

Caractérisation de l'écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible à membrane

Vincent Coeuriot

▶ **To cite this version:**

Vincent Coeuriot. Caractérisation de l'écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible à membrane. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0191 . tel-01750564

HAL Id: tel-01750564
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750564

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

UNIVERSITE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE: ENERGETIQUE, MECANIQUE ET MATERIAUX

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité: Mécanique et Energétique

par

Vincent COEURIOT

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique

Caractérisation de l'écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible à membrane

Soutenue publiquement le 11 Décembre 2013

Rapporteurs:

Dominique LEGENDRE	Professeur, IMFT, Université de Toulouse
Bruno AUVITY	Maitre de conférences, LTN, Université de Nantes

Examinateurs:

François LAPICQUE	Directeur de recherche, LRGP, CNRS - Nancy
Vincent AYEL	Maitre de conférences, PPrime, Université de Poitiers
Sophie DIDIERJEAN	Professeur, LEMTA, Université de Lorraine
Jérôme DILLET	Ingénieur de recherche, LEMTA, CNRS – Nancy

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) – UMR 7563

54500 Vandœuvre-lès-Nancy

Remerciements

Je tiens à remercier :

- Sophie Didierjean, ma directrice de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet, pour ses conseils avisés et pour son encadrement jusqu'au terme de cette thèse,

- Jérôme Dillet, mon codirecteur, pour son aide précieuse qui m'a permis de mener à bien mes expériences et cette thèse… même si la pression imposée lors des déjeuners atteignait des sommets,

- à l'équipe pile à combustible, tous toujours prêts à répondre à mes questions et à m'aider :

  - Olivier Lottin, pour sa disponibilité,

  - Gaél Marenzana, toujours de bonne humeur et plein d'idées,

  - Jean-Christophe Perrin, skieur de fond et coureur hors pair,

  - le sage Alain Chenu,

  - Fatiha, maman poule de l'équipe,

  - et Feina Xu pour m'avoir permis de manger avec les « grands »,

- à mes camarades de bureau, aussi dans l'équipe pile :

  - Sir Mathieu Klein, ah, cet artiste ! Quelle voix pour chantonner les génériques de série et autres, on va au ru ce soir ?

  - Prince Sofyane Abbou (c'est bien un « y » et non un « i », j'espère ne pas m'être trompé), pour sa bonne humeur en écoutant « Des Chiffres et des Lettres » et pour m'avoir accompagné durant ces moments de rédaction,

  - les anciennes (Libeth et Julia) pour la touche de féminité dans ce bureau de fille qui ne l'est désormais plus,

- aux deux anciens de l'équipe : Anthony et Adrien du bureau des « garçons » qui m'ont supporté pendant 2 ans voir plus,

- à Dung, le vietnamien qui m'a et va me faire découvrir sa culture,

- à Nico, joueur pro de LOker,

- à Caro pour son rire contagieux (à moins que cela ne vienne de moi) et sa gentillesse,

- aux techniciens (Franck et Eric) pour leur aide durant mon travail expérimental,

- à Christian Moyne pour sa sympathie,

- à Alexandre Labergue, qui me fera toujours rire avec ses expressions « Ho bordel, que je sois mortifié par Odin! »,

- à Yves Janot, second sage, enfin pas complètement vu les tentatives de vol de desserts,

- aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse,

- aux thermiciens Youssef et Christophe et à leurs discussions toujours acharnées,

- aux docteurs et futurs docteurs Nicolas, Clément et Bambdad (Bambidou),

- à tous les autres membres du laboratoire que j'ai pu côtoyer de prés ou de loin,

- à mes parents, qui m'ont permis d'arriver jusque la,

Et à tous ceux que j'ai oubliés.

AD

Table des matières

Introduction Générale **17**

Chapitre I: Piles à combustible et problématique de la gestion de l'eau dans les piles à combustible à membrane **19**

1. La filière hydrogène 19

1.1. Production d'hydrogène 20

1.2. Stockage, transport et distribution d'hydrogène 21

1.3. Utilisation de l'hydrogène 23

2. PEMFC au sein des PAC 24

2.1. Les différentes piles à combustible et leurs applications 24

2.2. Les composants d'une pile à combustible de type PEMFC et son principe de fonctionnement 26

2.3. Conclusion 32

3. L'eau dans une PEMFC 32

3.1. Nécessité d'avoir une membrane humidifiée 33

3.2. Production d'eau et transport dans l'Assemblage Membrane Electrode (AME) 34

3.3. Visualisation de l'eau dans les PEMFC 35

3.3.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire 35

3.3.2. Tomographie par rayons X 36

3.3.3. Imagerie neutronique 38

3.3.4. Observations directes 39

3.4. Impact de la présence d'eau liquide dans les canaux sur les performances de la pile 42

3.5. Conclusion 44

4. Contexte et objectif de thèse 44

Chapitre II: Simulation de l'écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires **47**

1. Dans une pile à combustible 47

2. Etudes de l'écoulement diphasique dans des canaux de pile à combustible 50

2.1. En pile à combustible 50

2.1.1. Mesure des pertes de charge 50

2.1.2. Mesure de la résistance ionique de la membrane 52

2.1.3. Mesure du courant et de la température 52

2.1.4. Utilisation de microcapteur 53

2.2. Simulations expérimentales ex situ des écoulements diphasiques dans des canaux de pile à combustible 54

2.3. Simulations numériques des écoulements diphasiques dans les canaux de piles à combustible 58

2.4. Conclusion 60

3. Expérience ex-situ mise en œuvre 61

3.1. Description de l'expérience 61

3.2. Lien entre l'expérience hors pile présentée et l'écoulement diphasique ayant lieu dans une pile à combustible en fonctionnement 63

4. Conclusion 63

Chapitre III: Etude expérimentale hors pile de l'écoulement diphasique dans les canaux de piles à combustible 65

1. Présentation de l'expérience 65

1.1. Le monocanal gravé 65

1.2. L'assemblage 66

1.3. Prises de pression et capteurs 67

1.4. Mesures de température 67

1.5. Régulation des températures 68

1.6. Gaz secs et gaz humides 69

1.7. Acquisition 69

1.8. L'observation de l'écoulement 69

2. Etude théorique des profils de température 71
2.1. Difficultés techniques et résolutions 71
2.2. Variations des températures au cours du temps 72
2.3. Variations de la température du gaz dans la zone d'entrée (avec une température de la paroi du canal constante, imposée par les plaques thermorégulatrices) 73
2.4. Variations des températures de la plaque en Dural et du gaz 76
2.4.1. Ecoulement d'air sec 77
2.4.2. Ecoulement d'air humide et d'eau 80
2.5. Variation du débit d'eau liquide dans le canal 84
3. Paramètres de fonctionnement 85
3.1. Surface active simulée 85
3.2. Densités de courant simulées 85
3.3. Coefficients de partage de l'eau simulés 87
4. Procédure expérimentale, résultats et traitement des données 88
4.1. Durées d'acquisition 88
4.2. Résultats bruts et mise en évidence des bouchages/débouchages à l'aide des pressions partielles et des observations directes 88
4.2.1. En air sec 88
4.2.2. En air humide 89
4.3. Caractérisation du signal par sa moyenne, son coefficient de pertes de charge diphasique, sa période et son écart type 93
4.3.1. Moyennes des pertes de charge en air sec et en écoulement diphasique 93
4.3.2. Coefficient de pertes de charge diphasique 94
4.3.3. Fluctuations des pertes de charge 95
4.3.4. Période des bouchages/débouchages 95
4.4. Variations locales et différents modes d'écoulement 97
5. Conclusion 99
Chapitre IV: Etude de l'influence de paramètres sur l'écoulement diphasique 101

1. Reproductibilité des expériences 101

2. Influence de la profondeur des canaux 105

Une série d'expériences a donc été réalisée avec un monocanal de différentes profondeurs : 0.4, 0.7 et 1 mm. La largeur de chaque canal est identique, égale à 1mm. Le matériau a été recouvert uniquement de Nickel pour disposer d'un angle de contact θS le plus homogène possible et peu altérable au cours des expériences. 105

2.1. Influence de la profondeur du canal sur les pertes de charge 105

2.2. Influence de la profondeur du canal sur le coefficient de pertes de charge diphasique 106

2.3. Influence de la profondeur du canal sur les écarts types 107

2.4. Influence de la profondeur sur la période 109

2.5. Conclusion 110

3. Influence de l'angle de contact 111

3.1. Mouillabilité et revêtements utilisés 111

3.1.1. Tension superficielle et angle de contact statique 111

3.1.2. Trois revêtements 112

3.2. Influence de l'angle de contact statique sur les pertes de charge et sur le coefficient de pertes de charge diphasique 114

3.3. Influence sur les écarts types 116

3.4. Influence sur la période 117

3.5. Conclusion 118

4. Influence du coefficient de partage de l'eau 119

4.1. Influence de la quantité d'eau sur les pertes de charge 119

4.2. Influence sur les écarts types 123

4.3. Influence sur la période 124

4.4. Conclusion 126

5. Influence de la présence de la GDL 127

5.1. Caractéristiques de la GDL et mise en place 127

5.2. Influence de la GDL sur les pertes de charge et sur le coefficient de pertes de charge diphasique 128

5.3. Influence sur les écarts types 131
5.4. Influence sur la période 132
5.5. Conclusion 133
6. Influence du nombre de canaux en parallèle avec et sans GDL 133
6.1. Influence du nombre de canaux sur le coefficient de pertes de charge diphasique . 133
6.2. Influence sur les écarts types 135
6.3. Influence sur la période 136
6.4. Conclusion 137
7. Conclusion 138
Chapitre V: Confrontation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques 141
1. Influence de la température sur les pertes de charge 141
1.1. Viscosité dynamique de l'air sec, de la vapeur d'eau et de l'air saturé en eau 142
1.1.1. Viscosité de l'air sec 142
1.1.2. Viscosité de la vapeur d'eau 143
1.1.3. Viscosité de l'air saturé en eau 144
1.2. Pertes de charge théoriques en écoulement monophasique dans un canal de section rectangulaire 146
1.3. Ajustement des dimensions du canal 147
1.4. Explication de la variation des pertes de charge en air sec avec l'abscisse 149
1.5. Synthèse 150
2. En écoulement stratifié 151
3. Modèle d'écoulement en gouttes 159
3.1. Bilan des forces 163
3.2. Variations des angles de contact 166
3.3. Expression de toutes les forces 169
3.4. Les résultats 173
3.5. Conclusion sur l'écoulement en gouttes 178

4. Conclusion 178

Conclusion et perspectives 181

Bibliographie 185

Table des illustrations 197

Figures 197

Tableaux 205

Nomenclature

Notations associées à l'alphabet romain :

Bo	Nombre de Bond	-
c	Capacité calorifique massique	J kg^{-1}·K^{-1}
Ca	Nombre capillaire	
D	Diamètre hydraulique	m
D_{base}	Diamètre à la base de la goutte	m
e	Epaisseur du canal	m
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
g	Accélération gravitationnelle	m s^{-2}
h	Hauteur de la goutte	m
h_i	Coefficient de convection avec le milieu i	W m^{-2} K^{-1}
HR	Humidité relative	%
I	Intensité	A
j	Densité de courant surfacique	A cm^{-2}
l	Largeur du canal	m
L	Longueur du canal	m
L_{cond}	Chaleur latente de consenation	J kg^{-1}
M	Masse molaire	g mol^{-1}
$\dot{m}$	Débit massique	kg s^{-1}
N	Débit molaire	mol s^{-1}
Nu	Nombre de Nusselt	-
p	Profondeur du canal	m

P	Pression totale	Pa
P_v	Pression de vapeur	Pa
P_v^{sat}	Pression de vapeur saturante	Pa
Q	Débit volumique	$m^3\ s^{-1}$
R	Rayon	m
R_e	Nombre de Reynolds	-
S	Stœchiométrie des gaz d'une pile en fonctionnement	-
Sa	Surface active	m²
$S\ passage$	Section de passage	m²
T	Température	K
T_0	Température d'une pile en fonctionnement	K
T_1	Température en entrée de canal	K
T_2	Température en milieu de canal	K
T_3	Température en sortie de canal	K
V	Vitesse des gaz	$m\ s^{-1}$
V_m	Volume molaire	$m^3\ mol^{-1}$
x	Abscisse du point considéré	m
y	Ordonnée du point considéré	m
z	Cote	m

Notations associées à l'alphabet grec

α	Coefficient de partage de l'eau	-
γ	Tension superficielle	$N\ m^{-1}$
Θ	Angle de contact	-

λ	Conductivité thermique	W m^{-1} K^{-1}
ρ	Masse volumique	kg m^{-3}
ΔP	Pertes de charge totales	Pa
ΔP_i	Pertes de charge locales sur le tronçon i du canal	Pa
ΔP^*	Coefficient de pertes de charge diphasique	-

Indices et exposants

A	Du coté aval de la goutte
air	Air
e	Entrée
g	Gaz
h	Humidificateur
l	Eau liquide
O_2	Dioxygène
p	Paroi
R	Du coté amont de la goutte
S	Statique
s	Sortie
sat	Saturante
sec	Air sec
vap	Vapeur

RESUME

L'objectif de cette étude est d'examiner les écoulements diphasiques liquide/gaz dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible afin de comprendre et de trouver des solutions au problème d'engorgement. L'influence de la section du canal et du matériau utilisé sur les pertes de charge (PDC) et sur la structure de l'écoulement d'eau liquide est plus particulièrement étudiée dans une expérience hors pile. Les mesures des PDC ont permis de mettre en évidence des séquences de bouchages et de débouchages, la fréquence de ces dernières augmentant avec le débit. Par ailleurs il est montré que le rapport des PDC diphasiques moyennées par les PDC en air sec décroit avec le débit et ceci indépendamment de la dimension du canal et qu'il est d'autant plus faible que le revêtement est hydrophile. Enfin différents régimes d'écoulements diphasiques (stratifié et de gouttes) ont pu être mis en évidence dans les différentes zones du canal et un modèle pour chacun d'eux a été établi, confirmant les résultats expérimentaux.

Mots-clés : transport eau, écoulement diphasique, condensation, pile à combustible.

ABSTRACT

This work focuses on the gas-liquid flows in the cathode plate, with the objective to observe their patterns, to understand their behavior, to estimate the pressure drops (PD) and eventually, to reduce clogging and its possible consequences in term of oxygen starvation downstream. A special emphasis is put on the effect of the channel section (typically between 0.5 and 1 mm^2) and on the surface properties of the flow field plate materials. The experiments are performed ex-situ. The PD is measured locally along the channel as well as globally between the inlet and outlet, which put forward the existence of clogging/unclogging sequences. The characteristic frequency of these sequences increases with the air flow rate. The results show that the ratio of PD in two-phase flow to PD in dry flow decreases with the air flow rate while it does not seem to depend on the channel size (within the tested range). Moreover this ratio is lower with hydrophilic coating. Finally two main flow patterns (slug and annular flow) have been observed depending on the distance from the inlet and they have been simulated.

Keywords : water transport, two-phase flow, condensation, fuel cell, PEMFC.

Introduction Générale

Les civilisations les plus puissantes ont toujours été celles qui ont réussi à maitriser les sources énergétiques de leur temps.

Le XIXème siècle a été le siècle du charbon et il a permis à l'Angleterre d'avoir une hégémonie sur les mers et d'être la première puissance économique mondiale. L'Allemagne, grâce à sa région houillère de la Ruhr, a connu une révolution industrielle d'ampleur et a eu la plus importante croissance économique européenne à la veille du XXème siècle, lui permettant même de rattraper l'Angleterre.

Le XXème siècle a, quant à lui, été le siècle du pétrole. Cet « or noir », ressource stratégique, a été à l'origine de nombreux conflits, alliances et crises mondiales et a permis le développement des sociétés de consommation. L'abondance énergétique aux Etats-Unis (premier producteur mondial de pétrole jusqu'au premier choc pétrolier de 1971) a ainsi contribué à les propulser au rang de première puissance mondiale.

Le XXIème siècle sera probablement le siècle des énergies renouvelables avec une transition énergétique et de société nécessaire afin de respecter l'environnement et de résoudre le problème de la raréfaction du pétrole. Parmi les énergies alternatives, il est possible de citer : le nucléaire, l'hydraulique, l'éolien, l'hydrogène, le solaire … Reste à savoir quels pays sauront gérer au mieux ce nouveau défi et quels en seront les acteurs principaux.

L'hydrogène pourrait être une des solutions à l'épuisement des réserves fossiles, à l'augmentation de la demande énergétique mondiale et à la nécessité de limiter les rejets de gaz à effet de serre. En effet, c'est un vecteur énergétique alternatif propre, facilement transportable et stockable. Il faut néanmoins le produire de façon non polluante, avec un bon rendement et de faibles couts économiques et énergétiques.

Afin de convertir l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène, des piles à combustibles ont été inventées dès 1839. Il en existe de différents types dont les plus connues sont les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à oxyde solide (SOFC). Toutes les piles sont basées sur le principe d'une réaction électrochimique entre deux réactifs produisant de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. Leur différence réside dans les types de réactifs et

d'électrolyte utilisés. Dans cette thèse, l'étude va se porter sur la PEMFC. Elle est constituée de deux plaques bipolaires dans lesquelles circulent l'hydrogène et l'oxygène, d'une membrane polymère conductrice de protons, de deux couches de diffusion des gaz et de deux électrodes. Elles commencent à être utilisées dans le domaine des transports et peuvent aussi servir de source d'énergie stationnaire et portable. Cependant deux obstacles majeurs freinent la commercialisation de tels systèmes ; il s'agit du coût de fabrication dû aux matériaux les composant et de leur durée de vie. Actuellement, les recherches sur les piles à combustible visent donc à diminuer leur coût tout en augmentant leur performance. A ces fins, de nombreuses études sont menées afin de mieux comprendre les phénomènes complexes de transport ayant lieu dans ces piles. Ils sont très diversifiés puisqu'ils touchent à la fois aux domaines de l'électrochimie, de la chimie, du transfert de chaleur et de masse et des matériaux.

La gestion de l'eau dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons est importante pour maintenir de bons rendements. En effet, d'un coté la teneur en eau de la membrane doit être suffisamment élevée afin qu'elle puisse remplir son rôle, à savoir permettre la migration des protons. D'un autre coté, les canaux ne doivent pas être bouchés par l'accumulation d'eau qui peut gêner l'approvisionnement des électrodes en réactifs.

L'objectif de cette thèse est donc d'améliorer la compréhension des écoulements diphasiques ayant lieu dans les canaux des plaques bipolaires et de trouver des solutions aux engorgements en eau qui réduisent les performances des piles à combustible. Dans ce but, l'influence sur ces écoulements de différents paramètres liés aux conditions de fonctionnement et aux types de canaux utilisés sera déterminée. Pour cela une expérience « hors pile » simulant l'écoulement ayant lieu dans un canal de pile a été inventée. . Le canal est instrumenté afin de relever les pertes de charge, les températures et d'observer l'écoulement. Des modèles sont ensuite développés afin de vérifier les tendances observées.

La littérature scientifique est abondante sur le thème des écoulements multiphasiques en général, et appliqués aux PEMFC en particulier. Le dispositif mis en œuvre présente la particularité de reproduire hors pile les spécificités des écoulements en pile.

Chapitre I: Piles à combustible et problématique de la gestion de l'eau dans les piles à combustible à membrane

1. La filière hydrogène

L'accroissement de la population, et donc de la demande énergétique, la nécessité de limiter les émissions de gaz à effet de serre ainsi que l'épuisement des réserves fossiles conduisent les états à augmenter leurs moyens de production de type « énergie renouvelable ». En effet, selon les Nations Unies, l'Agence Internationale pour l'Energie et le Conseil Mondial de l'Energie, pendant que la population mondiale devrait attendre les 9 milliards d'habitants d'ici 2050 (Figure I.1), la consommation d'énergie estimée doublera (Figure I.2) [3] [4] [39] [50]. Parallèlement, un épuisement des ressources est estimé d'ici 200 ans pour le charbon, 100 ans pour le gaz et 50 ans pour le pétrole [23].

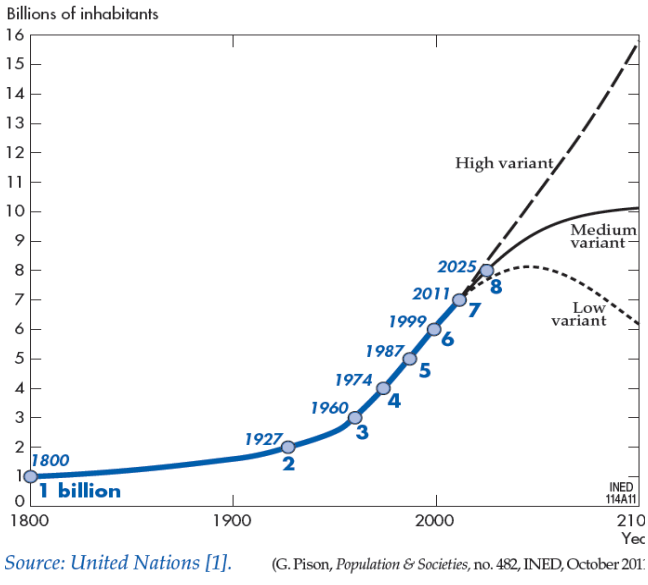


Figure I.1 : Evolution de la population mondiale et ses perspectives [3]

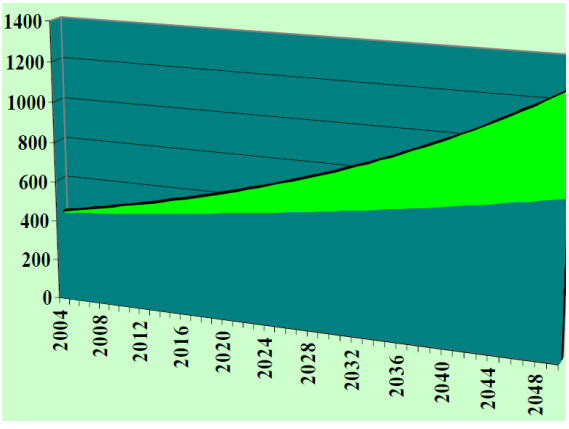


Figure I.2 : Perspectives de la consommation d'énergie mondiale (en quadrillion btu, soit 1.055 10^{18} J) [50]

Il est donc nécessaire de développer des énergies renouvelables. Néanmoins ces dernières sont la plupart du temps intermittentes et il faut pouvoir stocker les excédents de production.

L'hydrogène se pose donc comme un des vecteurs énergétiques alternatifs stockables, transportables et non polluants. Cependant il reste différents obstacles à son utilisation.

1.1. Production d'hydrogène

Pour pouvoir utiliser l'hydrogène, il faut dans un premier temps le produire car il n'est pas directement disponible à l'état naturel. En tous cas, c'est ce qui était admis par la communauté scientifique jusqu'en 2010. Mais cette année, des sources naturelles d'hydrogène ont été découvertes sur tous les continents par l'Institut Français du Pétrole et des Energies Nouvelles [1] [2] ; il reste à savoir si le captage de cet hydrogène sera possible et rentable.

L'hydrogène peut être produit à partir d'énergie fossile, nucléaire et renouvelable. Cependant, pour être écologiquement et économiquement viable, sa production doit répondre à 3 critères :

- le respect de l'environnement : un des grands avantages de l'hydrogène est d'être non polluant lorsqu'il est consommé ; il faut donc que sa production le soit aussi,
- le rendement énergétique : la production d'hydrogène ne doit pas nécessiter trop d'énergie,
- un coût maitrisé : sa production ne doit pas être trop onéreuse.

Il existe différentes méthodes pour produire de l'hydrogène ; la Figure I.3 en donne les principaux exemples.

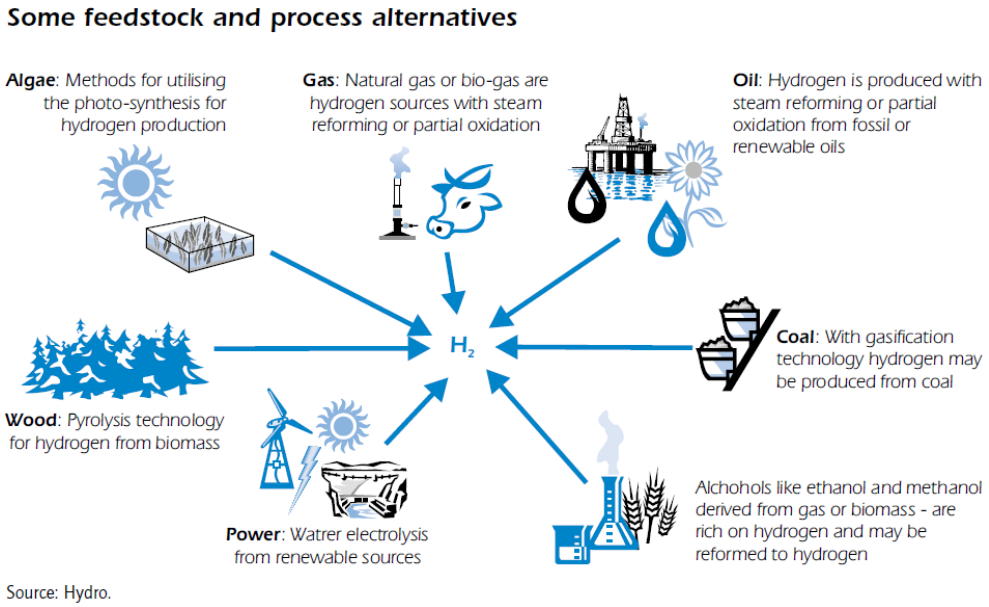


Figure I.3 : Les différents moyens de production de l'hydrogène [46]

De nos jours, le principal mode de production de l'hydrogène reste, à 95%, le reformage de combustibles fossiles. Or cette méthode a l'inconvénient de rejeter du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, responsable de l'effet de serre. Une solution alternative est l'utilisation de l'électrolyse de l'eau pour produire l'hydrogène (réaction électrochimique inverse de celle se produisant dans une pile à combustible). Cette solution repose sur l'utilisation d'électricité pour dissocier des molécules d'eau ; il faut donc que l'énergie électrique provienne d'une source propre (éoliennes, panneaux photovoltaïques, centrales hydrauliques...). Cependant, son cout reste, pour le moment, 3 à 4 fois supérieur à celui du reformage qui est de l'ordre de 1.5 € kg^{-1} d'hydrogène [103]. La combustion de la biomasse sèche ou humide est un autre moyen pour produire de l'hydrogène. En effet, dans son processus de décomposition, une réaction de gazéification a lieu et elle permet, après purification, d'obtenir du dihydrogène pur. Son intérêt est que le dioxyde de carbone dégagé lors de la réaction est compensé par celui qui a été absorbé lors de la photosynthèse durant la croissance des plantes utilisées. En plus des méthodes citées précédemment dans lesquelles le soleil intervient, ce dernier peut aussi être utilisé, de manière plus directe, pour produire de l'hydrogène par décomposition thermochimique à haute température [22].

L'hydrogène peut aussi être un rebut d'une activité de production. C'est par exemple le cas d'une entreprise du groupe Solvay installée en Belgique, qui valorise ce gaz « fatal » issu des procédés de production de peroxyde d'hydrogène en l'utilisant comme réactif pour les piles à combustible [113].

Dans la plupart de ces méthodes de production d'hydrogène, beaucoup de dioxyde de carbone est rejeté. Il faut donc capter ce CO_2 sinon l'utilisation d'hydrogène comme vecteur propre n'aurait pas de sens. Sur les sites de production stationnaire, des solutions ont été développées. Les différentes étapes sont le captage puis le transport et enfin le stockage du CO_2. Concernant son stockage, différentes formations géologiques sont proposées pour le piéger ; les principales sont : les aquifères profonds, les gisements de pétrole ou de gaz épuisés et des veines de charbon inexploitées. Cependant, la sureté et l'étanchéité de tels réservoirs de CO_2 restent à démontrer à long terme.

1.2. Stockage, transport et distribution d'hydrogène

Afin que l'hydrogène puisse réellement devenir un vecteur énergétique d'avenir, il faut, après l'avoir produit, le stocker ou le transporter. En effet, la plupart du temps, il est produit dans des unités centralisées et il doit être acheminé vers les lieux d'utilisation.

L'hydrogène, à la pression atmosphérique, a une masse volumique très faible, 0.08988 kg m^{-3} ; environ 10 000 fois inférieure à celle de l'eau liquide. Ceci constitue donc un handicap à son transport et à son stockage. Afin de pallier cette caractéristique, il existe deux possibilités visant à réduire son volume : soit augmenter sa pression jusqu' à 700 bars pour des réservoirs (Figure I.4) (au-delà, les risques d'éclatement sont trop importants), soit diminuer sa température jusqu'à -253°C, pour le liquéfier (Figure I.5). Ces deux méthodes ne sont donc pas simples à mettre en œuvre et elles entrainent un surcout énergétique important. Ainsi, d'autres méthodes sont en cours d'étude telles que le stockage d'hydrogène dans des hydrures métalliques [108]. Sous l'action de la pression et/ou de la température, les molécules d'hydrogène peuvent être adsorbées ou désorbées dans l'hydrure. La limite de cette utilisation réside dans le poids important d'un tel système. En effet, selon des travaux menés au CEA, en particulier par Botzung et al., pour stocker 1 kg d'hydrogène, soit environ la consommation d'une voiture ayant parcouru 100 km, il faut au minimum 50 kg d'hydrure [20] [21]. Durant les toutes dernières années, une société drômoise, McPhy, a réussi à atteindre un rendement de 7.6% en masse en utilisant des hydrures de magnésium.

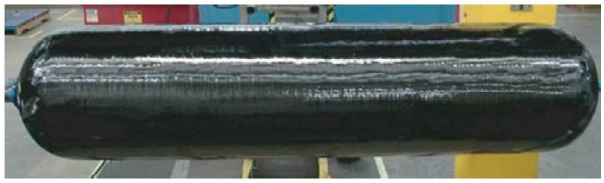


Figure I.4 : Réservoir de 129 L d'hydrogène à 700 bars commercialisé par Quantum Technologies [22]

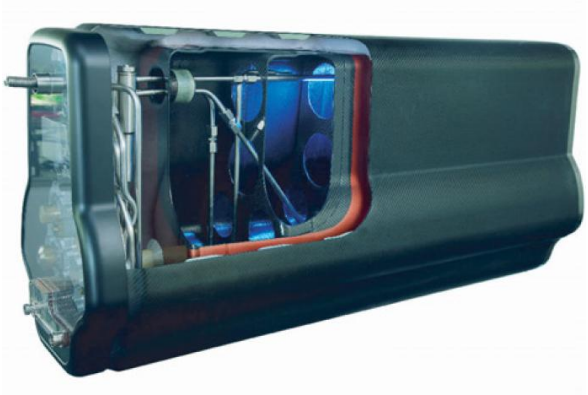


Figure I.5 : Réservoir d'hydrogène liquide composite de BMW [22]

Le moyen le plus utilisé pour transporter l'hydrogène est l'emploi de pipelines. Environ 1050 km sont exploités par Air Liquide en France, en Allemagne et au Benelux [78] [65] (Figure I.6).



Figure I.6 : Le plus grand réseau d'hydrogène par pipeline en Europe du nord, exploité par Air Liquide [78]

Concernant la distribution, jusqu'à présent il existe encore peu de stations services. Une quarantaine de stations pilotes existent dans le monde, en particulier en Allemagne, aux Etats Unis et au Japon.

1.3. Utilisation de l'hydrogène

Actuellement la consommation d'hydrogène s'élève à environ 57 millions de tonnes par an. Il est essentiellement utilisé comme matière de base pour la production d'ammoniac et de méthanol, et pour le raffinage des produits pétroliers.

L'hydrogène est un combustible qui peut être brulé directement dans un moteur, dont le rendement est 30% supérieur à celui de l'essence et dont la combustion ne produit que de l'eau. Mais c'est grâce à son association avec les piles à combustible que l'hydrogène pourrait révolutionner le monde de l'énergie avec des rendements de conversion proches de 50%. L'utilisation d'une pile à combustible dans une voiture augmente l'efficacité de 100 à 200%.

Les différentes applications des piles à combustible à hydrogène sont les suivantes :

- Stationnaires : le point le plus important dans ce domaine est la durée de vie et la fiabilité des piles. Les générateurs de secours ou générateurs autonomes d'électricité sont une des applications les plus développées. Par exemple, Axane, filiale d'Air Liquide, fabrique des piles pour alimenter des bornes GSM et d'autres sites isolés (une de leurs piles a déjà alimenté durant plus de 13000 heures un relais de téléphonie mobile isolé du réseau électrique [77]) ; elle s'est aussi placée sur le marché de l'alimentation sans interruption (hôpitaux, serveurs informatiques) [5]. Areva est un autre acteur français du développement expérimental et du

déploiement industriel de la technologie hydrogène. Il a par exemple construit la plateforme MYRTE en Corse qui est la plus grosse installation au monde de gestion d'énergie via l'hydrogène couplé à un champ photovoltaïque [40]. En cas de surproduction d'électricité de la part des panneaux photovoltaïques, des électrolyseurs utilisent ce surplus pour produire de l'hydrogène. Celui-ci est stocké en attendant d'être utilisé dans une pile à combustible quand la demande en électricité devient supérieure à celle de la production photovoltaïque.

- Transports : le défi principal dans ce secteur est d'être compétitif avec les autres sources d'énergie en termes de coût. En Allemagne, Daimler a déjà développé des bus à hydrogène depuis 2008 [6]. Du coté des citadines, c'est Hyundai qui semble être à l'avant-garde des voitures fonctionnant à l'hydrogène puisque d'ici 2015 un modèle de série sera commercialisé ; et les pays nordiques seront parmi les premiers à voir rouler de telles voitures sur leur territoire car ils seront certainement presque les seuls à avoir fait les aménagements nécessaires.

- Portables : la caractéristique des piles à usage portatif est que leur puissance requise est faible. De nombreuses technologies ont vu le jour durant les dernières années. Les constructeurs d'appareils électroniques se sont ainsi lancés dans la fabrication de piles à combustible miniatures.

Pour répondre à ces différentes attentes, plusieurs types de piles à combustible existent.

2. PEMFC au sein des PAC

2.1. Les différentes piles à combustible et leurs applications

C'est en 1839 que William R. Grove réalisa le premier modèle de pile à combustible. Mais c'est seulement en 1932 que Francis T. Bacon s'y intéressa de nouveau avec son travail sur les piles alcalines et relança ainsi les recherches sur ce convertisseur électrochimique. Ensuite de nombreuses technologies de piles à combustible ont vu le jour [100]. Elles se distinguent principalement par la nature de leur électrolyte, leur plage de température de fonctionnement et par leurs applications. Elles sont illustrées sur la Figure I.7.

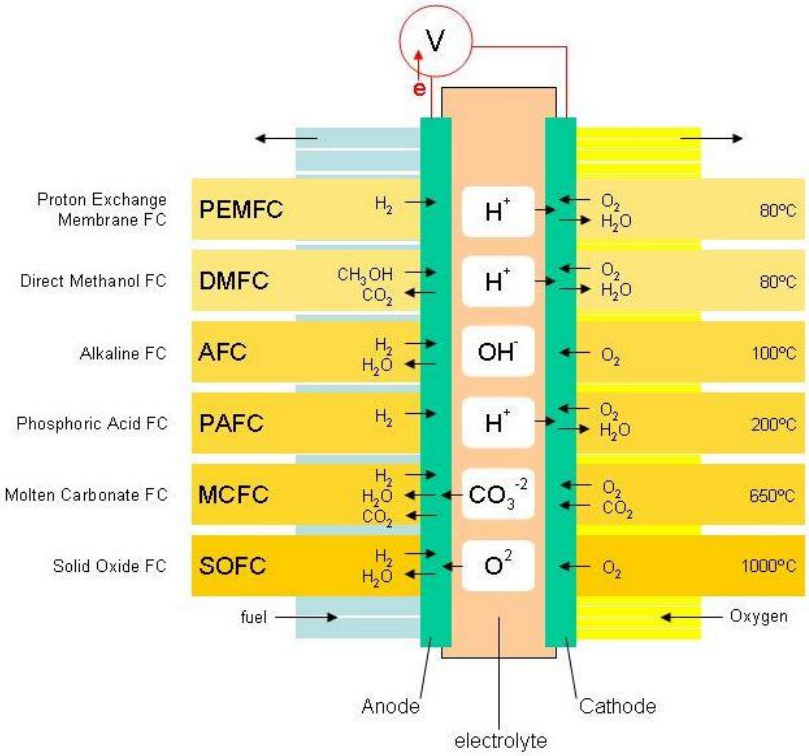


Figure I.7 : Schéma des différentes piles à combustible

Actuellement, les recherches se concentrent principalement sur les piles à membrane (PEMFC) et sur les piles à électrolyte solide (SOFC). En effet, ces deux systèmes ont beaucoup d'avantages, chacun pour un domaine d'application différent.

Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ont un démarrage rapide, une faible température de fonctionnement et donc une souplesse de fonctionnement ; d'où une commercialisation à venir dans le domaine des transports ou des sources d'énergie stationnaires et portables. Cependant, ces piles sont sujettes à des dégradations comme par exemple la contamination de leur membrane, principalement par des particules métalliques. Ces particules vont permettre la production de radicaux hydroperoxyles qui vont attaquer la membrane et ainsi perturber les flux d'eau et diminuer la conductivité protonique [97] [72] [29]. De plus, l'utilisation de platine comme catalyseur pour palier une réaction électrochimique ralentie du fait d'une température de fonctionnement faible augmente leur coût de fabrication.

Les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ont l'avantage d'être plus efficaces que les PEMFC ; en effet, leur rendement est de l'ordre de 60% [9] [114]. De plus, les SOFC utilisent directement le gaz naturel comme combustible, sans besoin de le réformer, et il est possible de faire de la cogénération grâce aux gaz d'échappement chauds. Cependant, leur température de fonctionnement élevée ainsi que leur démarrage plus lent, ne permettent pas leur utilisation dans le domaine du transport.

Les piles à combustible à membrane sont les plus étudiées du fait des avantages en termes de température et de fonctionnement évoqués.

2.2. Les composants d'une pile à combustible de type PEMFC et son principe de fonctionnement

Dans cette section, les différents composants d'un tel système vont être détaillés.

Une pile à combustible est un dispositif qui convertit l'énergie chimique de réactifs en énergie électrique par une réaction d'oxydoréduction. Au niveau de sa constitution, elle est symétrique comme il est possible de le voir sur le schéma de la Figure I.8 : d'un coté l'oxydation a lieu, à l'anode, de l'autre la réduction, à la cathode.

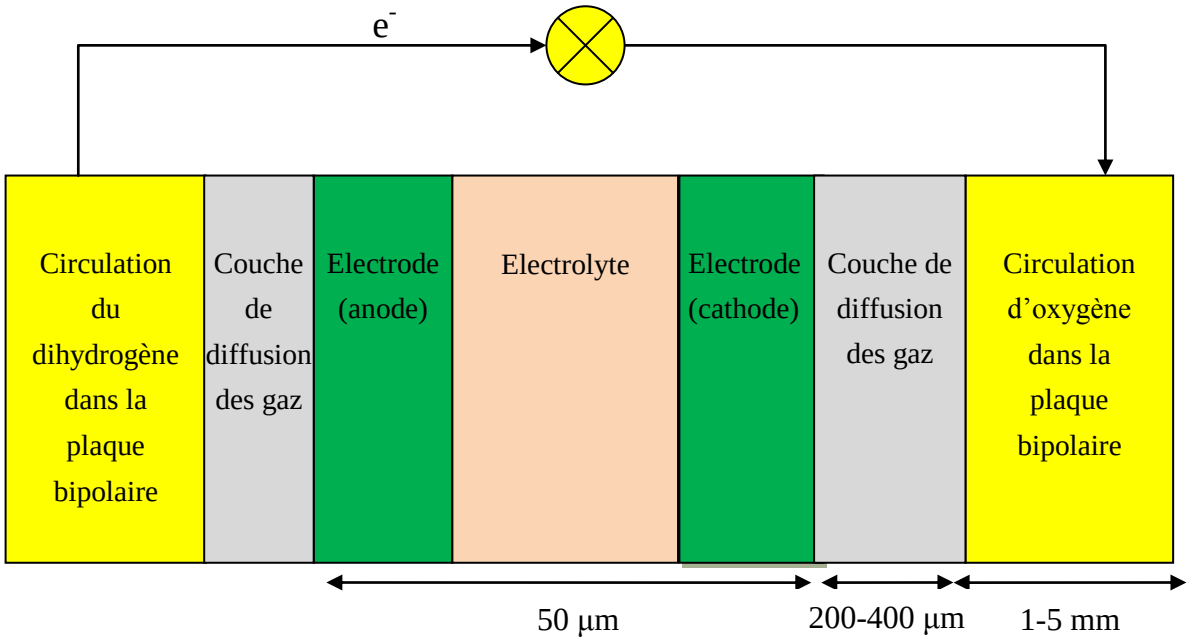


Figure I.8 : Schéma d'une pile à combustible

Elle se compose des éléments suivants :

- une plaque à l'anode dans laquelle circule le combustible, le dihydrogène ainsi qu'une partie de l'eau produite par la réaction,

- une plaque à la cathode pour distribuer le comburant qui est l'oxygène ainsi que pour évacuer la seconde partie de l'eau produite,

Ces deux plaques sont aussi utilisées comme collectrices de courant et doivent donc posséder une bonne conductivité électrique. Elles permettent aussi la compression des différentes

couches et le contrôle thermique de la pile [100]; en effet, l'échauffement du cœur de pile doit être limité afin d'éviter des lésions irréversibles. De plus, leur résistance aux corrosions doit être bonne et leur poids et encombrement doivent être limités.

- deux couches de diffusion (Gas Diffusion Layer : GDL) pour homogénéiser la répartition des gaz,

- deux électrodes, sièges des deux demi-réactions,

- un électrolyte solide sous forme de membrane, permettant le passage des protons, bloquant les électrons, imperméable aux gaz et ayant une bonne tenue mécanique.

L'assemblage membrane-électrodes sera noté AME par la suite.

A l'anode, le dihydrogène est oxydé et produit des ions H^+ et des électrons.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{1.1}$$

Les protons migrent dans la membrane en direction de la cathode, tandis que les électrons rejoignent les protons à la cathode en passant par un circuit extérieur, produisant ainsi un courant électrique. A la cathode se produit la seconde réaction électrochimique : la réduction des protons.

$$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \tag{1.2}$$

La réaction globale est donc (Figure I.9) :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Energie\ électrique + Chaleur \tag{1.3}$$

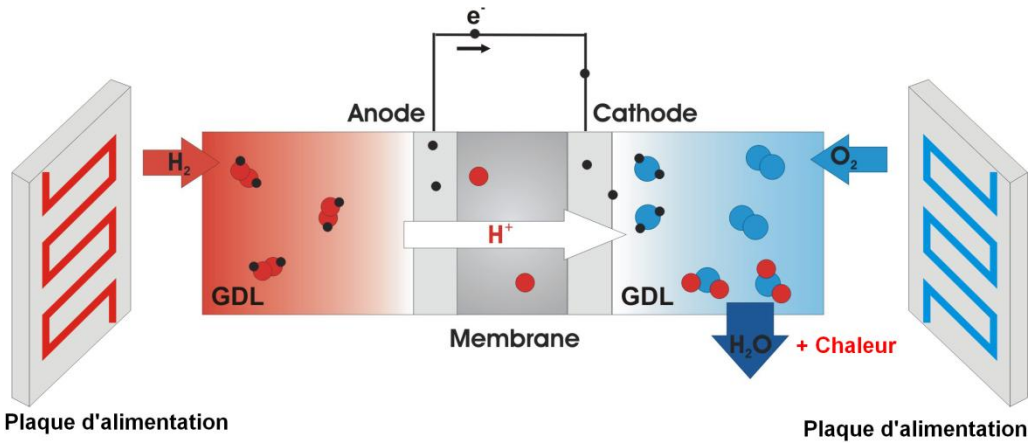


Figure I.9 : Schéma de principe d'une PEMFC [119]

Pour catalyser ces demi-réactions électrochimiques, du platine est utilisé aux électrodes. Il permet d'augmenter les cinétiques de réactions, relativement lentes aux faibles températures de fonctionnement de la pile. Cependant, du fait de son cout élevé, de nombreuses recherches sont menées pour le remplacer ou diminuer la quantité utilisée. Pour mieux utiliser le platine, ces nanoparticules sont supportées sur du carbone ou d'autres matériaux nanostructurés [85] [27]. Une autre méthode consiste à mélanger des molécules de platine avec d'autres constituants (tels que le cobalt, le fer, le nickel ou le cuivre) tout en permettant d'augmenter l'activité catalytique [129].

Il existe de nombreuses géométries de plaques bipolaires ; certaines favorisant de faible pertes de charge entre l'entrée et la sortie (canaux en parallèle de la Figure I.10), d'autres permettant une bonne évacuation de l'eau liquide (canaux en serpentin de la Figure I.11) et d'autres facilitant une répartition homogène des gaz et/ou un meilleur échange avec la GDL (type interdigité tel que sur la Figure I.14). Mais ces géométries peuvent avoir des inconvénients plus ou moins contraignants.

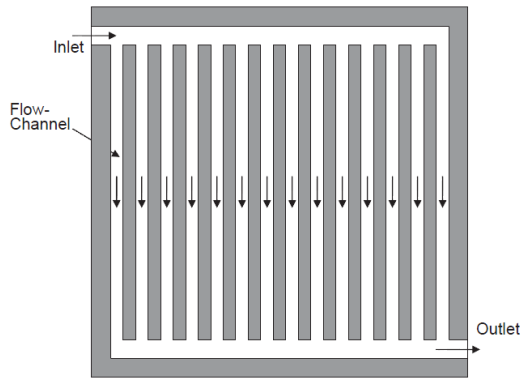


Figure I.10 : Canaux en parallèle [19]

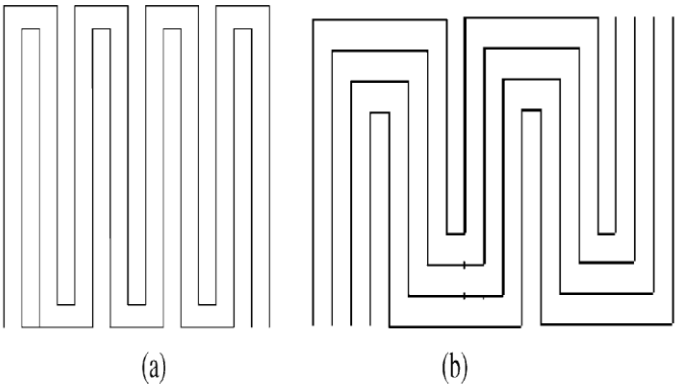


Figure I.11 : a) Canaux en serpentin ; b) Serpentin en parallèle [86]

Tout d'abord, Berning et al. ont étudié des canaux rectilignes en parallèle [19]. Ils ont montré que la concentration en oxygène sur la couche catalytique y est peu uniforme et peu importante. De plus, des problèmes d'engorgement en eau des canaux dans cette configuration sont fréquents. Barreras et al. [14] ont aussi montré qu'une telle géométrie facilite, de part les bouchages en eau de certains canaux, un approvisionnement non homogène de l'AME en gaz. Par exemple, la Figure I.12 représente les débits d'air dans les canaux en parallèle d'une plaque bipolaire avec une alimentation en air sec puis en air humide.

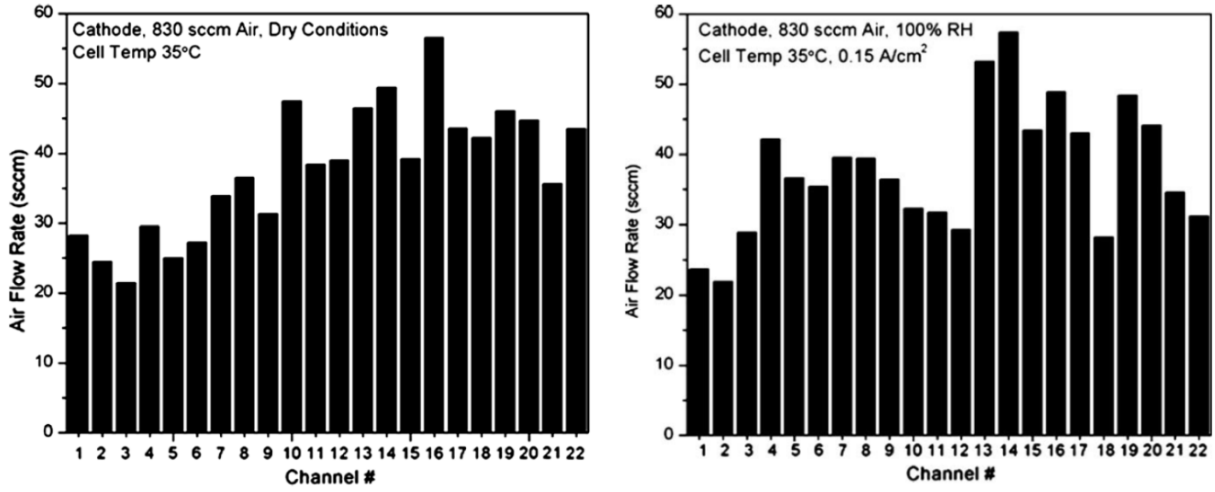


Figure I.12 : Débits d'air dans les différents canaux d'une plaque bipolaire de géométrie multicanaux dans une expérience in-situ en air sec (à gauche) et en air humide (à droite) à la cathode [67]

Ces graphiques permettent de voir les zones d'engorgement en eau en comparant les débits dans chaque canal en air sec et en air humide [67]. Il est ainsi possible de dire que le canal 18 est en partie rempli d'eau puisque, en air sec, le débit d'air dans ce canal est de 42 cm^3 min^{-1} alors qu'en air humide, il n'est que de 28 cm^3 min^{-1}. Cette zone est donc susceptible de ne pas fonctionner correctement.

Des simulations numériques aboutissent aux mêmes conclusions [87]. Il est possible de voir sur la Figure I.13 que l'écoulement diphasique, plus particulièrement la quantité d'eau, dans des canaux en parallèle n'est pas le même dans chaque canal et que certains peuvent se boucher [125].

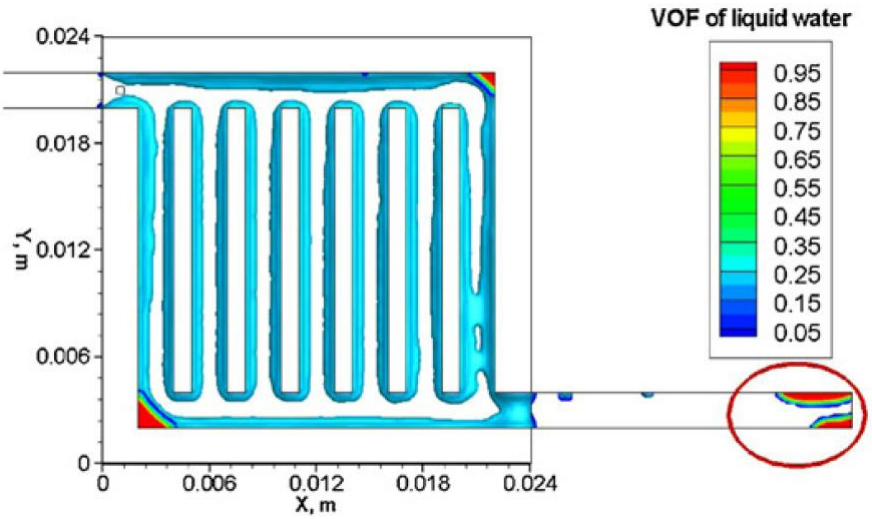


Figure I.13 : Simulation numérique de l'écoulement diphasique dans des canaux en parallèle d'une pile à combustible [125]

D'après Manso et al. [89], plus le nombre de canaux en parallèle est élevé, plus la perte de charge est faible mais moins bonnes sont la répartition des flux gazeux et l'évacuation de l'eau liquide.

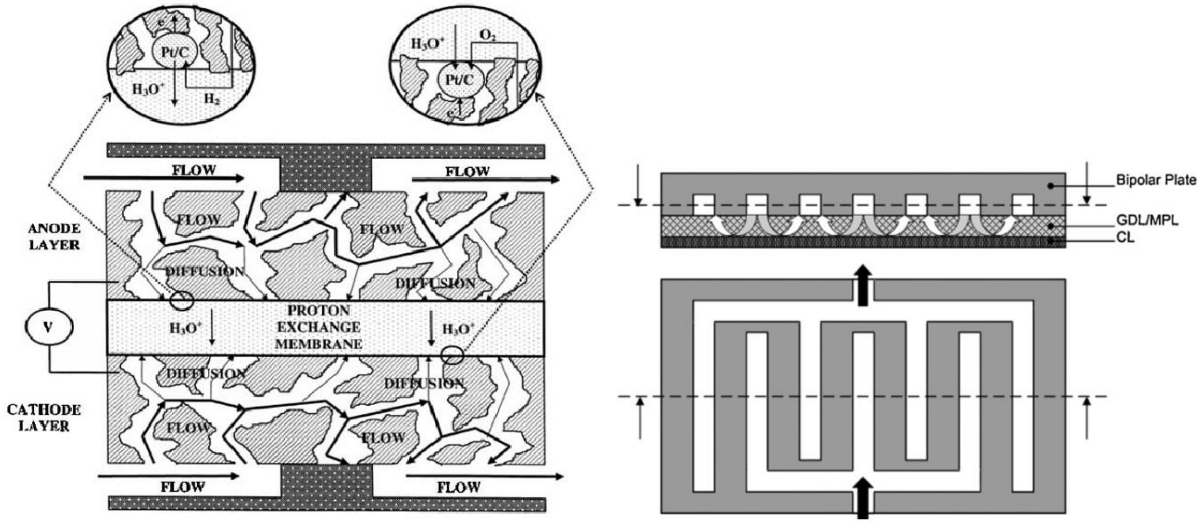


Figure I.14 : Géométrie des canaux interdigités et influence sur les échanges avec la GDL, à gauche [76] et à droite [19]

Contrairement aux canaux continus, comme il est possible de le voir sur la Figure I.14, la géométrie interdigitée accentue les effets convectifs normaux à la surface de l'électrode, forçant ainsi l'eau à sortir de la GDL et donc empêchant les phénomènes d'engorgement [76] [54]. Dans le cas de canaux en serpentin, Su et al. [116] ont montré, en visualisant les canaux et en étudiant l'impact sur les courbes de polarisation, que lorsqu'ils sont interdigités, l'évacuation de l'eau est meilleure. L'inconvénient majeur de cette géométrie est qu'elle implique des pertes de charge nettement supérieures aux autres géométries décrites et donc induit une consommation supérieure au niveau du compresseur pour l'alimentation en dioxygène ou en air [131] [58] [49] [130]. Ceci s'explique par le fait que les canaux ne sont pas continus et que les réactifs sont donc forcés de passer par la GDL.

A l'inverse, dans une géométrie monocanal, le chemin emprunté par le gaz est continu et l'écoulement se fait majoritairement dans la direction parallèle à la surface de l'électrode. C'est la diffusion moléculaire qui assure le passage des réactifs vers la couche catalytique. Ce processus présente les inconvénients d'être à la fois lent, mais aussi de rendre difficile l'évacuation de l'eau présente dans les pores de la GDL.

Il existe de nombreuses autres géométries de plaque, telles que celles avec des plots. Des plots, circulaires ou carrés la plupart du temps, sont disposés de façon uniforme sur une plaque. Cette géométrie présente les plus faibles pertes de charge du fait de la multitude de chemins possibles [81]. Cependant, des zones diphasiques stagnantes (en rouge sur la Figure

I.15) apparaissent car les réactifs passent par le chemin de plus faible résistance (en bleu). Dans ces zones stagnantes, la réaction chimique n'a donc plus lieu.

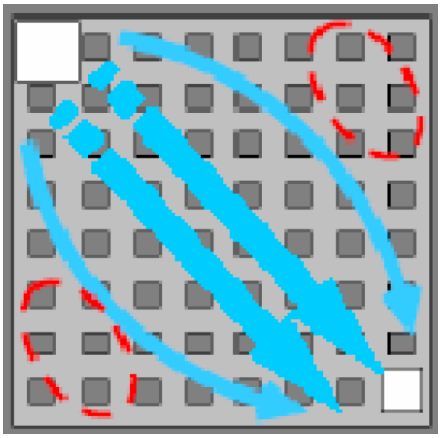


Figure I.15 : Zones stagnantes (en rouge) et chemins préférentiels (en bleu) des gaz dans une géométrie à plots [137]

Un optimum se situerait donc entre la géométrie parallèle et celle en serpentin. C'est pour cette raison que l'architecture la plus utilisée est celle des canaux parallèles en serpentin.

L'influence de la section des canaux (carré, rectangulaire, triangulaire, etc.) a aussi été étudiée par différents chercheurs. Zhu et al. [138] ont ainsi étudié numériquement le temps de décrochage et la taille de détachement d'une goutte d'eau pour différentes géométries de sections. Dans un canal de section triangulaire (a), les gouttes décrochent très rapidement, ensuite, c'est la géométrie trapézoïdale (b) qui remplit le mieux ce rôle puis la section rectangulaire avec une surface inférieure incurvée (c), puis la géométrie rectangulaire (d). La géométrie trapézoïdale inversée (e) est la moins appropriée (Figure I.16).

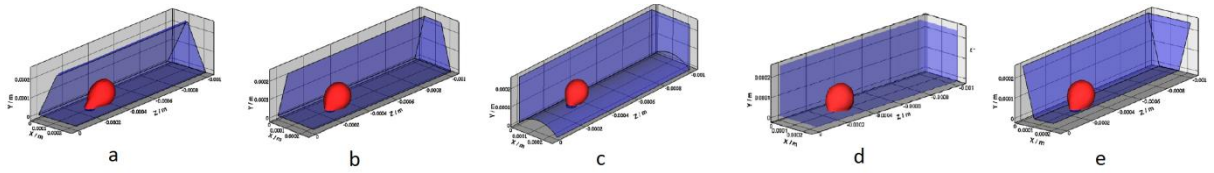


Figure I.16 : Section des canaux dans l'ordre de facilité de décrochage des gouttes [138]

Ahmed et al. [7] ont étudié 3 formes : une section rectangulaire, une trapézoïdale et une en forme de parallélogramme. Pour assurer un même débit dans chaque cas, les dimensions sont choisies de telle sorte que la section de passage soit la même. La tension aux bornes des piles construites avec chaque géométrie est présentée sur la Figure I.17. Afin d'accentuer les différences entre chaque géométrie, l'expérience a été réalisée à intensité très élevée (2.4 A cm^{-2}).

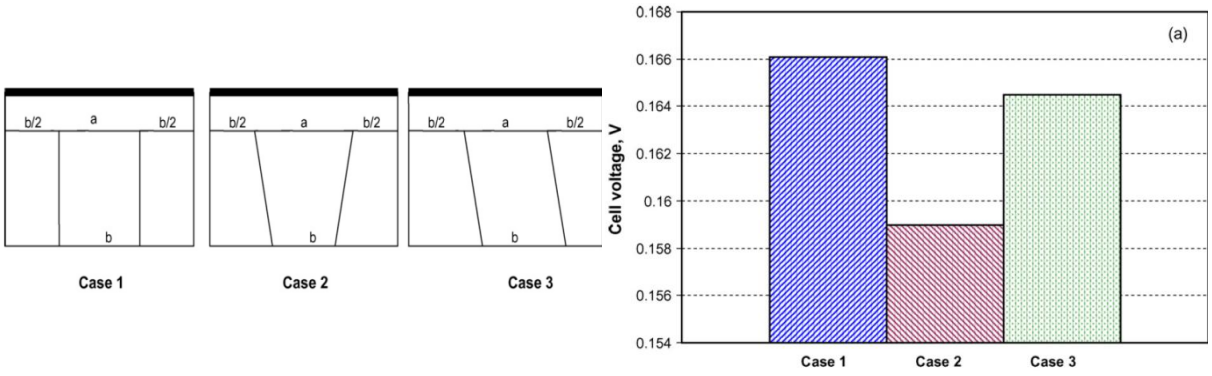


Figure I.17 : Différentes configurations géométriques des sections de canal (à gauche) et tensions de cellules associées pour une intensité de 2.4 A cm^{-2}(à droite) [7]

La section rectangulaire est celle qui fournit les meilleures performances. De plus, la géométrie rectangulaire est la plus facile à usiner par fraisage (dans l'optique des plaques métalliques, des profils légèrement trapézoïdaux sont plus fréquemment obtenus par emboutissage).

Par la suite, l'étude va se porter sur des piles à combustible de type PEMFC avec des sections de canaux rectangulaires et avec différentes architectures.

2.3. Conclusion

Parmi toutes les piles à combustible existantes, nous étudierons les PEMFC car elles sont et vont être utilisées dans des applications de la vie courante du fait de leur souplesse et de leur faible température de fonctionnement. Ce type de pile possède une membrane, des électrodes et des GDL placées entre deux plaques bipolaires. Dans cette étude nous travaillerons plus particulièrement sur ces plaques dans lesquelles sont gravés des canaux d'acheminement des réactifs et d'évacuation de l'eau. Il en existe de différentes géométries, chacune avec leurs avantages et leurs inconvénients. Tandis que les mutlicanaux en parallèle offrent de faibles pertes de charge, les canaux en serpentin facilitent l'évacuation de l'eau liquide.

3. L'eau dans une PEMFC

Les performances électriques et la durée de vie des PEMFC dépendent fortement de la quantité d'eau liquide ou vapeur présente dans les différents éléments qui les composent. L'objectif de cette partie est de présenter le rôle et l'influence de l'eau dans les différents éléments composant le cœur d'une pile à membrane ainsi que les moyens d'investigation expérimentale mis en œuvre pour la détecter.

3.1. Nécessité d'avoir une membrane humidifiée

La membrane doit à la fois être bonne conductrice de proton, empêcher les électrons de passer et être imperméable aux gaz. De plus, elle doit avoir une bonne stabilité chimique pour que ses propriétés ne se détériorent pas dans le temps. Actuellement les membranes les plus utilisées dans les PEMFC sont des polymères perfluorosulfonées de type Nafion®. En effet, bien humidifiées, elles répondent au cahier des charge défini ci-dessus. Ce polymère a été développé dans les années 1970 et il est formé d'un squelette fluoro-carboné et de groupements acides sulfoniques comme le montre la Figure I.18. Les sites sulfonés électronégatifs permettent le transport des protons hydratés dans la membrane.

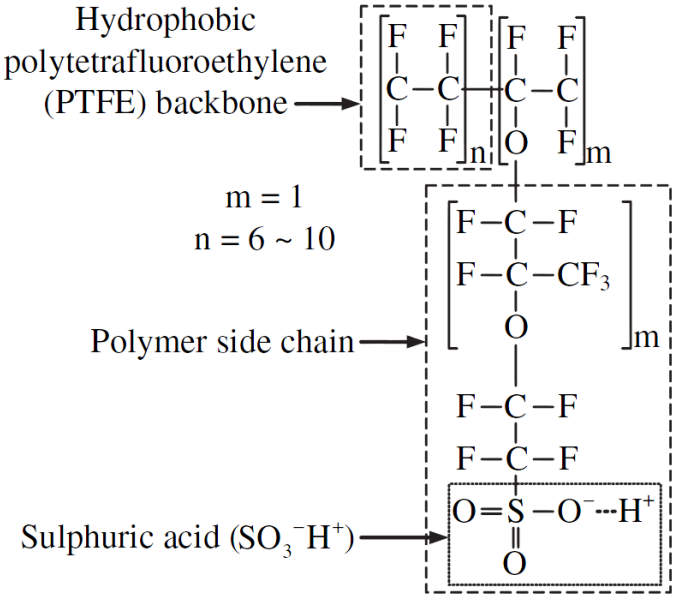


Figure I.18 : Structure chimique du Nafion® [63]

De nombreux chercheurs ont montré que plus la membrane est hydratée plus sa conductivité protonique est importante donc meilleur est le rendement de la pile [88] [8] [44] [99].

La température de fonctionnement d'une PEMFC est d'environ 80°C. Plus cette température augmente, plus il est difficile de maintenir une humidité suffisante à son bon fonctionnement. En effet si la membrane se déshydrate, sa conductivité protonique diminue et elle peut même s'endommager [41].

Inversement, une quantité trop importante d'eau peut noyer les électrodes et inhiber les réactions en empêchant les réactifs d'arriver sur les sites catalytiques.

3.2. Production d'eau et transport dans l'Assemblage Membrane Electrode (AME)

L'eau est produite à la cathode par la réaction de réduction de l'oxygène. Si l'air en entrée de plaque bipolaire est sec, il va avoir tendance à assécher la membrane. Pour éviter cela, l'air en entrée de pile est humidifié. L'eau présente dans la pile à combustible provient donc à la fois de la réaction d'oxydoréduction et de l'humidification initiale des réactifs.

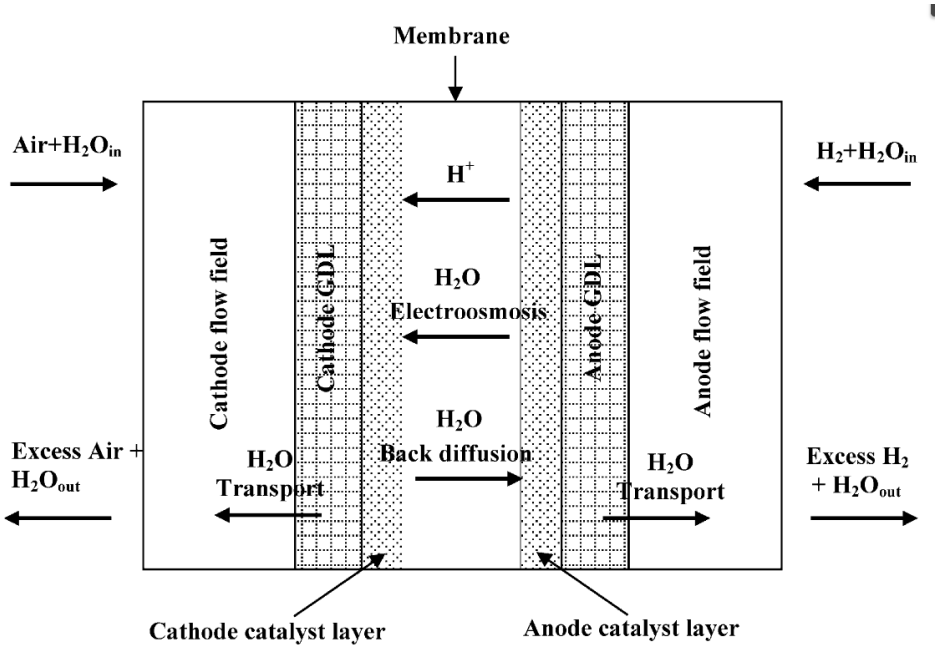


Figure I.19 : Représentation schématique des modes de transport de l'eau dans une PEMFC [75]

Sur la Figure I.19 de l'air humidifié est introduit dans la plaque bipolaire coté cathode et de l'hydrogène humidifié coté anode. Une partie de cette vapeur d'eau atteint la membrane par diffusion moléculaire à travers la GDL [33] et l'humidifie. A. Thomas [119] a montré que l'eau reste sous forme vapeur dans la GDL. Dans la membrane, deux phénomènes opposés induisent une circulation de l'eau liquide : l'électro-osmose et la diffusion. Ce premier phénomène correspond à l'entrainement des molécules d'eau liquide par les protons qui traversent la membrane. Le coefficient de transport électro-osmotique ξ représente le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton traversant la membrane de l'anode vers la cathode. Quant à la diffusion, elle est due à une différence de concentration en eau de part et d'autre de la membrane. Elle diffuse principalement de la cathode vers l'anode et est généralement plus importante que l'électro-osmose [75].

3.3. Visualisation de l'eau dans les PEMFC

Il a été montré que de l'eau liquide et de la vapeur circulent dans tous les constituants de la pile à combustible. L'eau, issue à la fois de la réaction d'oxydoréduction aux électrodes et des gaz humidifiés, est transportée et évacuée dans les mini-canaux des plaques bipolaires. Afin de visualiser la présence d'eau liquide dans les électrodes, dans les GDL et dans les canaux, différentes méthodes non intrusives ont été développées [15]. Des données essentielles permettant une meilleure connaissance de la répartition et de l'impact de l'eau sur les piles à combustible sont ainsi obtenues.

3.3.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui exploite les propriétés des spins nucléaires de certains noyaux atomiques dans un champ magnétique. La récupération des informations des propriétés magnétiques des noyaux peut s'effectuer en phase solide, liquide ou gazeuse. Une des techniques employées met en jeu les interactions quadripolaires des noyaux, tels que le deutérium et permet de sonder la structure de l'échantillon. Une autre technique, la RMN par écho de spin à gradient de champ pulsé permet d'observer les propriétés dynamiques d'un solvant contenu dans une matrice solide, par exemple la diffusion de l'eau dans la membrane Nafion®. Cette méthode permet donc de détecter la présence d'eau dans cette partie d'une pile à combustible en fonctionnement mais la pile ne doit comporter aucun élément métallique. De plus, les résolutions spatiale et temporelle restent limitées [124].

Bedet et al. [16] [17] ont ainsi pu observer la présence d'eau dans une pile à combustible en fonctionnement par RMN (Figure I.20 et Figure I.21)

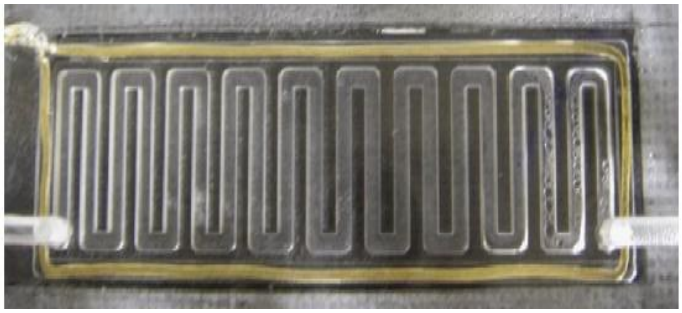


Figure I.20 : Photographie de la pile à combustible réalisée par les chercheurs et visualisation de l'eau liquide en sortie de canal [16]

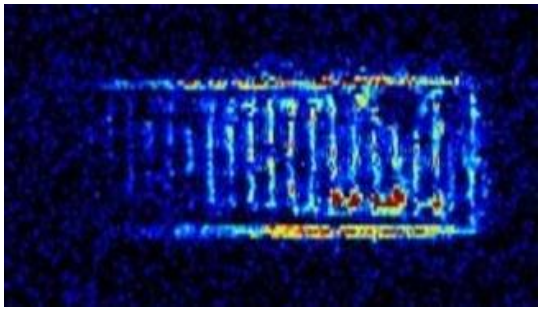


Figure I.21 : Observation par RMN de la teneur en eau dans une pile à combustible en fonctionnement [16]

Puisque la technique RMN utilise des champs magnétiques importants, les matériaux ferromagnétiques ne peuvent pas être utilisés car ils lui font écran. La pile a donc été réalisée en poly-méthyle-méthacrylate (PMMA), ce qui permet en plus de pouvoir vérifier la présence

d'eau par observation visuelle (Figure I.20). Un fil d'or collecteur du courant a été placé sur le pourtour de la cellule. L'accumulation d'eau dans les canaux est visible au bout de 10 min de fonctionnement de la pile sur la Figure I.21. Une augmentation de la quantité d'eau (correspondant aux zones rouges) est observée à proximité de la sortie de la cathode (partie droite de la photographie). Ceci est du à l'augmentation de la teneur en eau le long du canal.

Cette technique est néanmoins très difficile à mettre en œuvre. Elle nécessite des équipements couteux et ne peut-être réalisée que sur de petites cellules atypiques.

3.3.2. Tomographie par rayons X

Une autre méthode permettant de visualiser l'eau dans une pile en fonctionnement est la tomographie par rayons X. A la différence de la RMN, la présence de matériaux ferromagnétiques et de carbone n'est pas un problème et sa résolution spatiale est nettement meilleure.

Cette méthode consiste à effectuer une analyse multidirectionnelle de l'interaction de rayons X avec la matière. La transmission de rayons X par un échantillon est mesurée dans un plan défini par la source et par le réseau de détecteurs. Ensuite les données sont recueillies sous de multiples orientations. Pour finir, une reconstruction mathématique de l'image numérique de la variation de densité locale de l'objet est réalisée en 2D ou 3D. Cette tomographie permet donc d'accéder au cœur de la matière et d'y mesurer les différences d'absorptions radiologiques et les variations de composition.

La radiographie par rayon X a été utilisée pour la première fois par le groupe ZSW et BESSY [45] dans le but d'étudier l'eau dans les GDL. Ensuite, l'utilisation de tomographie par rayons X a permis d'obtenir de meilleurs résultats. Sinha et al. [112] ont ainsi pu reconstruire une vue 3D de la GDL en coupe et de l'eau présente dans celle-ci. Sur la Figure I.22, les zones blanches correspondent à la présence d'eau.

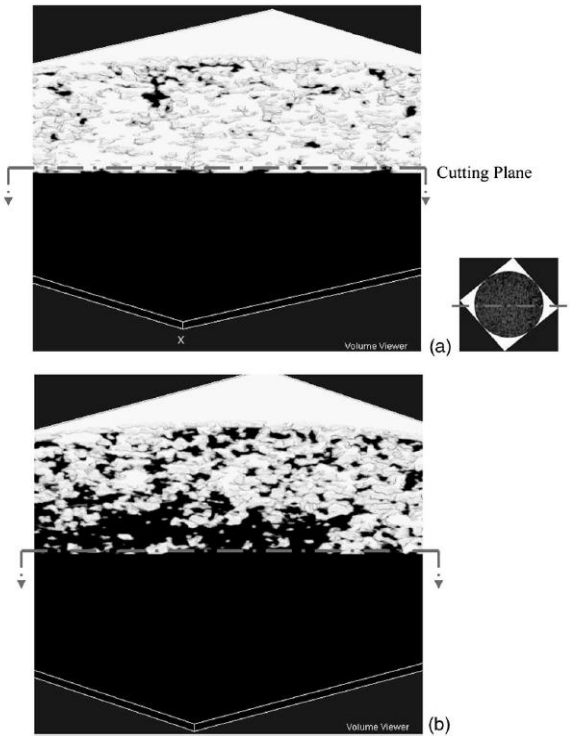


Figure I.22 : Vue en coupe diagonale de la distribution d'eau dans l'épaisseur d'une GDL ; a) après saturation en eau, b) après 2 min de purge [112]

Cette technique a été améliorée, notamment par Eller et al. [93]. L'utilisation d'un synchrotron et le perfectionnement du traitement des données leur a permis d'avoir une meilleure résolution spatiale et un meilleur contraste entre le carbone et l'eau dans les pores de la GDL. Les progrès réalisés sont visibles sur la Figure I.23.

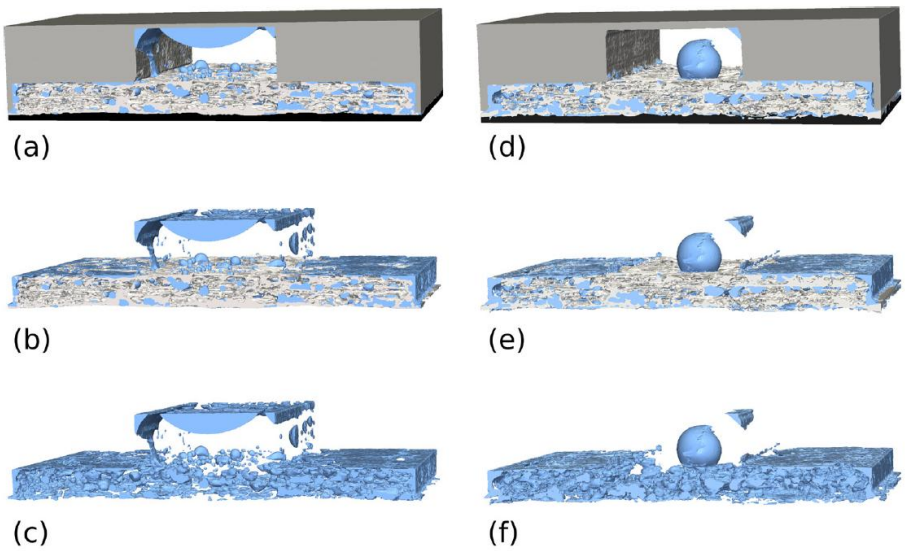


Figure I.23 : Répartition de l'eau dans une GDL et dans un canal de plaque bipolaire par mesures tomographiques ; a) et d) : canal, GDL, membrane et eau liquide, b) et e) : GDL et eau liquide, c) et f) : eau liquide, à gauche : 0.5 A/cm² et $T_{fonctionnement}$=40°C, à droite : : 0.45 A/cm² et $T_{fonctionnement}$=30°C [93]

Les zones préférentielles de condensation de l'eau sont les abords des dents de la plaque bipolaire, à cause d'une température inférieure, ainsi que les surfaces de contact avec la couche catalytique.

Le frein principal au développement de cette méthode est la nécessité de disposer ou d'avoir accès à une source de rayons X, de type ligne ou synchrotron. De plus, il n'est pas évident d'effectuer de telles expériences car il faut disposer de cellules spécialement conçues pour faire ce type d'observation, tous les matériaux n'étant pas totalement transparents aux rayons X.

3.3.3. Imagerie neutronique

L'imagerie neutronique consiste en la génération d'images sur un détecteur par irradiation par des neutrons d'un objet (Figure I.24).

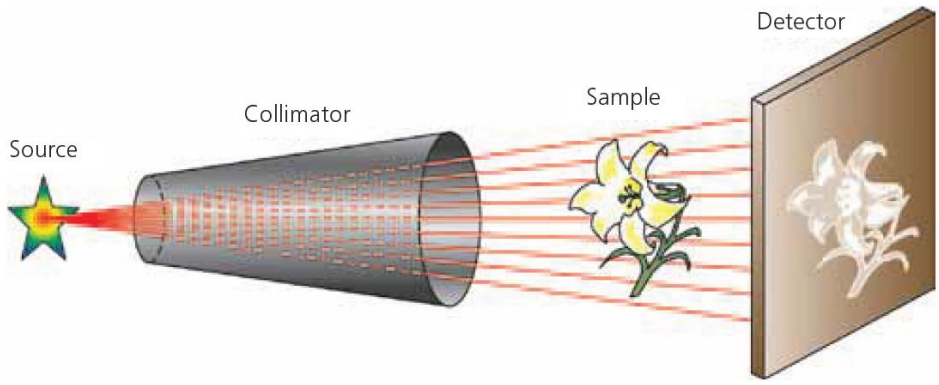


Figure I.24 : Principe d'imagerie neutronique [62]

Le détecteur situé derrière l'échantillon fournit une représentation en deux dimensions du rayonnement qui est plus ou moins affaibli par l'échantillon. Ainsi, des informations sur les propriétés et les structures de l'échantillon peuvent être obtenues sans le détruire. Comme dans le cas de la tomographie à rayons X, si l'échantillon tourne pas à pas dans le champ de rayonnement, une représentation tridimensionnelle peut être obtenue après traitement numérique.

Sur la Figure I.25, la présence d'eau dans des canaux parallèles en serpentin est visible grâce à l'imagerie neutronique [122].

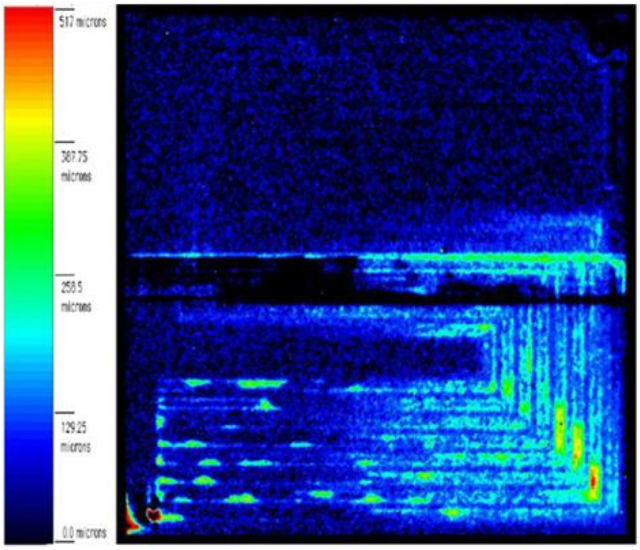


Figure I.25 : Image neutronique des canaux d’une pile à combustible [122]

Les couleurs chaudes marquent une quantité plus importante d’eau. Ainsi, Turhan et al. en ont conclu que l’eau a tendance à s’accumuler dans les angles droits des canaux, les « coudes ».

Cette technique permet donc de visualiser l’eau dans une pile en fonctionnement. Cependant, ses résolutions spatiales et temporelles sont nettement moins bonnes que tous les autres procédés [111].

3.3.4. Observations directes

La technique d’ « observation directe » regroupe toutes les observations de l’eau dans une pile à travers des matériaux transparents la constituant sans l’utilisation de sources externes de rayonnement. Il y a donc une difficulté à disposer soit d’une plaque transparente et conductrice de l’électricité soit d’une collecte de courant originale (exemple de collecte sur des dents [73]). En plus de la visualisation de l’eau, la connaissance des champs de vitesse des gaz, en particulier dans les canaux des plaques, peut fournir des informations sur les zones d’engorgement en eau.

L’observation directe avec une caméra s’avère donner des images difficilement exploitables par manque de contraste, la présence d’eau est en effet peu visible ; des techniques ont donc été utilisées telle que la vélocimétrie laser qui permet d’avoir un meilleur rendu. La vélocimétrie par image de particules (PIV) est apparue il y a bientôt 30 ans et depuis elle est très utilisée en mécanique des fluides [25]. C’est une technique assez simple qui permet de déterminer le champ de vitesse d’un fluide.

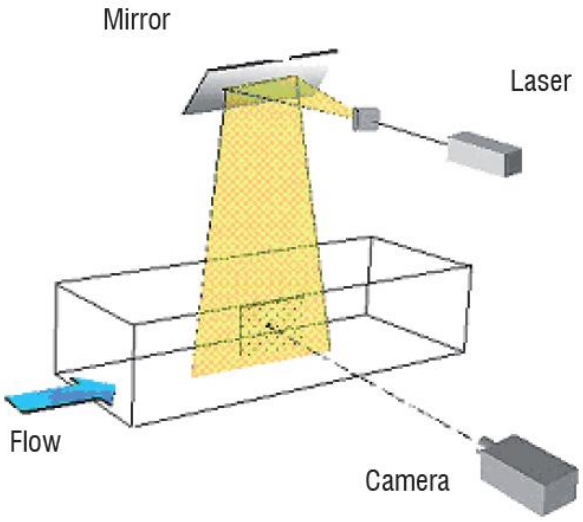


Figure I.26 : Schéma de principe de la technique PIV [25]

Le fluide, dont la vitesse doit être mesurée, est ensemencé par des particules. Ces dernières doivent être suffisamment petites et légères pour se déplacer avec le fluide. Dans le cas de l'eau, des billes de verre creuses ou de la poudre d'aluminium sont utilisées. Ainsi, lorsque le fluide est illuminé par un laser, ces particules vont diffuser la lumière qui va elle même être récupérée par un capteur, la plupart du temps une caméra CCD. Cette opération est réitérée plusieurs fois sur une durée très courte. Ensuite les images successives sont traitées et il est possible de reconstituer le déplacement des particules. Des cartes de vitesse instantanée donnant ses deux composantes dans le plan éclairé par le laser sont finalement obtenues.

Yoon et al. [21] ont ainsi utilisé cette technique pour voir l'impact de la géométrie de canaux de plaques bipolaires sur le champ de vitesse des gaz. Ils ont réalisé de telles mesures sur un canal avec un angle de 180° et la Figure I.27 permet de voir qu'il existe des zones de recirculations et des zones où l'air ne circule pas. Dans une pile en fonctionnement, cela pourrait mener à de l'engorgement en eau d'une partie du canal et à une accumulation d'eau dans la GDL ce qui réduirait les performances de la pile.

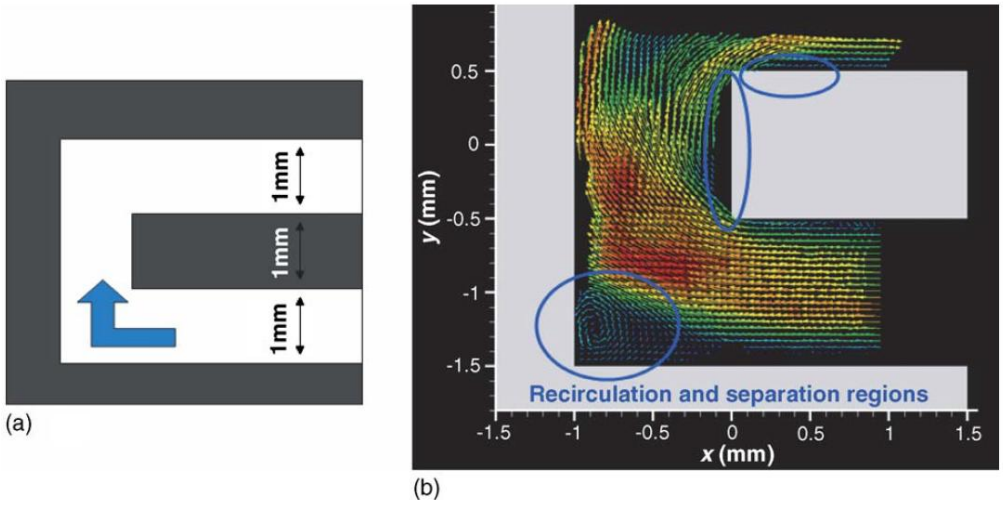


Figure I.27 : a) Géométrie d'un canal avec angle à 180° ; b) Mesure de la vitesse obtenue par PIV [132]

La technique PIV a aussi été utilisée par Duxenneuner et al. [92] pour étudier la formation d'une gouttelette dans un micro canal. Ils ont ainsi pu déterminer différentes phases, de la création d'une goutte à l'extrémité d'un capillaire à son détachement par l'écoulement environnant (Figure I.28). Dans un premier temps la goutte d'eau grossit dans toutes les directions puis elle s'étire et un rétrécissement se crée au niveau de l'extrémité du capillaire. Enfin le lien entre ce dernier et la goutte cède et elle est ainsi emportée par l'écoulement.

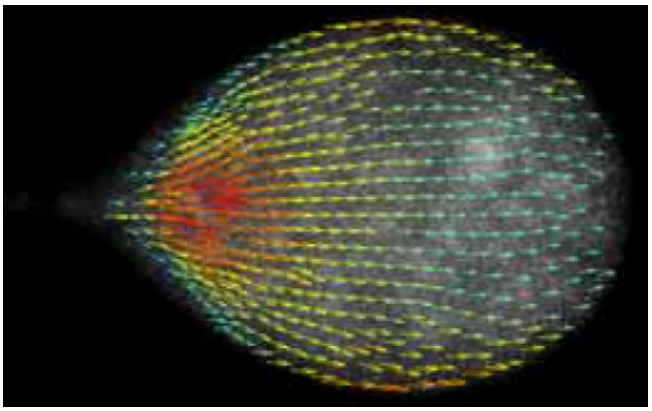


Figure I.28 : Champ de vitesse dans une goutte à l'extrémité d'un capillaire obtenu par fluorescence

Hecht et al. [31] ont aussi pu mettre en évidence l'écoulement des gaz dans la GDL et dans les canaux d'une pile à combustible en réalisant une expérience hors pile. Des multicanaux en serpentin surmontés d'une plaque en silice sont utilisés (Figure I.29). Cette dernière est légèrement espacée des canaux pour simuler la présence d'une GDL.



Figure I.29 : Photographie des canaux de la plaque bipolaire recouverts d'une plaque en silice [31]

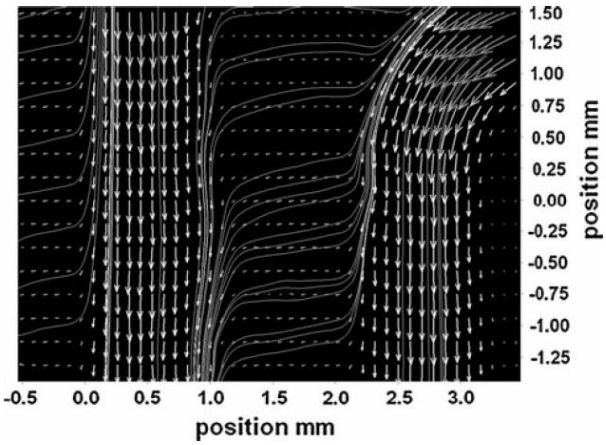


Figure I.30 : Champ de vitesse obtenu par PIV dans 2 canaux en parallèle [31]

Hechet et al. ont ainsi observé qu'une partie du gaz s'écoule perpendiculairement aux canaux dans la GDL (Figure I.30).

3.4. Impact de la présence d'eau liquide dans les canaux sur les performances de la pile

L'évacuation de l'eau produite dans les canaux des plaques bipolaires est un axe important d'amélioration du fonctionnement des piles PEMFC. Dillet et al. du LEMTA [42] ont montré que lorsque les canaux sont bouchés, les performances de la pile s'en ressentent énormément. Pour cela, ils ont utilisé une cellule transparente monocanal à cathode segmentée pour observer les écoulements liquides dans les plaques bipolaires tout en mesurant les densités de courant locales.

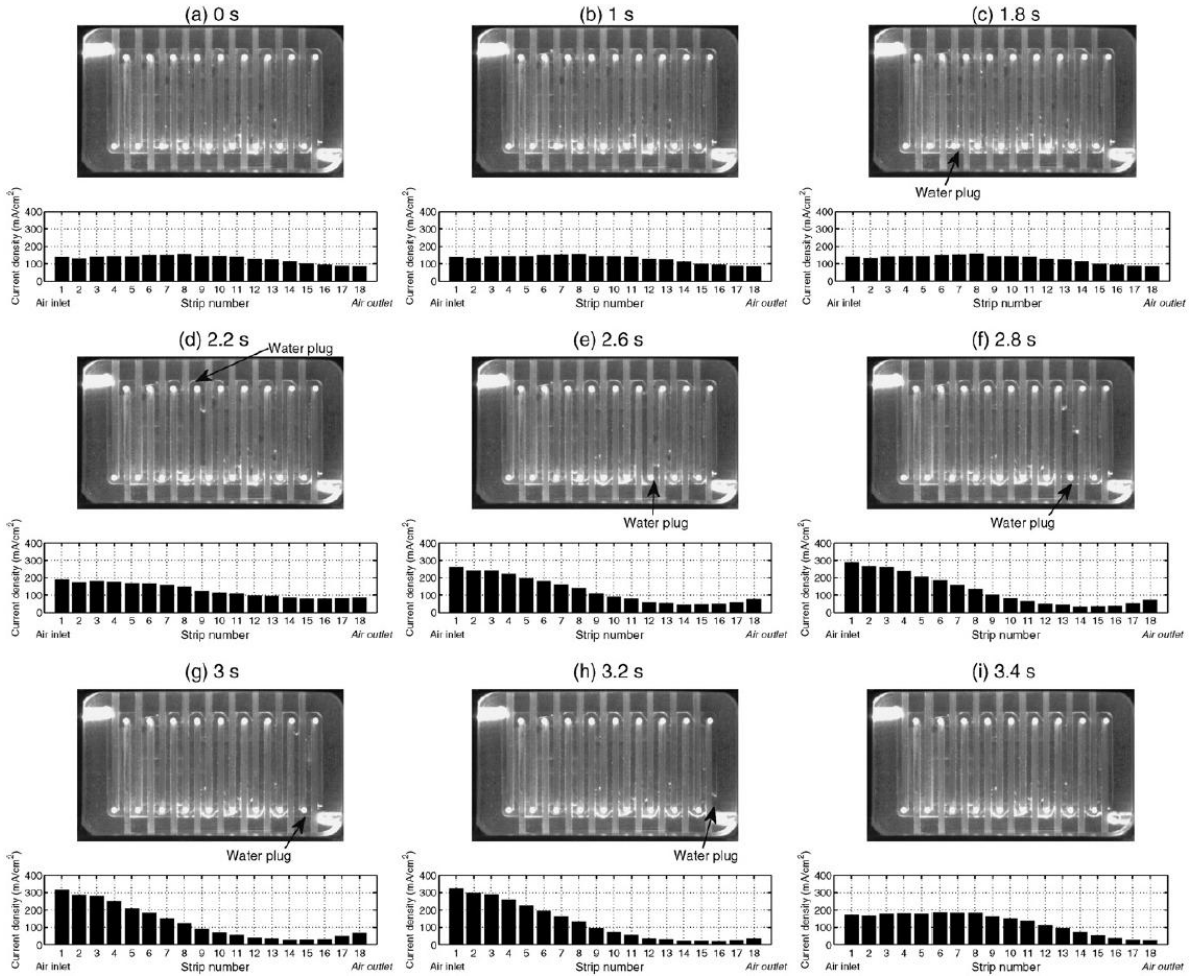


Figure I.31 : Impact de l'engorgement en eau des canaux sur les performances de la pile [42]

La Figure I.31 présente l'effet au cours du temps d'un bouchage du canal par de l'eau. Les histogrammes donnent les densités de courant locales. Sans bouchage, sur les premières photographies (a, b, c), la distribution de courant est quasiment uniforme. Plus le temps avance, plus le canal se bouche et plus il est visible que les densités de courant diminuent en aval du bouchon. A partir de l'image (e), le bouchon empêche l'alimentation en gaz actif des zones situées en aval qui ne produisent alors plus de courant. L'intensité totale étant imposée, le courant surfacique augmente en amont du bouchon et la tension de la pile diminue. De nombreux autres articles ont mis en évidence ce phénomène [43] [75].

Il est donc important de limiter l'engorgement des plaques bipolaires sous peine de voir les performances de la pile diminuer transitoirement (bouchages) ou durablement (dégradations et vieillissement).

En plus de l'engorgement des canaux, la couche de diffusion peut, elle aussi, être noyée, ce qui réduit fortement la diffusion de l'oxygène vers la membrane.

3.5. Conclusion

Cette partie a permis de mettre en évidence les difficultés quant à la gestion de l'eau dans une pile à combustible. En effet, elle est présente sous forme liquide et sous forme vapeur dans tous les éléments d'une pile. Certains, comme la membrane, nécessitent une bonne humidification ; tandis que d'autres, comme les canaux et les couches de diffusion des gaz remplissent moins bien leur fonction en présence d'eau liquide. Il est donc nécessaire de déterminer les zones engorgées d'une pile.

L'étude bibliographique des méthodes non intrusives de visualisation de la présence d'eau liquide dans les piles à combustible a permis de voir la quantité importante de procédés qui peuvent être mis en œuvre. Cependant, la plupart de ces techniques sont complexes, couteuses ou nécessitent un synchrotron ou des lignes de radiation. Nous avons donc choisi dans cette thèse de considérer la technique d'observation directe à l'aide d'une caméra dans une expérimentation hors pile simulant la production et la condensation de l'eau dans des canaux millimétriques.

4. Contexte et objectif de thèse

Dans les piles à combustibles PEMFC fonctionnant à basse température, l'eau est un paramètre clé de leur rendement et de leur durée de vie.

Elle provient à la fois de la réaction électrochimique et de l'humidification des gaz. L'eau est présente sous forme liquide et/ou gazeuse dans tous les éléments de pile. Or il a été vu que la présence en surabondance d'eau amoindrit les performances des piles à combustible à membrane. Le but de cette étude sera donc de contribuer à trouver des solutions à ces problèmes d'engorgements en eau.

Cette thèse a pour objet l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux de piles à combustible. L'accent sera mis sur l'observation de l'impact de différents facteurs sur un écoulement hors pile. Ces facteurs toucheront à la fois à la géométrie, à l'architecture et aux revêtements des canaux mais aussi aux conditions de fonctionnement.

Dans un premier temps, une expérience hors pile va être proposée afin de simuler l'écoulement diphasique ayant lieu dans les canaux des piles. Le principe et la conception de l'expérience ainsi que son mode opératoire seront présentés. Le canal étudié sera instrumenté

afin de relever ses pertes de charge, ses températures et d'observer l'écoulement le parcourant.

Une analyse des résultats en fonction de différents paramètres influençant ce phénomène sera ensuite effectuée. Ces paramètres seront liés aux conditions de fonctionnement et aux types de canaux utilisés. Pour cela des outils seront développés afin de réaliser ces comparaisons.

Enfin des modèles correspondant à différents modes d'écoulement seront développés afin de valider une partie des résultats expérimentaux.

Chapitre II: Simulation de l'écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence et de visualiser l'écoulement diphasique d'eau liquide et de réactifs gazeux dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible. Ce chapitre a pour objet la description de l'étude expérimentale hors pile imaginée au LEMTA afin de simuler cet écoulement.

Il convient tout d'abord d'étudier l'évolution des débits de gaz et d'eau liquide le long d'un canal de pile à combustible en fonctionnement.

1. Dans une pile à combustible

Une pile à combustible en fonctionnement est généralement alimentée par de l'air humide, avec une humidité relative comprise entre 50 et 100%.

Au cours de son parcours dans le canal, l'air va s'enrichir en vapeur d'eau produite par la réaction électrochimique et s'appauvrir en oxygène. La pression de vapeur augmente et si elle atteint la pression de saturation, de l'eau liquide apparait. En même temps, le débit d'air diminue à cause de la consommation d'oxygène.

A la cathode, la réaction suivante a lieu :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O \tag{2.1}$$

● L'eau produite par la réaction électrochimique n'est pas totalement évacuée à la cathode. Une fraction α, nommée coefficient de partage de l'eau, sort de la pile par l'anode [34]. Ainsi, la quantité d'eau issue de la réaction électrochimique qui est évacuée dans le canal coté cathode, exprimée sous forme de débit molaire est, en mol s^{-1} :

$$N_{H_2O}^{réaction} = (1-\alpha)\,\frac{I}{2F} \tag{2.2}$$

Avec :

- I,. l'intensité du courant produite par la cellule $I = j * S_a$,
- S_a la surface active en cm²,
- j la densité de courant en A cm^{-2},
- α est le coefficient de partage de l'eau ; il représente le rapport entre la quantité d'eau récupérée à la sortie de la pile côté anode, sur la quantité totale produite.

Avec une teneur en O_2 égale à 20% environ dans l'air ambiant, le débit d'air sec en entrée de pile pour une stœchiométrie S_{air} est :

$$N_{sec}^{e} = \frac{1}{0.2}\frac{I}{4F}S_{air} \tag{2.3}$$

Avec un débit de dioxygène égal à :

$$N_{O_2} = \frac{I}{4F} \tag{2.4}$$

Avec F la constante de Faraday égale à 96 485,3 $C \cdot mol^{-1}$.

La stœchiométrie en air est généralement comprise entre 2 et 3.5.

La quantité totale d'eau produite par la réaction électrochimique et évacuée à la cathode peut être donnée en fonction du débit d'air sec en entrée de pile en mol s^{-1} par :

$$N_{H_2O}^{réaction} = N_{sec}^{e}\ \frac{1-\alpha}{2{,}5\ S_{air}} \tag{2.5}$$

● Si de l'air saturé en eau est introduit comme réactif dans la pile, il y a donc un débit de vapeur à l'entrée qui est donné par la relation ci-dessous :

$$N_{vap}^{e} = N_{sec}^{e}\frac{P_{sat}(T_0)}{P - P_{sat}(T_0)} \tag{2.6}$$

Avec :

- P la pression totale, égale à 1 bar (fonctionnement de la pile à la pression atmosphérique),
- T_0 la température de fonctionnement de la pile,
- $P_{sat}(T_0)$ la pression de vapeur saturante qui dépend uniquement de la température de la pile. Elle peut être calculée à l'aide de la formule de Rankine (1849) valable sur l'intervalle de température [5-140°C]:

$$P_{sat}\ (T) =\ P \exp\ (13{,}667 - \frac{5096}{T}) \tag{2.7}$$

Le débit d'air varie le long du canal à cause de la consommation d'oxygène, celui-ci sera fonction de la coordonnée spatiale associée, x. La longueur totale du canal est égale à L.

En faisant les hypothèses que la température T_0, la pression P, le coefficient de partage α et l'intensité I sont uniformes, la variation du débit d'air sec N_{sec} est linéaire :

$$N_{sec}(x) = N_{sec}^{e} - \frac{I}{4F}\frac{x}{L} \tag{2.8}$$

Le débit de vapeur d'eau à la position x est donc :

$$N_{vap}(x) = N_{sec}(x)\frac{P_{sat}(T_0)}{P - P_{sat}(T_0)} \tag{2.9}$$

Et le débit total d'air humide est :

$$N(x) = N_{sec}(x)\frac{P}{P - P_{sat}(T_0)} \tag{2.10}$$

● Le débit d'eau liquide à une abscisse x est donc la somme de l'eau condensée dans le canal issue à la fois de :

- essentiellement de l'eau produite par la réaction d'oxydoréduction et évacuée à la cathode,
- mais aussi de la diminution du débit d'air avec la consommation d'oxygène.

$$N_{liq}(x) = \left(N_{vap}^{e} - N_{vap}(x)\right) + N_{H_2O}^{réaction} \tag{2.11}$$

Soit :

$$N_{liq}(x) = \left(\frac{I}{4F}\frac{P_{sat}(T_0)}{P - P_{sat}(T_0)} + (1-\alpha)\frac{I}{2F}\right)\frac{x}{L} \tag{2.12}$$

En sortie de canal ($x = L$), la quantité totale d'eau liquide est :

$$N_{liq}^{s} = \left(\frac{I}{4F}\frac{P_{sat}(T_0)}{P - P_{sat}(T_0)} + (1-\alpha)\frac{I}{2F}\right) \tag{2.13}$$

Au final, en combinant les équations (2.3) et (2.13), le débit d'eau liquide à la sortie du canal peut être exprimé en fonction du débit d'air en entrée N_{air}^{e} :

$$N_{liq}^{s} = \frac{N_{sec}^{e}}{S_{air}} 0.21 \left(\frac{P_{sat}(T_0)}{P - P_{sat}(T_0)} + 2(1-\alpha)\right) \tag{2.14}$$

En supposant les conditions de fonctionnement données ($T_0, \alpha, S_{air}\ fixés$), le débit d'eau liquide en sortie de canal dépend donc uniquement du débit d'air en entrée.

La pression des gaz en sortie de la pile sera considérée égale à la pression atmosphérique.

Le long du canal d'alimentation en air d'une pile à combustible, l'humidité relative augmente progressivement du fait de la production d'eau et de la consommation d'oxygène. Lorsque la pression de vapeur atteint la pression de vapeur saturante, de l'eau liquide apparait et s'écoule dans le canal avec le gaz saturé. La quantité d'eau liquide continue à augmenter jusqu'à la sortie du canal. Il a été montré que les débits d'eau liquide et de gaz correspondant à un fonctionnement uniforme d'une pile à combustible sont linéairement dépendants.

2. Etudes de l'écoulement diphasique dans des canaux de pile à combustible

Différentes études de l'écoulement diphasique dans des canaux de piles à combustible ont déjà été réalisées. Il convient de distinguer deux directions de recherche : il y a les études menées dans des piles à combustible en fonctionnement (in-situ) et celles menées sur des canaux hors pile (ex-situ).

2.1. En pile à combustible

Des piles à combustible avec des plaques bipolaires transparentes ont été instrumentées par des groupes de recherche afin de voir l'influence de plusieurs paramètres tels que la température de la cellule, la densité de courant, les pertes de charge etc. sur ses performances électriques.

2.1.1. Mesure des pertes de charge

Liu et al. [80] ont ainsi pu montrer qu'il était possible d'utiliser la mesure de la perte de charge entrée-sortie afin de détecter des engorgements en eau des canaux. En effet, lorsque de l'eau liquide apparait, les pertes de charge augmentent. Sur la Figure II.1, il est visible que les canaux de la cathode sont nettement plus remplis d'eau que ceux de l'anode.

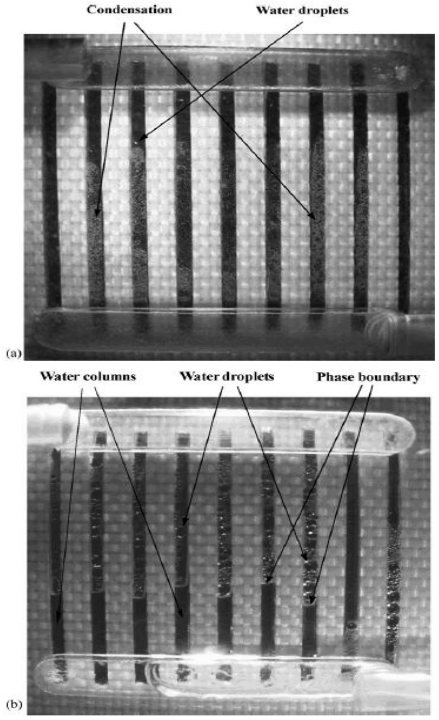


Figure II.1 : Visualisation de l'eau liquide dans les canaux de l'anode (a) et de la cathode (b) à 35°C [80].

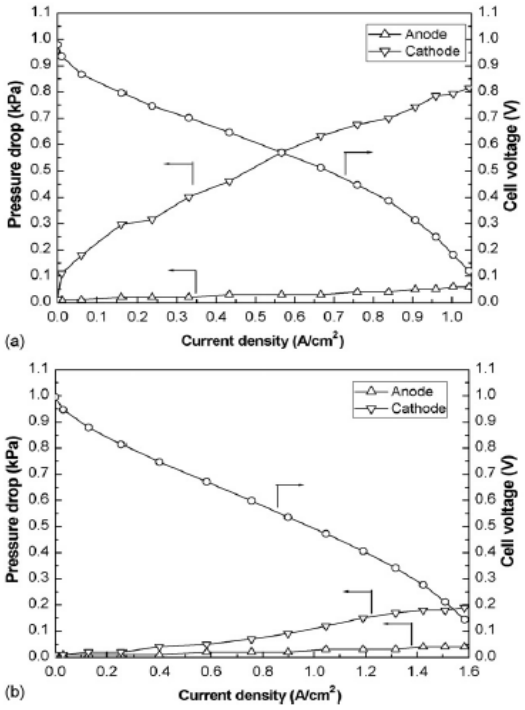


Figure II.2 : Courbes de polarisation et pertes de charge pour une pile fonctionnant à 35°C (a) et à 75°C (b) [80].

Ils ont montré que les pertes de charge augmentent avec l'augmentation de la densité de courant, de part l'augmentation des débits de gaz d'alimentation, et qu'elles diminuent quand la température de fonctionnement est plus élevée (Figure II.2).

Dillet et al. [42] ont aussi mesuré les pertes de charge ainsi que la tension d'une pile tout en observant les canaux à l'aide d'une caméra afin de relier ces différents éléments et de pouvoir mieux expliquer les répercussions des bouchages sur les performances des piles à combustible (Figure II.3).

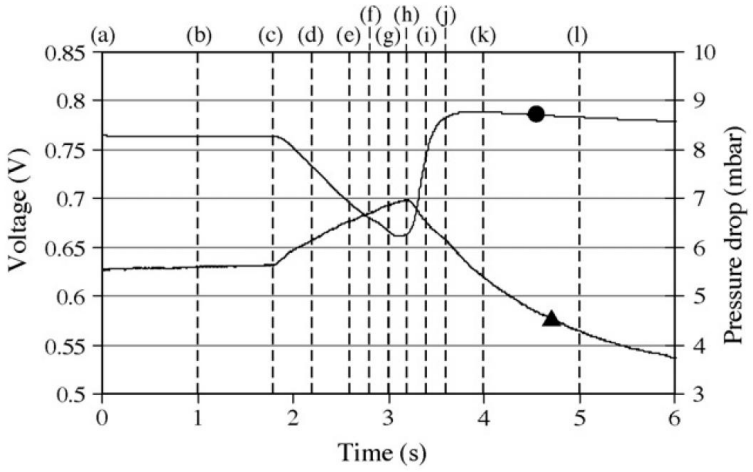


Figure II.3 : Tension (●) et pertes de charge (►) au cours du temps durant une séquence de bouchage et de débouchage ; les lignes en pointillés correspondant aux instants de prises de photographie.

Ils ont ainsi observé un bouchage suivi d'un débouchage en 1,5 s accompagné d'une augmentation des pertes de charge durant l'engorgement en eau puis une diminution lorsque les gouttes sont évacuées. En même temps, la tension de la pile décroit de 12% avant de revenir à sa valeur initiale.

2.1.2. Mesure de la résistance ionique de la membrane

Comme cela a été vu au paragraphe 3.1 du chapitre I, la conductivité ionique de la membrane dépend de sa teneur en eau, laquelle dépend de l'état d'hydratation des gaz. En mesurant la résistance électrique d'une cellule d'une pile à combustible, il est donc possible de diagnostiquer des problèmes d'humidification (Barbir et al. [13]).

2.1.3. Mesure du courant et de la température

Hakenjos et al. [53] ont utilisé d'autres données physiques pour déterminer si des canaux de piles à combustibles sont remplis d'eau. La Figure II.4 présente la confrontation entre les mesures locales de courant, le champ de température (observé avec une caméra infrarouge) et l'eau présente dans les canaux (observation directe).

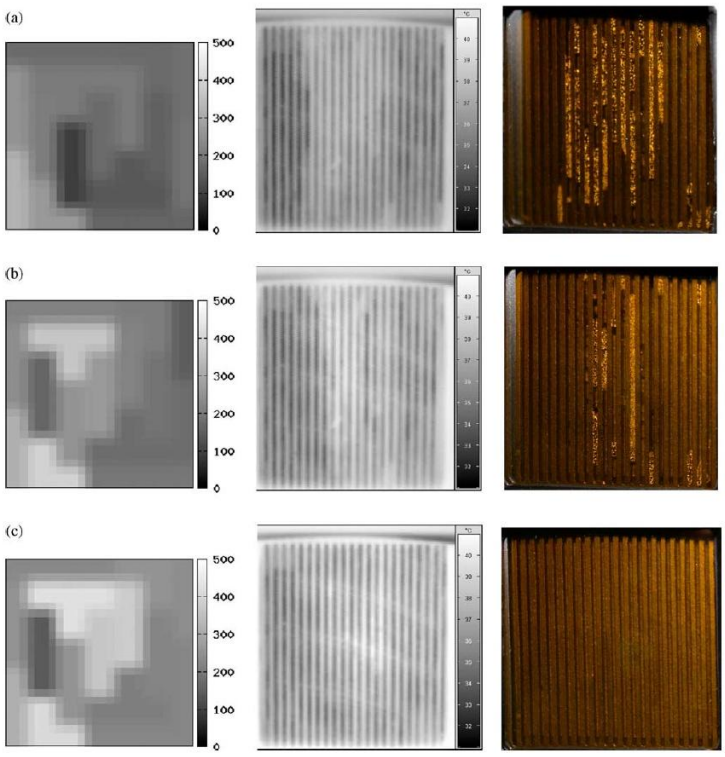


Figure II.4 : Champ d'intensité, champ de température et visualisation des canaux d'une pile à combustible (de gauche à droite) pour différents débits d'air : a) 250 cm^3 min^{-1}, b) 500 cm^3 min^{-1}et c) 750 cm^3 min^{-1}. L'air entre dans la cellule par l'angle inférieur gauche et sort par l'angle supérieur droit. [53]

Hakenjos et al. effectuent une série d'expériences à débits d'air, stœchiométrie et courant croissants. Au débit le plus faible (a), une caméra CCD permet de voir qu'une grande partie des canaux est engorgée d'eau. Ceci correspond à une zone de faible courant. Seule l'entrée du canal semble être active. Le champ de température confirme cette hétérogénéité : les canaux remplis d'eau ont une température plus élevée que les zones actives. Lorsque le débit augmente, l'eau dans les canaux n'est plus visible, le courant dans la plaque et la température sont plus homogène.

2.1.4. Utilisation de microcapteur

Conteau et al. [37] ont utilisé le principe des cellules de mesure de conductivité pour détecter le passage d'eau liquide dans les canaux de piles à combustible. Des électrodes sont plaquées sur les parois latérales d'un canal et un composant mesure l'impédance du fluide présent entre les électrodes (Figure II.5).

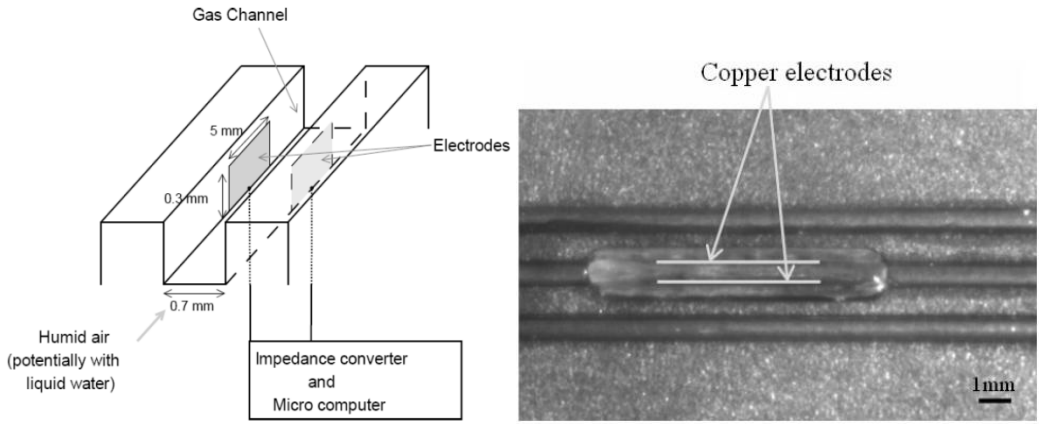


Figure II.5 : Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du principe du montage des électrodes de mesure [37]

La faisabilité de la méthode a été démontrée par l'injection de gouttes d'eau dans un écoulement d'air. Le passage de la goutte provoque une diminution brutale et importante de l'impédance.

Des essais en pile avec trois capteurs placés en entrée, au milieu et en sortie de canal ont permis de confirmer le lien entre le passage des gouttes, fréquent en sortie de canal, et la variation de tension (Figure II.6).

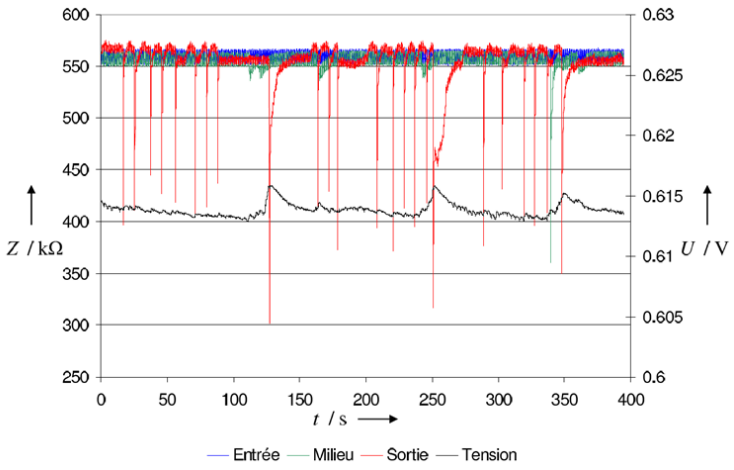


Figure II.6 : Suivi synchronisé d'impédance et de tension [38]

Cependant, l'étude des microcapteurs en pile n'a pas pu être finalisée car ils ont rencontré des difficultés techniques, principalement du à l'oxydation des électrodes.

2.2. Simulations expérimentales ex situ des écoulements diphasiques dans des canaux de pile à combustible

Les mesures et les observations des écoulements diphasiques dans les canaux de piles à combustibles en fonctionnement sont difficiles à réaliser et elles peuvent demander des moyens technologiques importants comme cela a été montré dans le chapitre 1. Pour simplifier ces études, des simulations expérimentales ont été développées.

De plus, ces problèmes d'écoulement de fluides à changement de phase dans des minicanaux sont aussi rencontrés dans les échangeurs compacts à changement de phase. Les applications industrielles des systèmes diphasiques à microcanaux sont donc diverses ce qui justifie une recherche importante dans ce domaine.

Afin de pouvoir contrôler les différents paramètres influençant les écoulements diphasiques en pile, des expériences ex situ ont aussi été réalisées par de nombreuses équipes de recherche.

Beaucoup d'expériences sont basées sur le même principe : un canal, souvent réalisé dans un matériau transparent est alimenté par un mélange d'eau et d'air saturé, dont les débits sont contrôlés (Figure II.7).

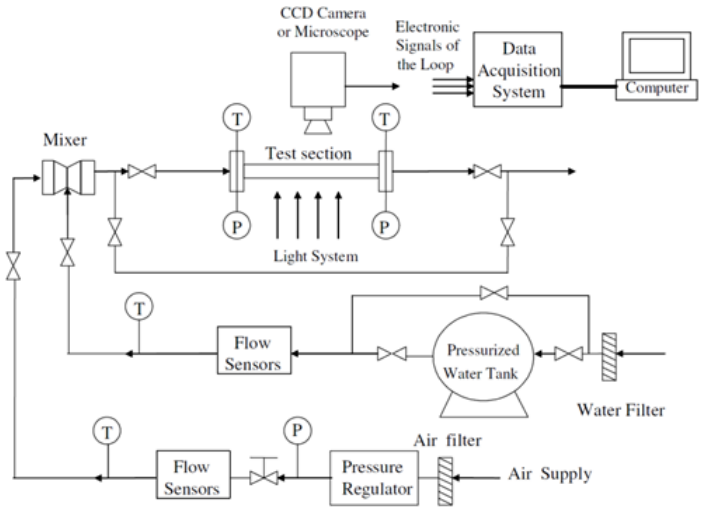


Figure II.7 : Principe des simulations expérimentales [96]

Les données acquises sont à la fois des photographies ou des vidéos de l'écoulement et des mesures de pression, avec un capteur en entrée de canal et un à la sortie [96]. De ces expériences, différentes informations sont tirées. Phelivan et al. [96], Lu et al. [83] [84] ont ainsi tracé des cartes des régimes d'écoulement diphasiques en fonction des débits d'air et d'eau (Figure II.8).

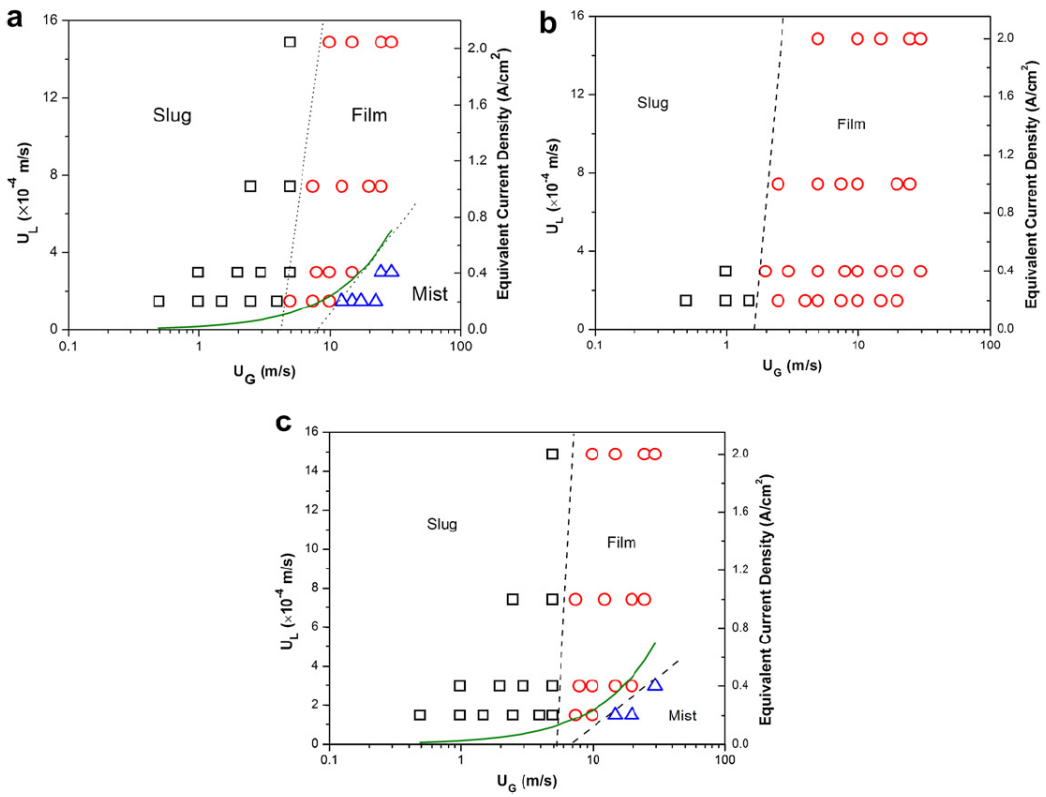


Figure II.8 : Cartes de régimes d'écoulement pour un canal de revêtement neutre (a), hydrophile (b) et hydrophobe (c) [84]

Sur ces graphiques, différents types d'écoulement sont identifiés en fonction des vitesses du liquide et du gaz. Pour des vitesses de gaz faibles (inférieur à 1 m s^{-1}), l'écoulement est sous forme de bulles. Lorsque le débit du gaz augmente, l'écoulement devient annulaire ; un film liquide s'écoule le long de la paroi et le gaz reste au centre de la conduite. Enfin, pour des vitesses bien plus élevées (supérieures à plusieurs dizaines de m s^{-1}), un écoulement sous forme de brouillard se produit ; les gouttelettes d'eau sont en suspension dans le gaz. De plus, il est possible de voir sur ces cartes que plus le revêtement est hydrophile, plus le régime annulaire y tient une place importante ; alors qu'en revêtement hydrophobe, le régime sous forme de goutte prédomine. L'écoulement sous forme de film est la meilleure méthode d'évacuation de l'eau dans une pile à combustible car elle a une grande capacité à évacuer l'eau tout en ayant des débits pas trop élevés et donc une faible consommation du compresseur d'entrée des gaz.

Lee et al. [66] ont réalisé un montage expérimental similaire à celui décrit ci-dessus afin de relever les pertes de charge (PDC) entre l'entrée et la sortie du canal pour des écoulements gazeux, liquide et diphasiques. Ils ont ensuite proposé plusieurs corrélations caractérisant ces écoulements en se basant sur celle de Lockhart Martinelli [104]. Pour cela, ils utilisent le multiplicateur diphasique de Lockhart Martinelli, égal à la racine carrée du rapport des PDC en écoulement diphasique sur celles en écoulement liquide. Ils se servent aussi du paramètre de Martinelli défini comme la racine carrée du rapport des PDC en écoulement liquide sur celles en écoulement gazeux. Ils expriment la dépendance de ce premier paramètre en fonction du second. La comparaison par rapport aux résultats expérimentaux leur permet de valider leur corrélation sur certains domaines de fonctionnement des piles à combustible.

Kandiklar et al. [67][83] ont quant à eux travaillé sur des multicanaux et ont mis en parallèle les engorgements d'eau visibles dans un des canaux avec leur caméra avec les variations de débits dans chaque canal.

Une autre méthode d'étude des écoulements diphasiques dans les canaux de plaques bipolaires consiste à injecter de l'eau liquide directement dans l'écoulement, sous la forme de gouttes. Cette injection de gouttes se fait soit directement sur la paroi du canal, soit à travers une GDL. L'injection de l'eau liquide sous cette forme est justifiée par des observations expérimentales en pile qui montrent effectivement l'émergence de gouttes. Ce principe en pile a été schématisé par Litster et al. [79] sur la Figure II.9.

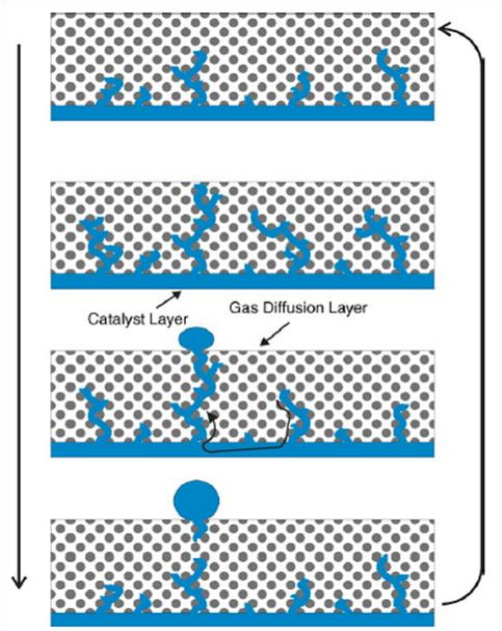


Figure II.9 : Schématisation du transport de l'eau liquide dans une GDL de pile à combustible [79]

Parmi les nombreux articles publiés, il est possible de citer ceux de Kumbur et al. [71] et de Wu et al. [128] (Figure II.10). Kumbur et al. ont ainsi pu tester l'influence de la teneur en Teflon® d'une GDL sur laquelle était déposée l'eau [71]. A l'aide d'observations directes par caméra, ils ont pu conclure que l'évacuation de l'eau liquide était plus facile lorsqu'il s'agissait de grosses gouttes que de petites ou de films liquides sur la paroi de la GDL. En effet, la force de cisaillement du gaz sur la goutte est proportionnelle au carré du rayon de cette dernière. De plus, ils ont montré que plus la GDL est hydrophobe, plus l'hystérésis de l'angle de contact dynamique de la goutte sur celle-ci est important ; cet hystérésis augmentant avec le débit.

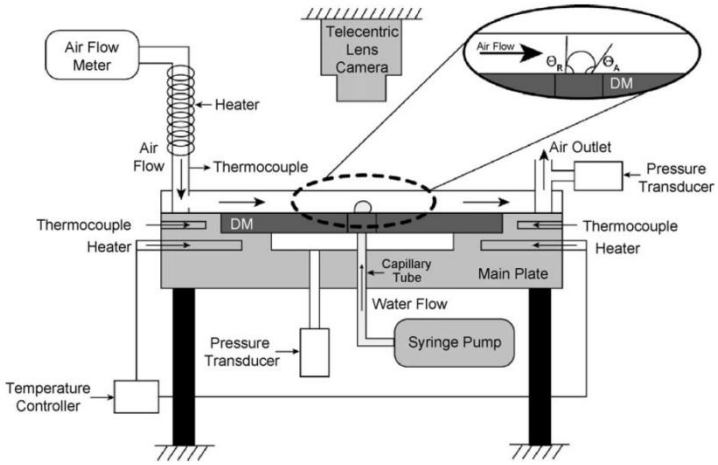


Figure II.10 : Schéma du montage expérimental permettant d'étudier les écoulements diphasiques par injection d'eau avec une seringue dans un canal [71]

De nombreuses méthodes existent donc pour étudier l'écoulement diphasique ayant lieu dans des canaux de plaques bipolaires. Cependant, les expériences hors pile présentées ne simulent pas la production d'eau en continu le long du canal. L'expérience présentée par la suite prendra en compte ce phénomène.

2.3. Simulations numériques des écoulements diphasiques dans les canaux de piles à combustible

Des simulations numériques d'écoulements diphasiques dans les minicanaux de PAC ont par exemple été réalisées afin d'étudier l'influence de différentes géométries ou différents paramètres (coefficient de partage de l'eau, stœchiométrie, angle de contact des plaques bipolaires avec les gouttes d'eau) sur les performances des piles. Concernant les géométries, Quan et al. [98] ont examiné l'écoulement après un coude dans un canal en serpentin et Berning et al. [19] le comportement avec des canaux interdigités ; tous deux en utilisant Fluent. Zhu et al. [138] ont quant à eux étudié l'influence de la géométrie des sections de canaux avec le même logiciel. Les premiers ont ainsi obtenu les mêmes résultats que ceux obtenus par l'imagerie, c'est-à-dire qu'un bouchage peut apparaitre juste après un coude du canal. Les seconds ont montré que les canaux interdigités augmentent les pertes de charge mais que ce design permet d'évacuer plus d'eau hors du canal sous forme gazeuse qu'un canal longitudinal ; d'où une gestion de l'eau moins problématique. Quant aux derniers, ils ont abouti à la conclusion qu'une section triangulaire des canaux est légèrement préférable à une section trapézoïdale et encore plus à une section rectangulaire pour avoir un temps et un diamètre de détachement des gouttes d'eau les plus faibles possibles.

D'autres chercheurs comme Cai et al. [26] se sont intéressés plus particulièrement à l'influence du revêtement des canaux. Ils ont montré que plus le canal est hydrophobe, plus facile est l'évacuation de l'eau.

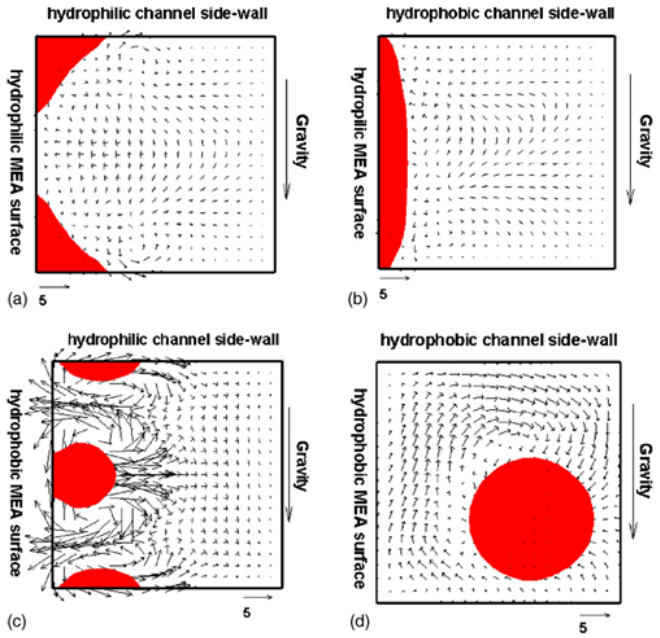


Figure II.11 : Distribution d'eau et de vitesse dans un canal de section carré avec différents revêtements sur le canal et sur la MEA [138]

Sur la Figure II.11, ils ont aussi représenté les différentes distributions de l'eau et en ont conclu que lorsque le revêtement du canal est hydrophile et celui de la AME hydrophobe, cela facilite les transports gazeux du canal vers la GDL.

Zhu et al. [139] ont étudié le phénomène de gouttes à travers une GDL vu dans le chapitre précédent, mais cette fois ci à l'aide de simulations numériques. Ils se sont focalisés sur l'évolution de la forme de la goutte au cours de sa croissance (Figure II.12) et sur les champs de vitesse et de pression au niveau de celle-ci (Figure II.13).

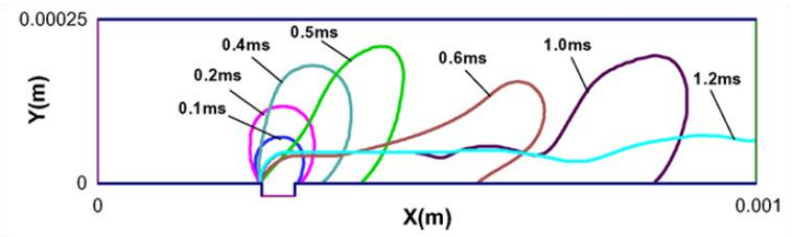


Figure II.12 : Evolution au cours du temps de la forme d'une goutte émergent d'un pore d'une GDL [139]

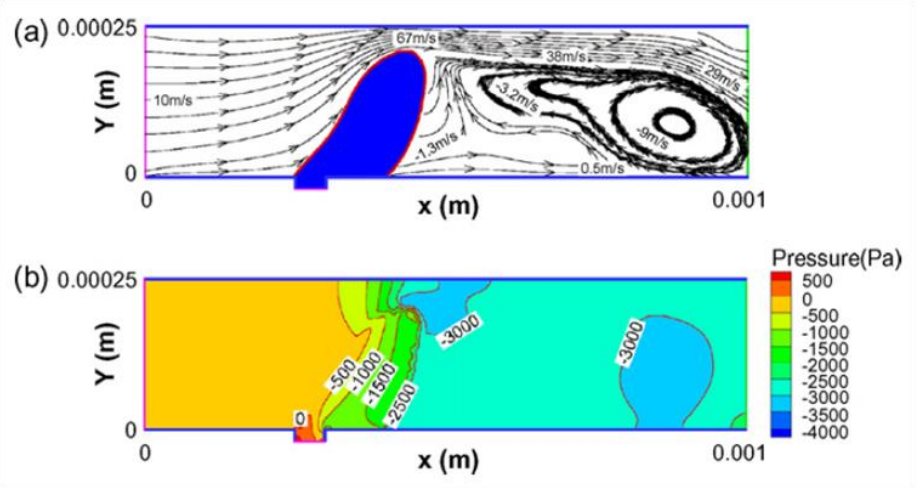


Figure II.13 : Champs de vitesse et de pression dans l'écoulement au contact de la goutte [139]

Au début de la formation de la goutte les forces de tension sont dominantes et la maintiennent circulaire. Plus le temps passe, plus la goutte grossit et ainsi plus elle obstrue le canal. L'écoulement est donc accéléré à l'aplomb de la goutte au niveau de la restriction de la section de passage ; mais il est aussi décéléré en aval de celle-ci. Une zone de recirculation s'y crée. A cause des forces de cisaillement croissantes, la goutte est déstabilisée et elle se déforme. La surface de contact entre la goutte et la GDL augmente et les forces gravitationnelles deviennent prépondérantes. En conséquence la goutte s'étale sur la GDL pour former un film d'eau.

2.4. Conclusion

Afin d'étudier les écoulements dans les canaux de pile à combustible, deux méthodes se complétant sont utilisées : celles les étudiant directement dans une pile à combustible en fonctionnement (principe in-situ) et celles travaillant sur des canaux hors pile (principe ex-situ). Dans le premier cas des cellules instrumentées sont utilisées afin de relever différentes données pouvant aider à caractériser l'écoulement. Ainsi les pertes de charge, les distributions courants, les profils de températures, la résistance de la membrane et la détection par impédance de l'eau sont autant de moyen permettant de mieux appréhender le phénomène d'engorgement en eau des canaux. Quant aux simulations expérimentales ex-situ, elles permettent de fixer certains paramètres et d'étudier des points précis de l'écoulement ayant lieu en pile. Par exemple, il est possible de se focaliser uniquement sur la croissance d'une goutte dans un canal en faisant varier certains paramètres (revêtement) tout en maitrisant les autres (débits d'air, température du canal…). Enfin l'approche à travers des simulations

numériques est aussi utilisée. Elle seule permet d'accéder à certaines données, telles les champs de vitesse et de pression et la forme précise des gouttes dans un canal de pile à combustible en écoulement diphasique. Ces simulations numériques sont majoritairement réalisées dans le cas ex-situ.

3. Expérience ex-situ mise en œuvre

3.1. Description de l'expérience

L'objectif est de simuler aussi fidèlement que possible dans une expérience hors pile l'écoulement diphasique ayant lieu dans les canaux cathodiques lorsque la pression de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante.

L'expérience mise au point va permettre de simuler ce phénomène qui se caractérise par une augmentation progressive de la quantité d'eau dans le canal.

On considère un canal rectiligne dont les dimensions millimétriques sont représentatives des canaux utilisée habituellement dans les piles à combustible PMFC.

De l'air saturé en eau à la température T_h de l'humidificateur est introduit à l'entrée du canal (Figure II.14). La température d'entrée de ce canal, T_1 est légèrement supérieure à celle de l'humidificateur (de l'ordre de 2°C environ), et celle de la sortie T_3, très inférieure à celle de l'humidificateur. Ainsi, il y a condensation de la vapeur d'eau tout le long du canal. C'est le champ de température $T(x)$ de la paroi du canal qui impose la densité de flux d'eau condensée par la variation de la pression de vapeur saturante.

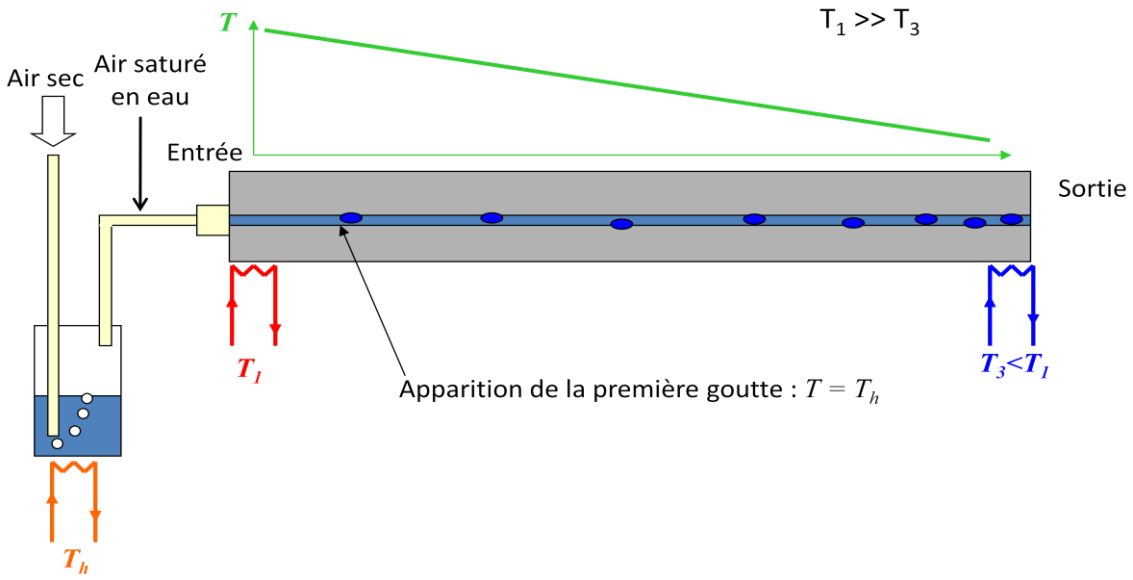


Figure II.14 : Schéma du principe de l'expérience hors pile de simulation

L'avantage principal de ce montage expérimental est de permettre la simulation d'écoulement diphasique avec variation du flux d'eau sans introduire directement de l'eau dans le canal. De plus, en faisant varier la température de l'humidificateur et celle de l'entrée du canal, il est possible de simuler les différentes conditions opératoires d'une pile.

Le débit d'eau liquide à la sortie du canal est égal à la différence entre le débit de vapeur d'eau à l'entrée et celui à la sortie, soit, en mol s^{-1}:

$$N_{\text{liq}}^{s} = \left[\frac{P_{sat}(T_h)}{P - P_{sat}(T_h)} - \frac{P_{sat}(T_3)}{P - P_{sat}(T_3)}\right] N_{sec}^{e} \qquad (2.15)$$

La quantité totale d'eau liquide varie linéairement avec le débit d'air en entrée de canal. Le rapport entre ces deux débits dépend seulement de la température imposée à la sortie du canal (T_3) et de celle de l'humidificateur (T_h).

Le long du canal le débit d'eau liquide varie de la façon suivante :

$$N_{\text{liq}}^{canal}(x) = \left[\frac{P_{sat}(T_h)}{P - P_{sat}(T_h)} - \frac{P_{sat}(T(x))}{P - P_{sat}(T(x))}\right] N_{sec}^{e} \qquad (2.16)$$

Et le débit total d'air humide est :

$$N^{canal}(x) = \left[\frac{P}{P - P_{sat}(T(x))}\right] N_{sec}^{e} \qquad (2.17)$$

3.2. Lien entre l'expérience hors pile présentée et l'écoulement diphasique ayant lieu dans une pile à combustible en fonctionnement

Afin que l'expérience présentée simule l'écoulement diphasique en pile en respectant la quantité d'eau produite par la réaction électrochimique, il est nécessaire de préciser la température de l'humidificateur de l'expérience.

En égalant les débits d'eau liquide des équations (2.14) en pile et (2.15) l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{P_{sat}(T_h)}{P - P_{sat}(T_h)} - \frac{P_{sat}(T_3)}{P - P_{sat}(T_3)} = \frac{1}{S_{air}} 0.21 \left(\frac{P_{sat}(T_0)}{P - P_{sat}(T_0)} + 2(1 - \alpha) \right) \qquad (2.18)$$

La pression du local de manipulation est la pression atmosphérique. En fixant un coefficient de partage, une stœchiométrie en air et une température de sortie du canal, la température de l'humidificateur (température de rosée) peut être déduite de cette équation. De cette façon la quantité d'eau produite dans la manipulation hors pile est égale à celle dans une pile en fonctionnement à 60°C.

4. Conclusion

L'écoulement diphasique ayant lieu dans les canaux de pile à combustible a été étudiée par différents chercheurs soit directement avec des piles en fonctionnement soit sur des canaux ex-situ. Les méthodes utilisées sont à la fois expérimentales et numériques. Diverses instrumentations des manipulations leur ont permis de recueillir des informations essentielles afin de mieux connaitre les répartitions d'eau dans ces derniers. L'influence de différents paramètres a aussi été étudiée. L'expérience ex-situ inventée au LEMTA afin de simuler l'écoulement a été présentée. Il a été possible de voir que, contrairement aux expériences présentes dans la bibliographie, le débit d'eau n'est pas constant, mais croit le long du canal. Il simule ainsi plus précisément ce qu'il se passe dans une pile à combustible en fonctionnement. Le principe de la condensation d'un air saturé en eau dans un canal soumis à un gradient de température est utilisé.

Il est désormais possible de présenter en détail le montage expérimental ainsi que les expériences réalisées.

Chapitre III: Etude expérimentale hors pile de l'écoulement diphasique dans les canaux de piles à combustible

Il a été vu précédemment dans l'étude bibliographique que la mesure des pertes de charge permet d'obtenir des renseignements sur les écoulements diphasiques. Dans cette étude, ce ne sera pas seulement la perte de charge totale ΔP qui va être mesurée, mais aussi les pertes de charge locales le long du canal. Le banc expérimental ainsi que la procédure expérimentale permettant de mesurer ces grandeurs vont être détaillés dans un premier temps. Ensuite, différents types d'écoulements diphasiques vont être observés. Puis des outils vont être introduits afin de les caractériser.

1. Présentation de l'expérience

1.1. Le monocanal gravé

Plusieurs plaques en Dural® de 15 mm d'épaisseur ont été utilisées. Dans chaque plaque un canal rectiligne de 225 mm de long, 1 mm de largeur et de différentes profondeurs a été gravé (Figure III.1 et Figure III.2). Ce matériau a été choisi car c'est un très bon conducteur thermique (conductivité thermique de l'ordre de 160 W m^{-1} K^{-1}). Une couche de Nickel de 20 micromètres d'épaisseur a été déposée sur le canal afin d'éviter son oxydation. Un orifice de mesure de pression à chaque extrémité ainsi que six autres le long du canal ont été percés afin d'obtenir les pertes de charge entrée-sortie et intermédiaires. Leur localisation est présentée sur la Figure III.1.

Le canal est fermé par une plaque en polycarbonate prise en sandwich sur sa périphérie avec une plaque de serrage en Dural® permettant d'observer l'écoulement (méthode de visualisation « directe »). Néanmoins dans certaines expériences, une GDL sera ajoutée, empêchant l'observation du canal.

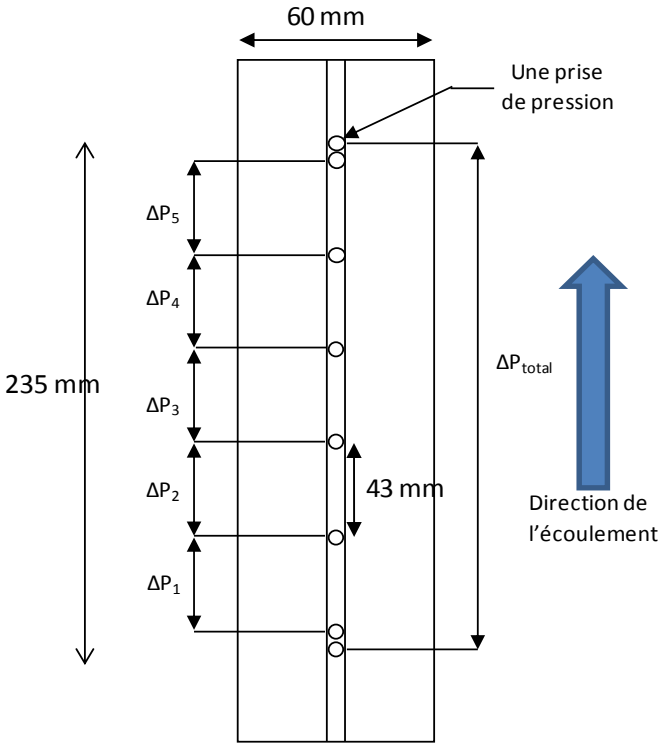


Figure III.1 : Canal avec position des prises de pression

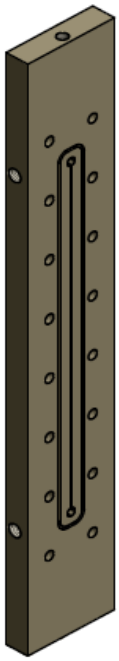


Figure III.2 : Représentation CAD de la plaque et du canal

1.2. L'assemblage

Quatre plaques en aluminium comportant un circuit interne parcouru par de l'eau, sont fixées de chaque coté du canal, sur les plaques en dural et en polycarbonate : deux à l'entrée et deux à la sortie. Elles serviront à imposer la température aux extrémités du canal. L'assemblage de ces différents constituants aboutit à la maquette finale (Figure III.3).

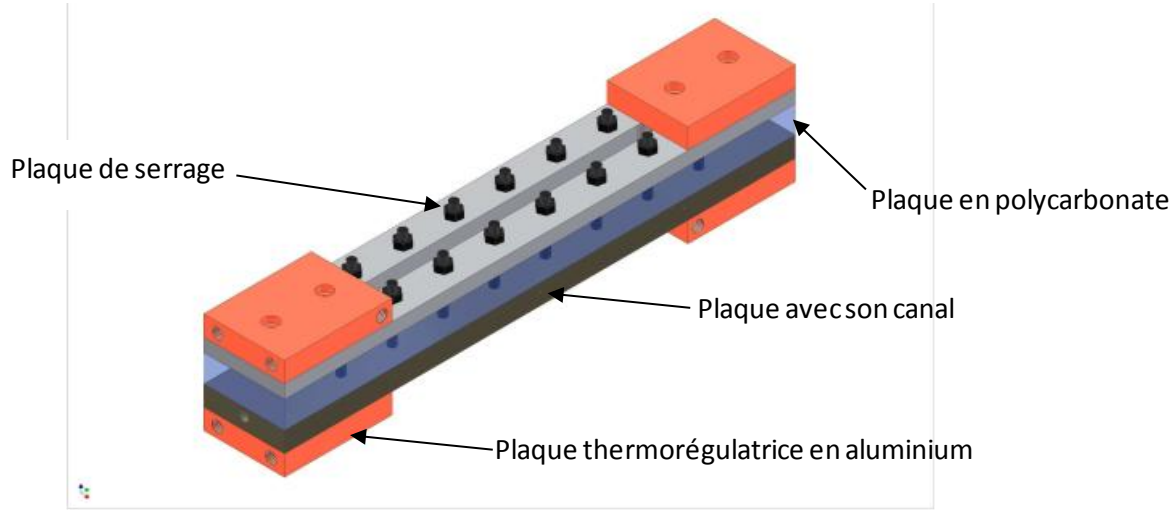


Figure III.3 : Représentation CAD de l'assemblage des pièces

1.3. Prises de pression et capteurs

Des capteurs Honeywell® de basse pression différentielle (0-12.5 mbar) de la série DCAL (modèle 405DN) sont utilisés pour mesurer les pressions locales dans le canal.

Les pertes de charge totales (aux extrémités du canal) ont été mesurées à l'aide de deux autres capteurs de pression Honeywell® dont les plages de mesure sont respectivement (0-30 mbar) et (0-160 mbar) pour assurer une meilleure précision des mesures expérimentales.

La précision des mesures de pression est de ± 3%. Ces sept capteurs ont été au préalable étalonnés.

Afin de mesurer les pertes de charge locales le long du canal, des aiguilles ont été placées dans les trous des prises de pression locales débouchant dans le canal gravé (Figure III.4). Les aiguilles ont été scellées avec de la colle époxy (Figure III.5) et reliées aux capteurs de pression différentielle à l'aide de petits tuyaux en silicone.



Figure III.4 : Plaque avec ses prises de pression

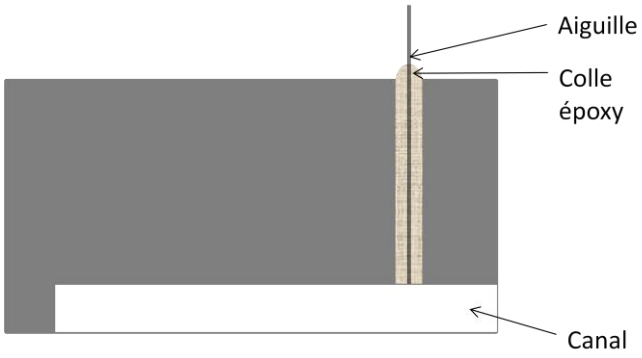


Figure III.5 : Aiguilles de mesure des pressions

1.4. Mesures de température

Il a été montré dans le chapitre 2 que la température est le facteur central de cette expérience. En effet, l'apparition de l'eau liquide par condensation est directement reliée à l'évolution de la pression de vapeur saturante le long du canal qui dépend elle-même uniquement de la variation de la température. Il est donc important d'avoir une bonne précision sur la température dans tous les éléments de l'expérience.

Les trois températures de la plaque en dural, en entrée (T_1), au centre (T_2) et en sortie (T_3), ainsi que la température de l'eau de l'humidificateur, T_h, sont mesurées par des thermocouples de type K. La température des gaz, T_g, en entrée de canal est elle aussi relevée par un thermocouple de type K placé dans le tuyau d'arrivée des gaz juste avant l'entrée du canal (Figure III.6).

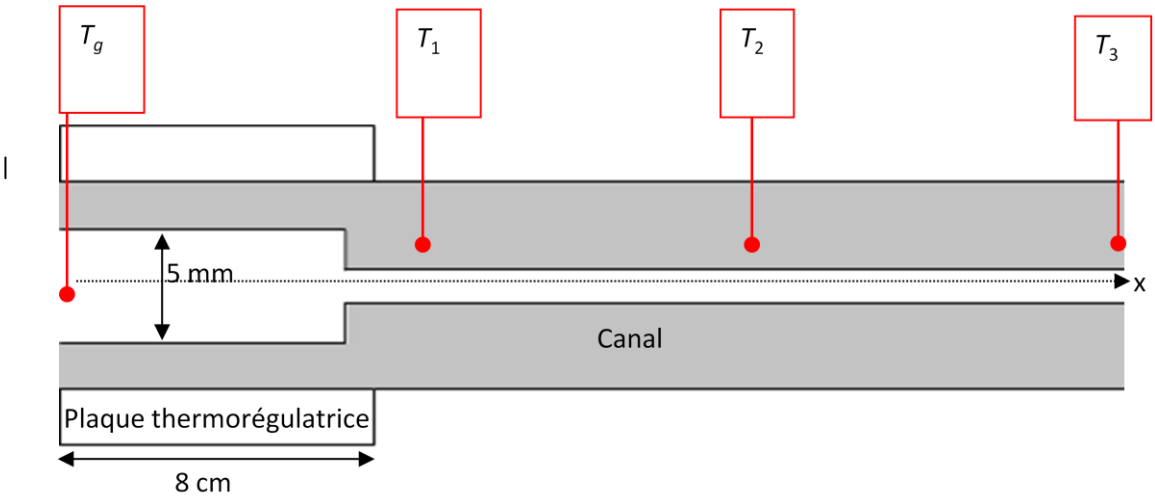


Figure III.6 : Schéma de l'assemblage avec les différentes températures

1.5. Régulation des températures

Le tuyau d'arrivée des gaz humides est surchauffé à l'aide de cordons chauffants régulés par un régulateur PID afin d'éviter toute condensation préalable. Ainsi, la température d'entrée des gaz, T_g, est supérieure d'environ 5 à 10°C à celle de l'humidificateur, T_h.

Quant aux pièces thermorégulatrices, bonnes conductrices thermiques, elles sont connectées à deux systèmes externes indépendants de régulation de la température (Lauda). L'un impose la température T_1 à l'entrée du canal et l'autre la température T_3 à la sortie (Figure III.7). L'utilisation d'une pâte thermoconductrice entre les pièces thermorégulatrices et la plaque en Dural® améliore le contact thermique.

1.6. Gaz secs et gaz humides

Les débits d'air sec sont imposés par l'intermédiaire de deux régulateurs de débit massique thermique Brooks SLA8505S (0-4nL/min et 0-12nL/h) afin de balayer une large gamme de débit.

Les débits de consigne sont exprimés en litres par minute dans les conditions normales de température (T=0°C) et de pression (P=1 atm).

En fonction du cas étudié, l'air sec est dirigé ou non vers un humidificateur par une électrovanne pilotée via le PC d'acquisition. L'air humide est obtenu en faisant barboter de l'air ambiant dans de l'eau maintenue à une température T_h constante dans un réservoir appelé humidificateur et fabriqué au laboratoire. Le mélange ainsi obtenu est saturé en vapeur d'eau.

1.7. Acquisition

Toutes les données physiques nécessaires à l'étude réalisée (débit, pertes de charge, température) ont été acquises par un système National instrument à une fréquence de 1000 Hz puis enregistrées en fonction du temps à une fréquence de 2 Hz grâce à un programme réalisé sous Labview.

1.8. L'observation de l'écoulement

Après assemblage des différents constituants sur une armature solide, le dispositif expérimental utilisé est celui de la Figure III.7. L'assemblage des plaques est disposé horizontalement à une hauteur suffisante pour pouvoir placer une caméra en dessous. La face où le canal est visible est donc la face du dessous.

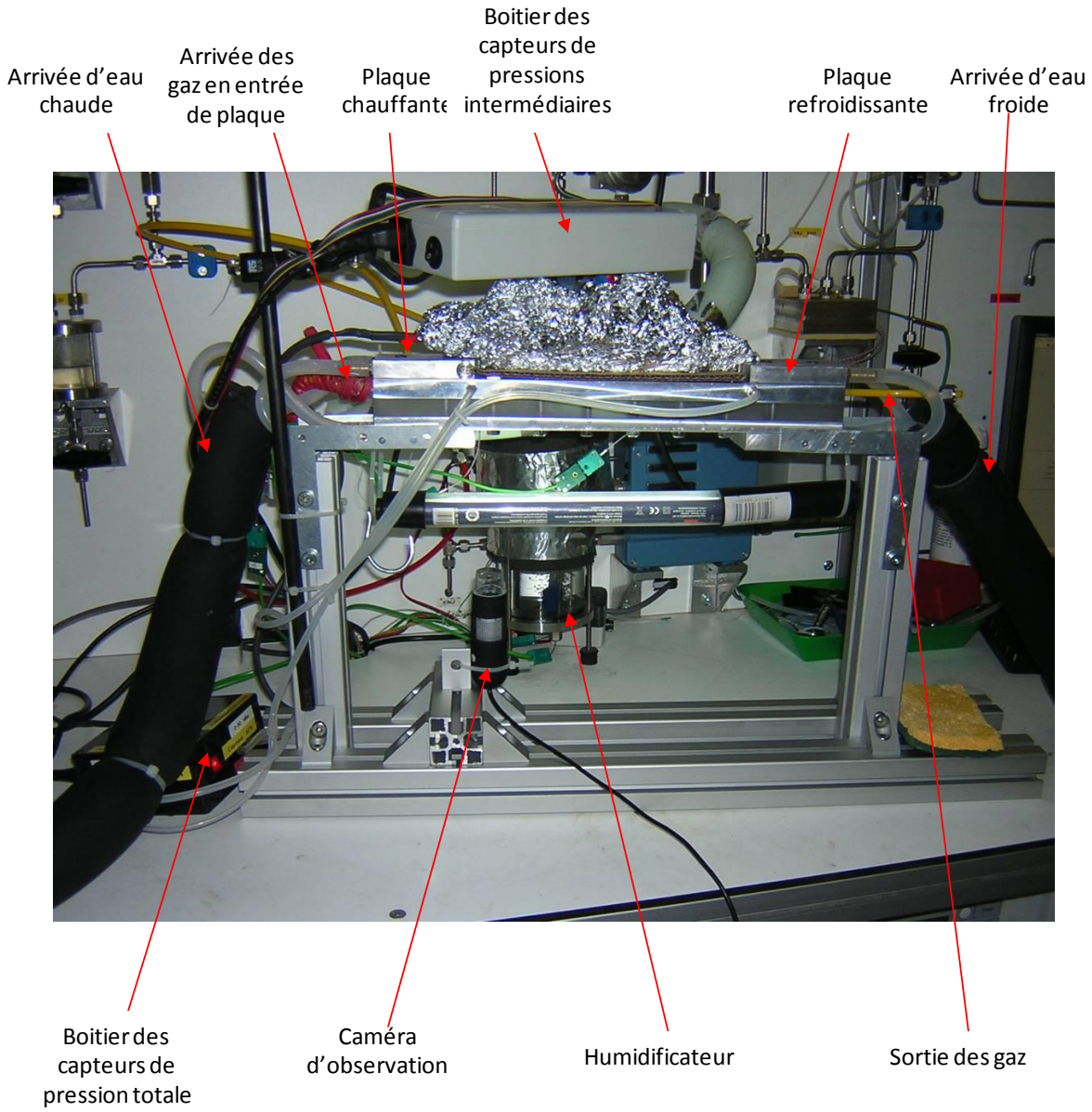


Figure III.7 : Armature et observation par en dessous ("travelling")

Il est ainsi possible de relever les pertes de charge tout en visualisant l'écoulement à l'aide d'une caméra microscope numérique. La caméra utilisée de type Veho Discovery VMS 001 est munie d'un port USB ; sa résolution est de 1600*1200 pixels et sa fréquence d'acquisition sera fixée à 2 Hz. La Figure III.8 donne un exemple d'image acquise.

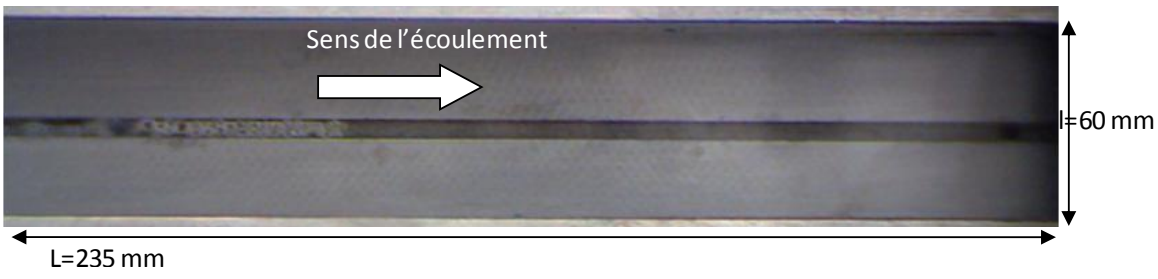


Figure III.8 : Image de la plaque et du canal

Ce dispositif, composé de l'assemblage des plaques et des différents appareils de contrôle et d'acquisition des données, est représenté schématiquement sur la Figure III.9.

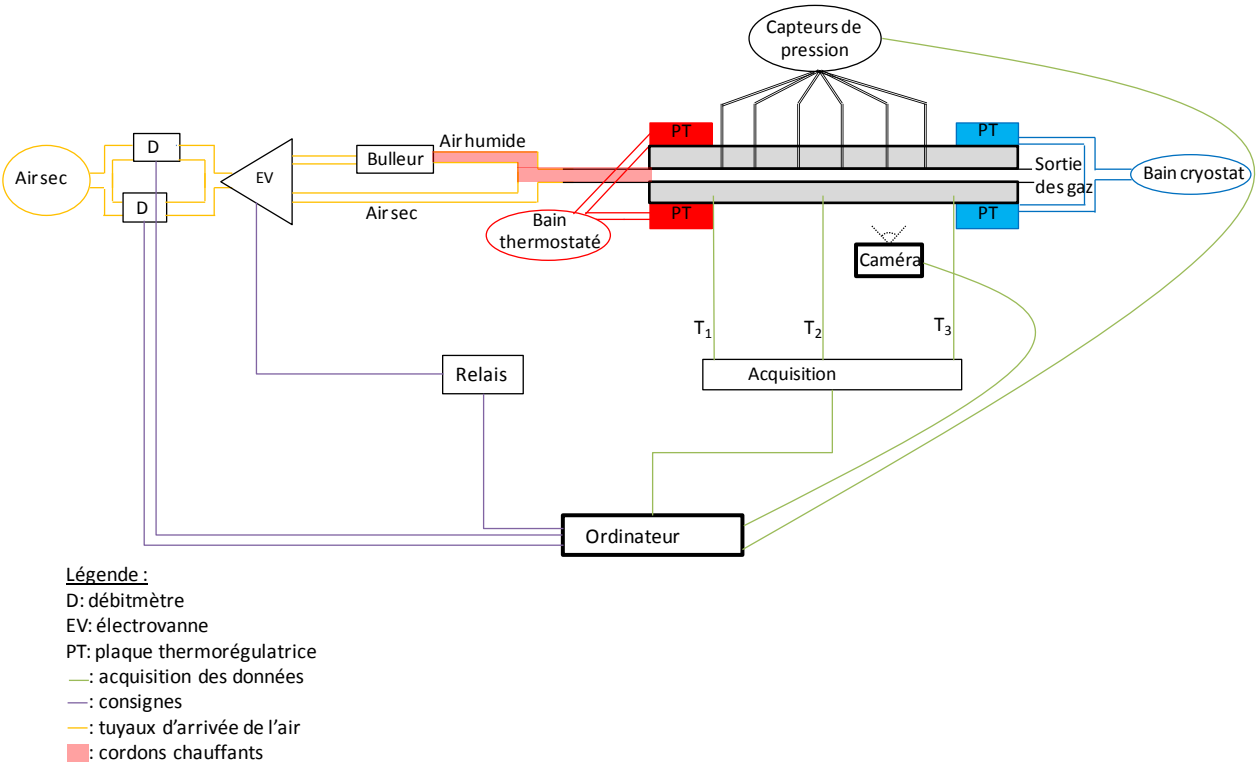


Figure III.9 : Schéma synoptique du montage expérimental avec les capteurs et les parties commande et acquisition

2. Etude théorique des profils de température

La température est un facteur important dans cette expérience. Ses mesures expérimentales vont être étudiées et des analyses théoriques des températures du gaz et de la plaque en fonction de la distance à l'entrée du canal vont être menées.

2.1. Difficultés techniques et résolutions

Avant d'étudier ces températures, il convient d'expliciter quelques unes des difficultés rencontrées dans cette étude d'un écoulement diphasique en lien avec la température.

● Le problème majeur rencontré est la condensation de la vapeur et la pénétration d'eau dans les tuyaux des prises de pression locales, ce qui fausse complètement les mesures. En effet, 1 cm d'eau dans un tuyau engendre une pression de 1 mbar, ce qui est de l'ordre de grandeur des différences de pression mesurées entre deux prises de pression locales consécutives. Malgré l'utilisation de câbles chauffants, de capillaires en téflon et de mini électrovannes pour

purger les tuyaux, de l'eau se condense tout de même rendant les mesures de pressions différentielles instables et erronées. Seules quelques portions de courbes de pertes de charge locales ont donc pu être acquises.

● Lorsque le gaz circulant dans le canal est de l'air humide, la condensation doit commencer quelques centimètres après l'entrée du canal, mais pas avant. En effet, si la condensation se produit avant l'entrée dans le canal, un écoulement périodique s'installe : remplissage de la cavité d'entrée puis débouchage. Inversement, si la condensation se produit trop loin de l'entrée, la production d'eau liquide n'est pas répartie sur toute la longueur du canal. Il a été observé que le front de condensation se déplace légèrement avec le débit et avec le temps dû à des problèmes de régulation des câbles chauffants ou de l'humidificateur.

Il faut vérifier théoriquement que la température des gaz aux niveaux de l'entrée de la plaque et le long de celle-ci ne varie que très peu avec le débit d'alimentation. Les différents échanges de chaleur vont ainsi être étudiés.

2.2. Variations des températures au cours du temps

A l'aide des différents thermocouples placés sur le montage expérimental, il est possible de relever les températures suivantes :

- T_h, la température de l'eau de l'humidificateur,
- T_g, la température du gaz à l'entrée du canal au niveau du début de la plaque thermorégulatrice,
- T_1, la température du canal juste après la plaque thermorégulatrice,
- T_2, la température du canal en son centre,
- T_3, la température du canal en sortie.

L'évolution des températures expérimentales au cours d'une expérience type est représentée sur la Figure III.10.

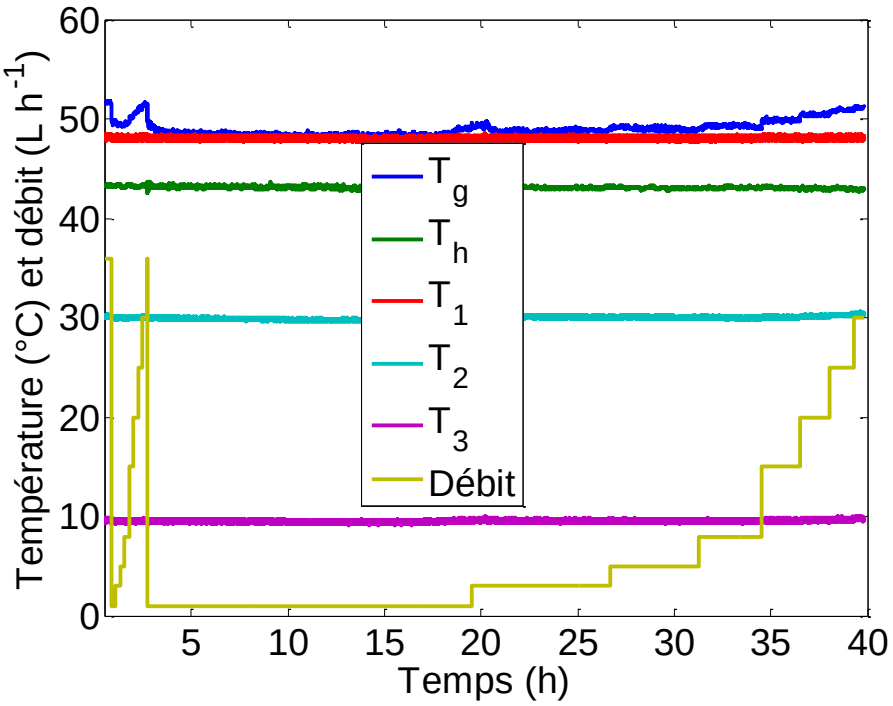


Figure III.10 : Température et débit au cours du temps

Comme on peut le voir, toutes les températures sont constantes sauf T_g qui augmente légèrement avec le débit car la régulation du câble chauffant tend à surchauffer le gaz pour faire face à l'accroissement de débit. La température des gaz en entrée est comprise entre 47°C pour le débit minimum de 0.166 L min^{-1} et 53°C pour le débit maximum de 0.5 L min^{-1}. Les températures T_1 et T_3 imposées par les bains thermostatés sont constantes, respectivement égales à 47°C et 9.5°C.

La température des gaz T_g varie donc en fonction du débit ; il faut vérifier que la température au début du canal est bien homogénéisée à la température T_1. La zone d'échange située sous la plaque thermorégulatrice en amont de l'entrée du canal doit permettre de fixer le gaz à sa température par échange de chaleur à la paroi.

2.3. Variations de la température du gaz dans la zone d'entrée (avec une température de la paroi du canal constante, imposée par les plaques thermorégulatrices)

L'air, humide ou sec, entre dans le canal à la température $T_{ge} = T_g(x = 0)$ imposée par les cordons chauffants (Figure III.11). Cette température ainsi que celle des parois du canal ont

été fixées de telle sorte que dans toute cette partie du canal, la température du gaz y est supérieure à celle de l'humidificateur ; ainsi, il n'y a jamais de condensation.

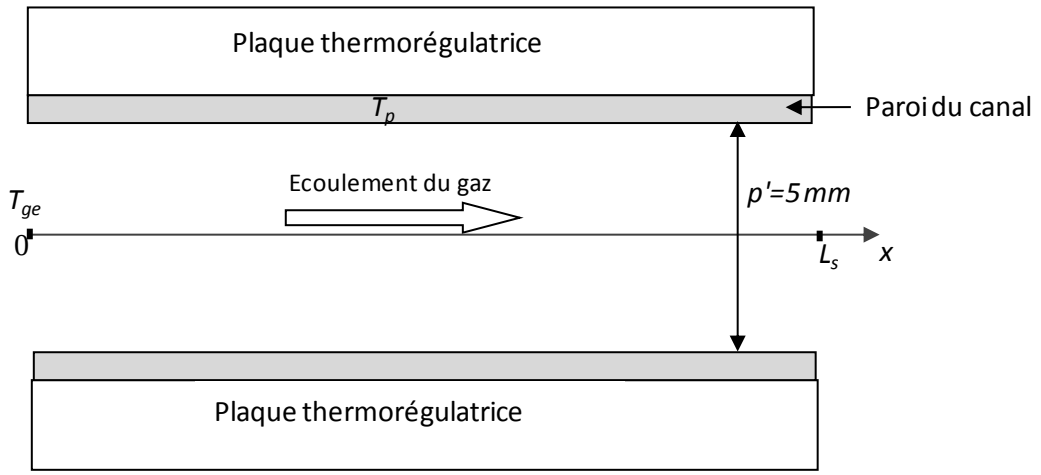


Figure III.11 : Section de conduite au niveau de la plaque thermorégulatrice d'entrée

Il est nécessaire de vérifier que la plaque thermorégulatrice remplit correctement son rôle, c'est-à-dire qu'elle impose la température des gaz en $x = L_S$ indépendamment du débit.

● A l'aide d'un bilan d'énergie effectué sur un élément de longueur *dx* du canal au niveau de la plaque thermorégulatrice d'entrée (Figure III.11), en notant T_p la température de la paroi du canal égale à T_1 et T_g la température du gaz, l'équation suivante est obtenue :

$$\dot{m}\, c\, dT_g = h\left(T_p - T_g\right)(2p' + 2l)\, dx \tag{3.1}$$

Avec c la capacité calorifique massique du gaz, $\dot{m}$ son débit massique, p' la profondeur de la conduite et l sa largeur.

D'où,

$$\frac{dT_g}{dx} = \frac{(2p' + 2l)h}{\dot{m}c}(T_p - T_g) \tag{3.2}$$

Sachant que le gaz entre dans la conduite à la température T_{ge}, la solution de l'équation différentielle est :

$$T_g(x) = T_p - (T_p - T_{ge})\exp\left(-\frac{(2p' + 2l)h}{\dot{m}\, c}x\right) \tag{3.3}$$

Il est possible d'introduire la température normalisée $T_g{}^*(x)$:

$$T_g{}^*(x) = \frac{T_g(x) - T_p}{T_{ge} - T_p} = \exp\left(-\frac{(2p' + 2l)h}{\dot{m}c}x\right) \tag{3.4}$$

Avec cette notation, $T_g{}^*(x)$ doit tendre vers 0 pour satisfaire à la condition d'équilibre entre la température du gaz et celle imposée des parois.

La conduite d'entrée des gaz a une profondeur p de 7 mm, une largeur l de 5 mm et une longueur L_S de 8 cm pour tous les canaux utilisés.

Les capacités calorifiques massiques de l'air sec et de l'air saturé en eau varient très peu dans la gamme de température de 40 à 50°C ; les valeurs utilisées seront les suivantes [57]:

$$c_{sec} = 1009 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{a\,sat} = 1030 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

● Pour cela, il est nécessaire de connaitre la valeur du coefficient d'échange de chaleur par convection h entre le gaz (de l'air humide ou sec) et les parois du canal.

Toutes les faces du canal sont considérées à la température uniforme T_1, température imposée par la plaque thermorégulatrice. Le mode de transfert est de la convection forcée dans une conduite en régime laminaire (le nombre de Reynolds maximum est de 95 pour un débit de 0.5 L min^{-1}).

On considérera le profil de vitesse des gaz en $x = 0$ établi.

Dans ces conditions de températures imposées, le nombre de Nusselt, Nu, est égal à 3.66 [60].

Or

$$Nu = \frac{h * D_h}{\lambda} \tag{3.5}$$

Avec $D_h = 5\ 10^{-3}$m la longueur caractéristique du problème, ici, le diamètre hydraulique de la conduite d'entrée.

Les conductivités thermiques, λ, de l'air sec et de l'air humide étant sensiblement égales à 46°C, la valeur utilisée sera de 0,027 W m^{-1} K^{-1} pour les deux.

On obtient ainsi un coefficient de convection h de 19.8 W m^{-2} K^{-1}.

Au débit le plus élevé (0.5 L min^{-1}), la valeur de $\frac{(2p\prime+2l)h}{\dot{m}c}$ vaut 36 m^{-1} pour de l'air sec et 35 m^{-1} pour de l'air saturé en eau.

Sachant que la température de la paroi est fixée à 47°C et que la température des gaz à l'entrée varie expérimentalement entre 48°C et 53°C (Figure III.10), il reste à vérifier que la température en $x = L_S$ atteint la même valeur quel que soit le débit.

Le calcul a été réalisé pour un écoulement d'air sec et pour un écoulement d'air saturé en eau ; les résultats sont présentés sur la Figure III.12.

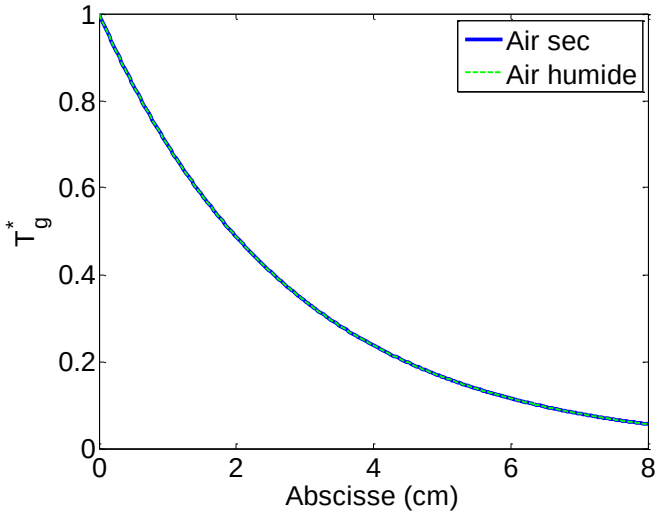


Figure III.12 : Variations des températures normalisées de l'air sec et de l'air humide dans la portion de canal située au niveau de la plaque thermorégulatrice pour un débit de 0.5 L min^{-1} avec $T_{ge} - T_p = 6°C$ (eq. (3.4))

Au vu de ce graphique la plaque thermorégulatrice remplit son rôle puisque dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire au débit le plus élevé pour l'air sec et l'air humide, à une température d'entrée des gaz de 53°C, la température du gaz en sortie est seulement supérieure de 0.3°C (T_g^*=0.08) à celle de la plaque thermorégulatrice. Ce léger écart peut expliquer le petit déplacement du front de condensation observé à hauts débits.

La température du gaz dans le canal au niveau de la sortie de la plaque thermorégulatrice étant connue, on calcule ensuite son évolution le long du canal et celle de la paroi.

2.4. Variations des températures de la plaque en Dural et du gaz

Les températures de la plaque et du gaz sont liées et le calcul de l'un ne peut pas se faire sans le calcul de l'autre comme il sera vu par la suite. Les deux cas correspondant à l'expérience vont être traités : dans un premier temps, le gaz sera de l'air sec et dans un second temps ce sera de l'air saturé en eau.

Le canal de 0.7 mm de profondeur sera étudié. Tous les coefficients seront donnés à la température moyenne du canal supposée à 28°C (moyenne entre la plaque thermorégulatrice chaude à l'entrée et la froide à la sortie).

Le schéma suivant récapitule les différents échanges thermiques ayant lieu entre la paroi du canal et les fluides à l'intérieur et à l'extérieur en air sec (Figure III.13).

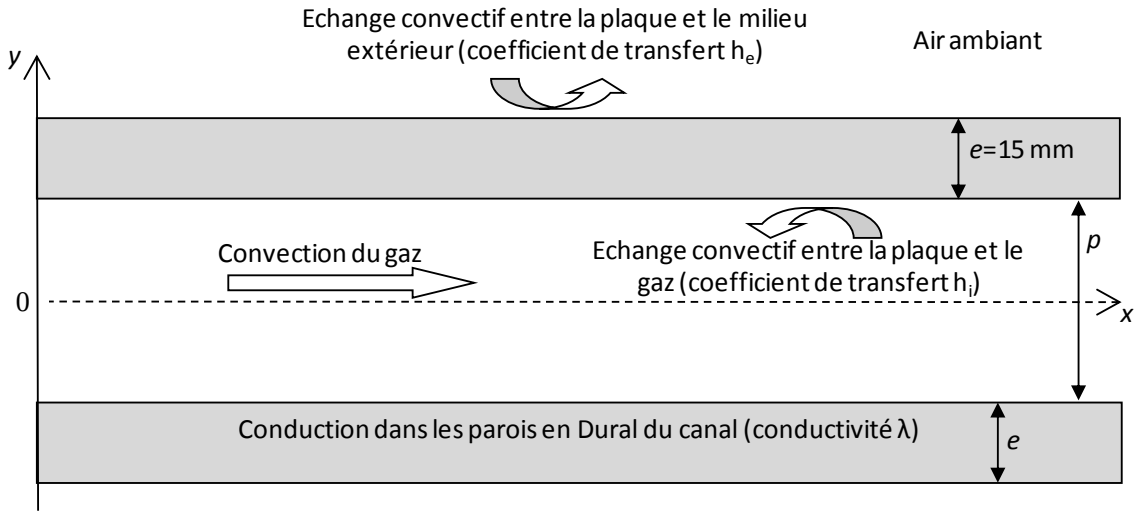


Figure III.13 : Echanges thermiques de la paroi du canal avec les fluides environnant

La température de la paroi du canal est considérée comme indépendante de *y* car le Dural est un matériau bon conducteur de la chaleur (160 W m^{-1} K^{-1}) et ainsi le nombre de Biot est très faible, il est de l'ordre de 0,01. Soit donc $T_p(x)$ la température de la paroi du canal.

Par la suite, nous résonnerons avec la température moyenne du gaz à chaque abscisse x, $\overline{T_g}(x)$. D'après la conservation de l'énergie sur une section du canal, elle est telle que :

$$\dot{m}\, c\, \overline{T_g}(x) = \int_{r=0}^{p/2} \rho\, c\, V(r) T(x,r) 2\pi r dr$$

Avec :

- $\dot{m}$, c, ρ et V respectivement le débit massique, la capacité calorifique, la masse volumique et la vitesse du gaz étudié,

- p la profondeur du canal.

2.4.1. Ecoulement d'air sec

● Tout d'abord, l'étude va se porter sur les parois du canal. Le canal étant symétrique, le calcul va être réalisé sur la partie supérieure du canal (y>0). La largeur de ce canal assimilé à un canal plan sera notée *l*.

Un bilan thermique réalisé sur un élément de longueur *dx* de la plaque, permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\lambda e \frac{d^2 T_p}{dx^2} - h_e\left(T_p(x) - T_\infty\right) - h_i\left(T_p(x) - \overline{T_g}(\mathrm{x})\right) = 0 \qquad (3.6)$$

Dans ce bilan,

- $\lambda e \frac{d^2T_p}{dx^2}$ correspond au flux conductif dans la paroi,

- $h_e\left(T_p(x) - T_\infty\right)$ correspond au flux convectif avec l'extérieur,

- $h_i\left(T_p(x) - \overline{T_g}(\mathrm{x})\right)$ correspond au flux convectif avec le gaz s'écoulant dans le canal,

- *x* désigne la position par rapport à l'entrée du canal,

- h_i désigne le coefficient d'échange de chaleur par convection naturelle et rayonnement entre la paroi et le gaz à la température $\overline{\mathrm{T_g}}(\mathrm{x})$, il est calculé comme précédemment à l'aide de la relation (3.5), la valeur obtenue est la suivante :

$$h_i = 146\ W\ m^{-2}\ K^{-1}$$

- h_e désigne le coefficient d'échange de chaleur par convection naturelle et rayonnement entre la paroi et l'air ambiant à la température T_∞ :

$$h_e = 10\ W\ m^{-2}\ K^{-1}$$

- λ est la conductivité thermique de la plaque en Dural égale à 160 W m^{-1} K^{-1},

- e est l'épaisseur de la plaque en Dural égale à 15 mm.

La température de la plaque est fixée à chacune de ses extrémités à l'aide des plaques thermorégulatrices ; les conditions aux limites sont donc les suivantes :

$$T_p(x = 0) = T_1\ et\ T_p(x = L) = T_3$$

● Ensuite un même bilan d'énergie est effectué sur un élément de longueur *dx* du gaz, l'équation obtenue est la suivante :

$$Vp\rho_{sec}c_{sec}\frac{d\overline{T_g}}{dx} + h_i\left(\overline{T_g}(x) - T_p(x)\right) = 0 \qquad (3.7)$$

Dans ce bilan,

- $Vp\rho_{sec}c_{sec}\frac{d\overline{T_g}}{dx}$ correspond au flux convectif du gaz,

- *x* désigne la position par rapport à l'entrée du canal,

- ρ_{sec} est la masse volumique de l'air sec égale à 1,2 kg m^{-3},

- c_{sec} la capacité calorifique de l'air sec égale à 1000 J K^{-1},

- V la vitesse du gaz,

- $h_i\left(\overline{T_g}(x) - T_p(x)\right)$ correspond à l'échange convectif avec la plaque,

La condition à la limite en x=0 est la suivante :

$$\overline{T_g}(x = 0) = T_1$$

● Les équations (3.6) et (3.7) forment un système couplé de 2 équations à 2 inconnues.

Une résolution numérique a été entreprise à l'aide de Matlab. Une fonction utilisant l'algorithme de Runge-Kutta a été utilisée, il s'agit de « bvp4c.m ». Elle procède par itération afin de trouver une solution approchée à ces équations différentielles. A la différence des fonctions « ode.m », elle est capable de résoudre ces équations lorsque les conditions aux limites ne sont pas établies à l'origine des axes.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.14 pour un débit de 0.1 L min^{-1} et sur la Figure III.15 pour 0.5 L min^{-1} avec $T_1 = 46$ °C et $T_3 = 9.5$ °C.

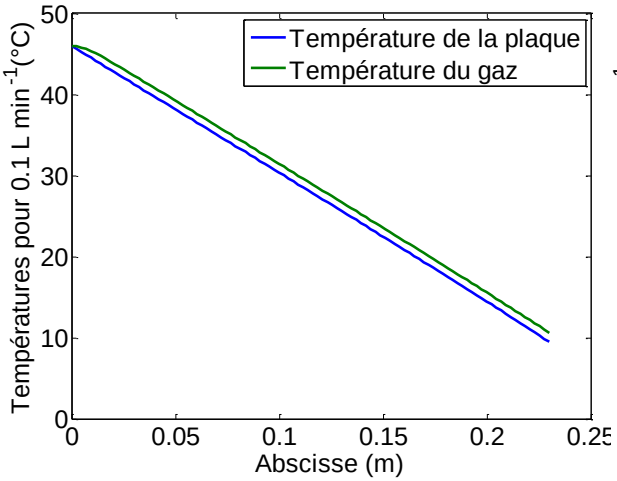


Figure III.14 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.1 L min^{-1} en air sec

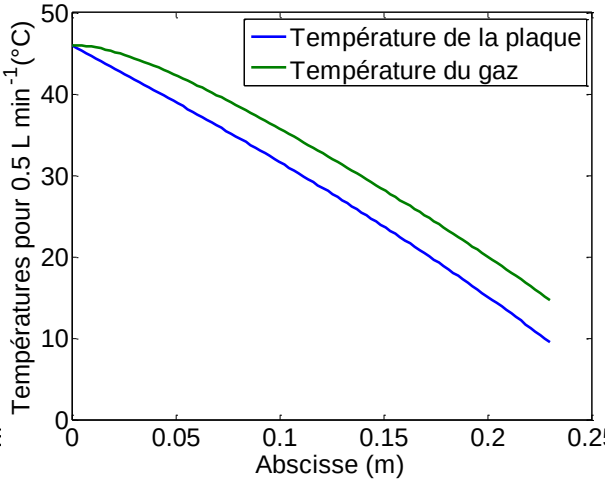


Figure III.15 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.5 L min^{-1} en air sec

Pour des débits relativement faibles (inférieurs à 0.1 L min^{-1}), l'écart entre la température de la plaque et celle du gaz n'excède pas 1°C. De plus, toutes deux suivent un profil linéaire.

En comparant ces deux figures, il est visible que plus le débit est élevé plus l'écart entre la température de la plaque et celle du gaz est important. Ainsi dans la partie haute de la gamme de débits étudiés, cet écart atteint 4.5°C. La variation de la température de la plaque est presque linéaire mais pas celle du gaz. Pour le débit de 0.5 L min^{-1}, soit dans le cas le plus défavorable, la température du gaz en sortie de canal est supérieure de 5°C à la température fixée par la plaque thermorégulatrice froide et ceci dans presque tout le canal à cause d'un

échange convectif insuffisant entre la paroi du canal et le gaz. Cependant, ceci n'a que peu d'influence sur les pertes de charge et sur l'écoulement car, en air sec, seuls la viscosité dynamique et le volume en sont impactés.

Il faut vérifier les profils de température en écoulement diphasique car c'est dans cette configuration qu'elles ont nettement plus d'importance.

2.4.2. Ecoulement d'air humide et d'eau

Lorsque le gaz circulant dans le canal est de l'air saturé en eau, il faut prendre en compte, en plus des transferts de chaleurs vus dans le cas précédent, la chaleur associée à la vapeur d'eau qui condense.

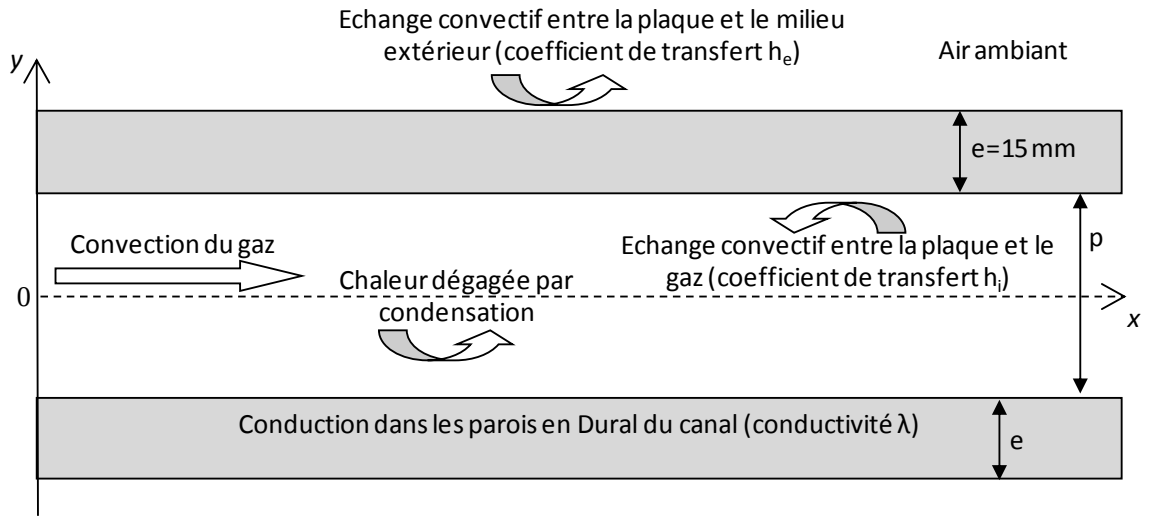


Figure III.16 : Echanges thermiques de la paroi du canal avec les fluides environnant

● Concernant le bilan effectué sur la plaque, un terme dû à la condensation est présent :

$$p = L_{cond}\,\dot{m}\,\frac{M_v}{M_a}\left(\frac{P_{sat}(T(x))}{P - P_{sat}(T(x))} - \frac{P_{sat}(T(x+dx))}{P - P_{sat}(T(x+dx))}\right) \tag{3.8}$$

L'équation obtenue est la suivante :

$$\frac{d^2T_p}{dx^2} - \frac{h_e}{\lambda e}\left(T_p(x) - T_\infty\right) - \frac{h_i}{\lambda e}\left(T_p(x) - \overline{T_g}(x)\right) + \frac{L_{cond}}{\lambda e}\,\dot{m}\,\frac{M_{vap}}{M_{sec}}\frac{d}{dx}\left(\frac{P_{sat}(T(x))}{P - P_{sat}(T(x))}\right) = 0 \tag{3.9}$$

Avec :

- $\frac{L_{cond}}{\lambda e}\ \dot{m}\ \frac{M_v}{M_a}\frac{d}{dx}\left(\frac{P_{sat}(T(x))}{P-P_{sat}(T(x))}\right)$, le terme dû à l'énergie libérée lors de la condensation des gouttes sur les parois du canal,

- L_{cond} est la chaleur latente de condensation de l'eau,

$$L_{cond} = 2250.10^3\ J\ kg^{-1}$$

- $\dot{m}$ est le débit massique de l'air en entrée de canal,

- M_{vap} est la masse molaire de la vapeur d'eau, égale à celle de l'eau soir 18g mol^{-1}

- M_{sec} est la masse molaire de l'air sec, égale à 29 g mol^{-1},

- le coefficient de convection avec le fluide intérieur n'est pas connu de façon précise. En effet, dans le canal un écoulement diphasique d'air et d'eau liquide a lieu ; plus précisément, comme on le verra dans la suite, de l'eau liquide est présente sur la paroi sous formes de gouttes ou de film. Le transfert de chaleur entre la paroi du canal et l'écoulement d'air humide dans la partie centrale du canal est donc différent du cas précédent. Deux cas sont à considérer :

- les gouttes et le film d'eau sont immobiles (il sera montré dans la suite que les gouttes d'eau restent fixées à la paroi tant qu'elles n'ont pas atteint une taille suffisante pour être entrainées par l'écoulement). Dans ce cas, les transferts de chaleur à la paroi font apparaitre une résistance thermique supplémentaire (très locale dans le cas des gouttes) de l'ordre de l'épaisseur du film ou de la taille de la goutte sur la conductivité thermique de l'eau liquide, ce qui correspond à une diminution du coefficient d'échange de chaleur entre la paroi et l'écoulement d'air humide. Une estimation de la résistance thermique de l'eau liquide sous forme de film conduit à une diminution d'au plus 5% de la valeur du coefficient d'échange.

- les gouttes ou le film sont entrainés par l'écoulement. Dans ce cas, les transferts thermiques à l'interface solide-fluide sont caractérisés par un coefficient d'échange calculé avec les propriétés thermiques du liquide meilleur conducteur de la chaleur que le gaz. Cependant, étant donnés les très faibles débits volumiques d'eau liquide (de l'ordre de 10^{-10} m^3 s^{-1} au maximum), les transferts de chaleur entre l'air humide et la paroi restent majoritairement dépendants de l'écoulement d'air humide.

La conductivité thermique de l'air sec et de l'air humide étant très voisines, le coefficient d'échange calculé pour l'écoulement d'air sec égal à 146 W m^{-2} K^{-1} est le même pour l'écoulement d'air humide. Cette valeur est celle utilisée pour obtenir les résultats présentés ci-dessous avec une variation de plus ou moins 10% pour la prise en compte des effets possibles de la présence des gouttes ou film liquide sur la paroi du canal.

● Le même terme source dû à la condensation est présent dans le bilan effectué sur le gaz. L'équation différentielle obtenue est :

$$Vp\rho_{sat}c_{sat}\frac{d\overline{T_g}}{dx} + h_i\left(\overline{T_g}(x) - T_p(x)\right) + L_{cond}\,\dot{m}\,\frac{M_{vap}}{M_{sec}}\frac{d}{dx}\left(\frac{P_{sat}(T(x))}{P - P_{sat}(T(x))}\right) = 0 \quad (3.10)$$

Avec :

- c_{sat} la capacité calorifique massique de l'air saturé en eau considérée constante sur la gamme de température 9.5-46°C et égale à 1020 J kg^{-1} K^{-1},

- ρ_{sat} est la masse volumique de l'air saturé en eau, calculée le long du canal à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_{sat} = \frac{10^5 - 230 * \exp\left(\frac{17.5 * T}{241 + T}\right)}{287 * (T + 273)}$$

Avec T, la température du gaz en °C (tout d'abord cette température est fixée égale à celle du canal puis une itération est effectuée afin de prendre celle du gaz en compte).

- e est l'épaisseur de la paroi du canal, égale à 15 mm,

- λ est la conductivité de la plaque en Dural®, égale à 160 W m^{-1} K^{-1}.

● De nouveau, un système de deux équations à deux inconnues $\overline{T_g}$ et T_p a été résolu.

Le calcul a été réalisé avec deux débits : un moyen de 0,1 L min^{-1} et un maximum de 0,5 L min^{-1} pour le canal de 0.7 mm de profondeur (Figure III.17 et Figure III.18).

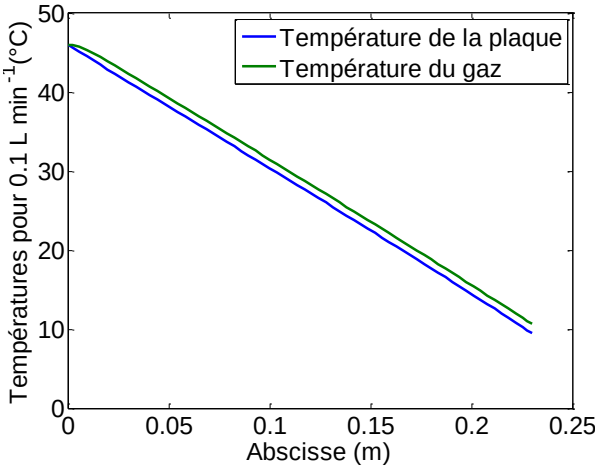


Figure III.17 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.1 L min^{-1} en air sec avec h_i=146W m^{-1} K^{-1}

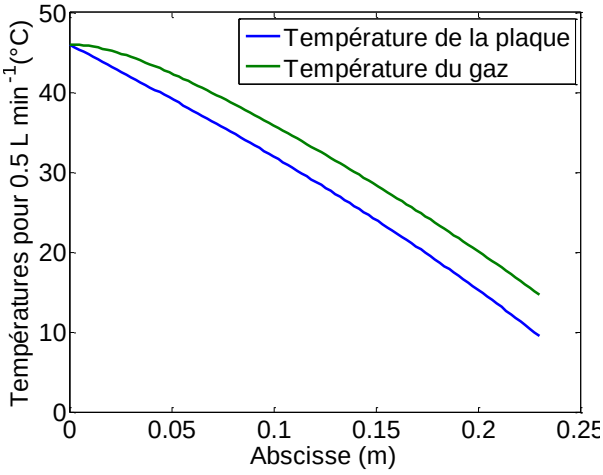


Figure III.18 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.5 L min^{-1} en air sec avec h_i=146W m^{-1} K^{-1}

Les écarts entre les températures de la plaque et du gaz sont les mêmes qu'en écoulement en air sec. De plus, plus le débit augmente et plus l'écart entre la température de la plaque et celle du gaz dans le canal est important. Pour des débits peu importants (inférieurs à 0,1 L min^{-1}), les profils de températures peuvent être considérés comme linéaire le long du canal et leur écart reste très faible (inférieur au degré Celsius). Pour le débit maximum de 0,5 L min^{-1}, l'écart de température entre la plaque et le gaz dans le canal calculé avec $h_i = 146$ W m^{-2} K^{-1} atteint 4.5°C. Cet écart de température peut être ramené à moins de 2°C avec un coefficient d'échange égal à 450 W m^{-1} K^{-1} qui reste une valeur plausible (non démontrée), dans le cas où le transfert de chaleur associé au mouvement des gouttes est pris en compte.

Par la suite, une approximation sera effectuée, à savoir que les deux profils de température seront considérés linéaires le long du canal :

$$T(x) = T_1 + (T_3 - T_1)\frac{x}{L} \tag{3.11}$$

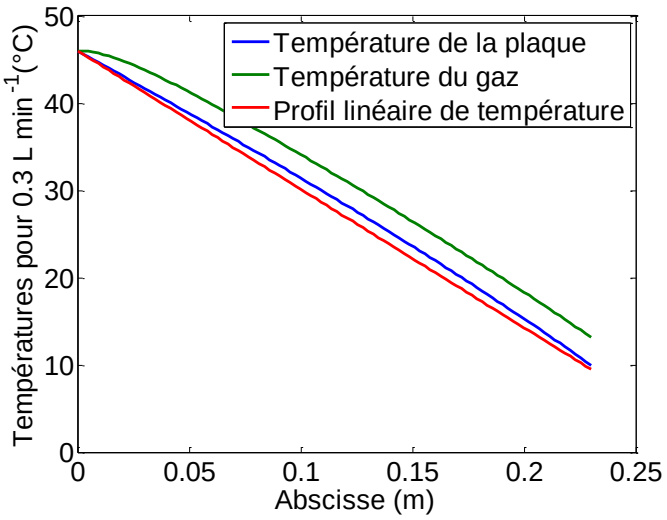


Figure III.19 : Profil des températures et linéarisation

Il est visible sur ce graphique que l'écart maximum entre le profil linéarisé et la température du gaz est maximum vers le centre du canal et vaut 4°C. Cependant, il faut relativiser cette valeur car sur le reste du canal l'écart est plus faible ; de plus, ce cas est presque extrême car il correspond à un débit élevé. L'écart n'est que de 1°C, au maximum, pour le débit de 0.1 L min^{-1}.

En conclusion il est possible de considérer que la température du gaz est à peu près égale à celle de la paroi. Ainsi la quantité d'eau condensée dans le canal est très proche de celle escomptée. La variation de la température du gaz sera considérée linéaire par la suite.

2.5. Variation du débit d'eau liquide dans le canal

Le débit d'eau condensée dans une pile en fonctionnement peut maintenant être comparé à celui de l'expérience ex situ réalisée avec l'hypothèse d'une décroissance linéaire de la température du gaz entre l'entrée et la sortie.

Sur la Figure III.20, les débits d'eau le long du canal sont représentés dans le cas d'une pile à combustible produisant une densité de courant uniforme et dans celui de l'expérience hors pile. Les calculs ont été réalisés pour une densité de courant uniforme de 0.5 A cm^{-2}, une température de l'humidificateur de 44°C ayant été obtenue en résolvant l'équation (2.18). Comme il a été montré dans l'équation (2.12), ce débit d'eau en pile est issu de la réaction d'oxydoréduction et de la condensation de l'air humide due à la diminution de son débit par consommation de l'oxygène.

La pression de vapeur saturante n'étant pas proportionnelle à la température, le débit d'eau dans l'expérience hors pile ne varie pas de façon linéaire avec l'abscisse.

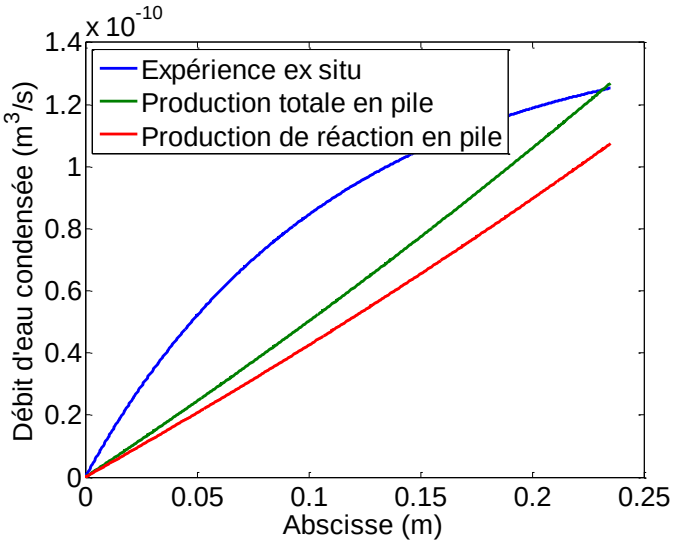


Figure III.20 : Comparaison des débits d'eau liquide en pile (0.5 A cm²) et dans l'expérience ex situ (0.1 L min^{-1}et α=0.5)

L'expérience hors pile inventée permet donc de simuler l'augmentation du débit d'eau le long du canal et d'avoir le même débit en sortie de canal que celui en pile.

La détermination de la température du gaz le long du canal a permis de connaitre la variation du débit d'eau liquide dans le canal. Il reste à expliciter les paramètres de fonctionnement.

3. Paramètres de fonctionnement

Dans l'équation (2.18) liant cette expérience au fonctionnement d'une pile à combustible, différents paramètres interviennent. La température de l'humidificateur en fonction du coefficient de partage de l'eau va ainsi être étudiée. De même, le lien entre le débit de gaz utilisé dans cette expérience et le courant surfacique, d'une pile à combustible, simulé va être décrit.

3.1. Surface active simulée

Une plaque bipolaire est souvent constituée de canaux en parallèle ou en serpentin. En coupe, une telle plaque est donc constituée de canaux et de dents, et bien souvent la largeur d'une dent est égale à celle d'un canal et le motif est périodiquement reproduit. Ainsi, la surface active (surface de l'électrode alimentée par le gaz circulant dans le canal) correspond à la somme de la surface d'un canal et des deux demi-surfaces de ses deux dents adjacentes. Pour un canal de longueur *L* et de largeur *l*, la surface active simulée vaut donc (Figure III.21):

$$S_a = 2 * l * L$$

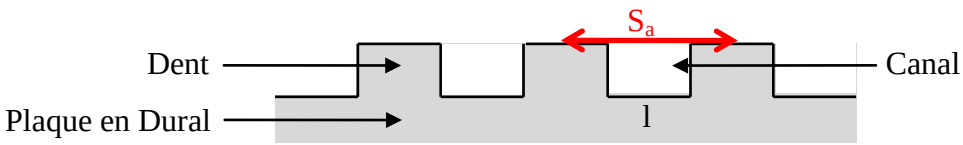


Figure III.21 : Vue en coupe d'une plaque bipolaire et représentation de la surface active

La largeur du canal sera fixée à 1 mm, sa longueur à 235 mm, la surface active vaudra donc 470 mm².

3.2. Densités de courant simulées

Les expériences réalisées doivent être caractéristiques du fonctionnement d'une pile à combustible. Ce paragraphe a pour objet de rappeler la relation qui existe entre le débit d'air et la densité de courant produite par une pile.

● D'après l'équation (2.1), le débit d'air en entrée est égal à :

$$N_{sec}^{e} = \frac{1}{0.2}\frac{I}{4F}S_{air} \qquad (3.12)$$

Or le débit d'air Q_{air}^{e} est couramment exprimé en L min^{-1} :

$$Q_{sec}^{e} = N_{sec}^{e} * 60 * V_m \tag{3.13}$$

Avec V_m, le volume molaire.

De plus, $I = j\, S_a$.

Avec j la densité de courant surfacique.

D'où :

$$j = \frac{4F}{5 * S_{air} * 60 * V_m * S_a} Q_{sec}^{e} \tag{3.14}$$

● Les mesures ont été réalisées en écoulement monophasique, air sec, puis en écoulement diphasique air, vapeur d'eau et eau liquide.

Le débit d'air sec a été fixé à différentes valeurs jusqu'à une valeur maximale correspondant à une densité de courant surfacique d'environ 2.2 A cm^{-2}. D'après la relation (3.14), le débit d'air correspondant varie de 0 à 0.5 NL min^{-1} dans les conditions standards utilisées dans une pile à combustible, c'est-à-dire, pour une stœchiométrie en air de 2.5. Le Tableau III.1 donne le débit d'air volumique en fonction de la densité de courant.

Débit d'air sec (Nl min^{-1})	0.0166	0.0500	0.0833	0.133	0.250	0.333	0.417	0.500
Densité de courant surfacique correspondante (A cm^{-2})	0.0743	0.224	0.373	0.597	1.12	1.49	1.86	2.23

Tableau III.1 : Correspondance entre le débit d'air sec et la densité de courant avec S_{air}=2.5

Dans la suite, les résultats seront donnés en fonction du débit. Il suffira de se référer à ce tableau pour établir la correspondance avec la densité de courant.

Le débit d'air maximum étant désormais connu, il est possible de déterminer la vitesse et le nombre de Reynolds. Ainsi pour le canal de 0.7 mm de profondeur, majoritairement utilisé, la vitesse maximale sera de 13 m s^{-1} soit un nombre de Reynolds de 650. L'écoulement sera donc toujours laminaire.

3.3. Coefficients de partage de l'eau simulés

Le coefficient de partage de l'eau, α, représente le rapport entre la quantité d'eau en sortie de canal à l'anode et la quantité totale d'eau produite.

D'après l'équation (2.18), afin de simuler une variation en pile du coefficient de partage de l'eau, la température de l'humidificateur a été fixée à différentes valeurs, comme indiquées dans le Tableau III.2, modifiant ainsi la quantité d'eau condensée dans l'expérience.

α	0	0.25	0.5	0.75
T_h (°C)	54	49	44	33
T_1 (°C)	56	51	46	35

Tableau III.2 : Températures de l'humidificateur et du gaz en entrée de canal en fonction du coefficient de partage de l'eau

Ces modifications de la température de l'humidificateur impliquent aussi une modification de la température de la plaque thermorégulatrice d'entrée T_1 fixée à environ 2°C de plus que T_h.

● Lors des expériences, un débitmètre contrôle le débit d'air sec en amont de l'humidificateur. Or dans le canal, c'est de l'air sec ou de l'air humide saturé en eau qui circule. Ce débit total sera donc la variable principale et l'abscisse de la majorité des graphes. En conséquence, il faut relier le débit d'air total au débit d'air sec. Le débit total est la somme du débit d'air sec et du débit de vapeur d'eau, soit :

$$Q_{total} = Q_{sec}\left(1 + \frac{P_{sat}(T_{bulleur})}{P - P_{sat}(T_{bulleur})}\right) \tag{3.15}$$

Avec $P = 1\ bar$

Le débit total varie donc avec le coefficient de partage de l'eau. Si l'on considère α fixé à 0.5, la température de l'humidificateur sera de 44°C et il sera possible d'en déduire la pression de vapeur saturante associée.

$$P_{sat}(44°C) = 9\,.10^3\ Pa$$

Ainsi, dans la plupart des expériences présentées, le débit total obtenu en entrée sera égal à :

$$Q_{total} = Q_{sec}\,(1 + 0.099) \tag{3.16}$$

Les différents paramètres de fonctionnement permettant de réaliser l'étude expérimentale dans des conditions similaires à celles correspondant au fonctionnement d'une pile à combustible sont désormais explicités. L'influence du coefficient de partage de l'eau sera étudiée dans le chapitre suivant. L'abscisse de tous les futurs graphiques sera le débit total.

4. Procédure expérimentale, résultats et traitement des données

Dans ce chapitre le cas présenté est celui du canal de 0.7 mm de profondeur avec un revêtement neutre (angle de contact de 87°); la stœchiométrie en air est de 2.5 et le coefficient de partage de l'eau de 0.5.

L'objectif de cette partie est de présenter les différents outils d'analyse utilisés pour caractériser l'écoulement diphasique dans les canaux de piles à combustible.

4.1. Durées d'acquisition

Dans un premier temps, les pertes de charge ont été mesurées pour de l'air sec puis dans un second temps, elles l'ont été pour de l'air saturé en eau à l'entrée du canal.

Pour l'air sec, les pertes de charge à sec ont été enregistrées pendant 14 min afin d'être sûr d'avoir atteint le régime permanent. Avec l'écoulement diphasique, les pertes de charge ont été enregistrées pendant une durée qui passe d'environ 24h, pour le plus faible débit, à 40 min pour le plus grand. Ceci est dû aux faibles fréquences des fluctuations observées aux plus faibles débits. Ces durées d'acquisition sont largement supérieures à celles de l'établissement du régime que ce soit en air sec ou en air humide.

4.2. Résultats bruts et mise en évidence des bouchages/débouchages à l'aide des pressions partielles et des observations directes

Les mesures des pertes de charge ont été effectuées en air sec puis en air humide. Un phénomène de fluctuations répétitives est observé en air humide alors qu'en air sec les mesures de pertes de charge sont constantes.

4.2.1. En air sec

L'évolution au cours du temps des pertes de charge (ΔP) totales et du débit d'air sec imposé sont tracées sur la Figure III.22.

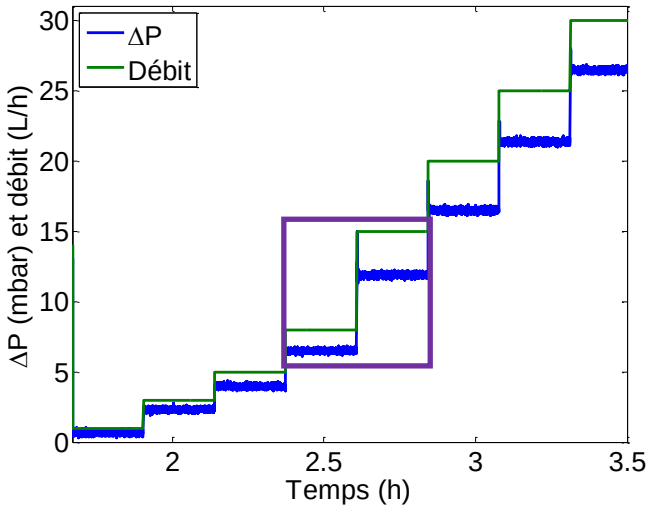


Figure III.22 : PDC en air sec pour le canal de 0.7 mm de profondeur

Un zoom de ce graphique aux débits de 8 et 15 L h^{-1} est réalisé sur la Figure III.23.

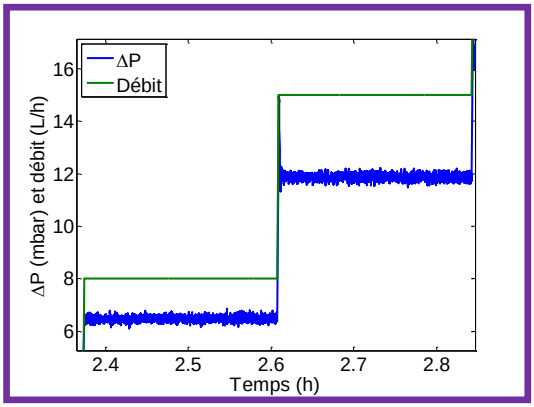


Figure III.23 : Zoom sur 2 débits (8 et 15 L h^{-1})

En air sec, à débit fixé, les pertes de charge sont constantes (aux fluctuations dues au bruit de mesure près). Il est aussi visible que les pertes de charge augmentent avec le débit. Elles passent de 0.5 mbar pour un débit égal à 0.0166 L min^{-1} à 26 mbar pour 0.5 L min^{-1}.

4.2.2. En air humide

Comme indiqué précédemment, lorsque l'expérience est réalisée avec de l'air saturé en eau en entrée de canal, les durées de maintien de chaque débit sont différentes de celles en air sec et dépendent du débit.

Les résultats bruts sont présentés sur la Figure III.24 pour l'ensemble des débits, de 0.018 NL min^{-1} à 0.53 NL min^{-1}.

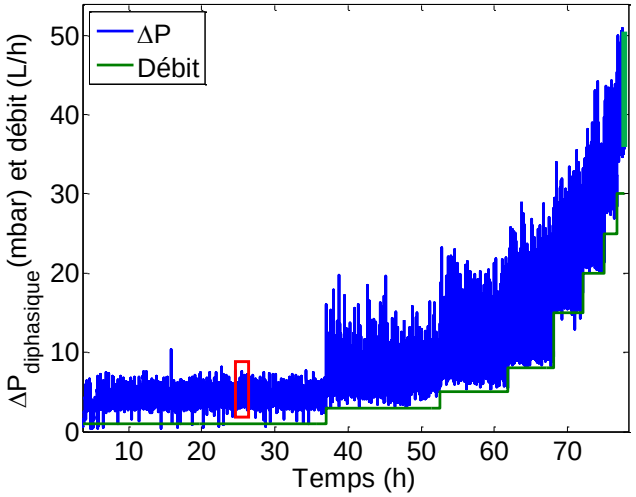


Figure III.24 : PDC en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur ; les rectangles correspondent aux zooms observés sur la Figure III.25 et la Figure III.27

Sur ce graphique il est possible de voir que les pertes de charge en écoulement diphasique augmentent avec le débit tout comme dans le cas de l'air sec. Par contre, des fluctuations nettement supérieures sont présentes.

La Figure III.25 présente un zoom des pertes de charge mesurées pour un débit faible de 0.026 NL min^{-1} (0.12 A cm^{-2}).

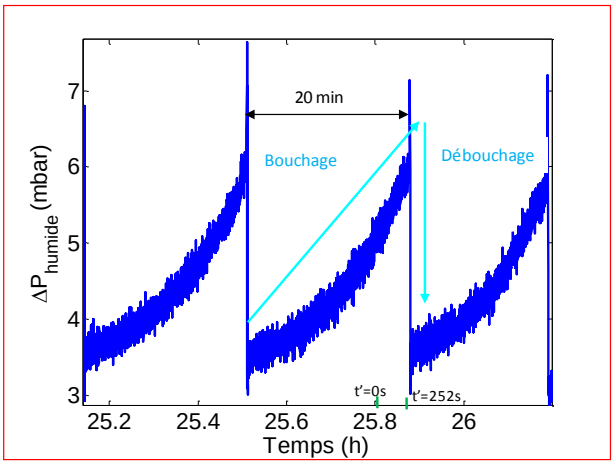


Figure III.25 : PDC en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur (zoom sur un débit faible : 0.026 NL min^{-1} durant 1 h)

Sur ce zoom, de lentes augmentations des pertes de charge suivies de brusques diminutions sont visibles. Ceci correspond aux bouchages et aux débouchages successifs du canal avec l'eau liquide. Des gouttes d'eau grossissent et coalescent, obstruant ainsi de plus en plus le canal jusqu'à ce que la hauteur de la goutte soit proche de la profondeur du canal et que les pertes de charge valent environ deux fois celles en air sec ; à partir de cet instant, les gouttes d'eau sont évacuées rapidement par l'écoulement. Pour ce débit, la période de ce phénomène

est de l'ordre de quelques dizaines de minutes. L'amplitude des variations est assez importante puisque les pertes de charge passent du simple au double.

Afin de valider cette hypothèse sur la croissance des gouttes d'eau dans le canal, l'écoulement a été observé avec la caméra présente sur le dispositif.

Sur la Figure III.26, le second bouchage et débouchage visible sur la Figure III.25 est présenté.

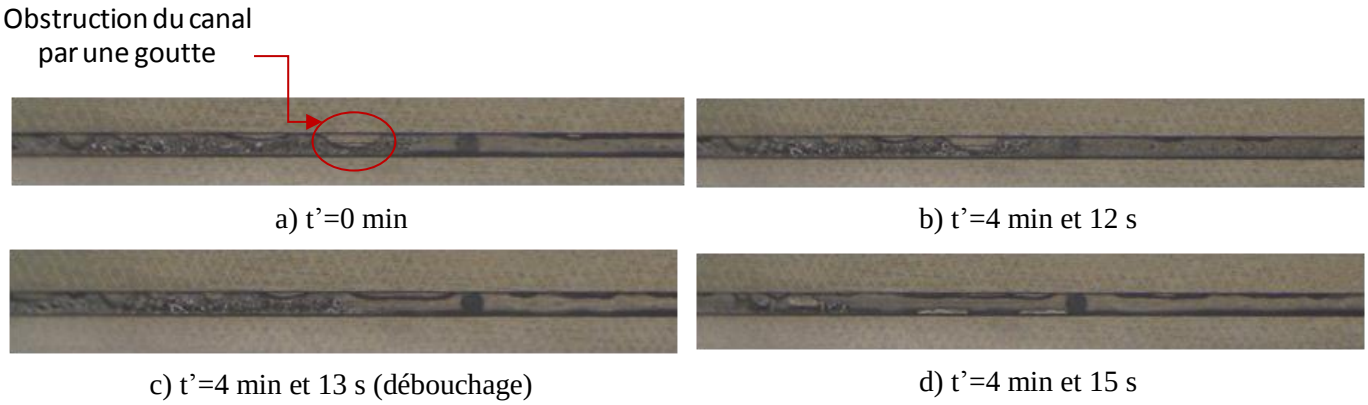


Figure III.26 : observation à la caméra d'un bouchage et d'un débouchage à un débit de 0.026 L min^{-1}

En comparant les pertes de charge et ces observations, il en ressort que lorsque le canal commence à se boucher, par obturation par des gouttes d'eau, les pertes de charge augmentent progressivement (a). Lorsque le canal est suffisamment bouché (b), elles deviennent maximales puis une goutte d'eau, formée par coalescence de gouttelettes, décroche (c). Ceci s'accompagne d'une diminution brutale des pertes de charge ; c'est le débouchage. Les différents comportements dans les différentes zones du canal seront détaillés par la suite.

La Figure III.27 correspond aux pertes de charge mesurées pour un débit élevé de 0.46 NL min^{-1} (2.1 A cm^{-2}).

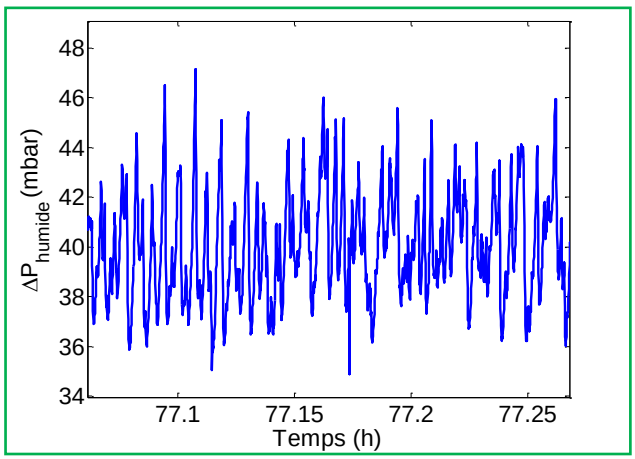


Figure III.27 : PDC en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur (zoom sur un débit élevé : 0.46 NL min^{-1} durant 12 min)

Pour ce débit, les pertes de charge fluctuent aussi mais leur période est beaucoup plus faible (inférieure à la minute) que celle observée à faible débit.

Pour des débits faibles, les bouchages/débouchages semblent avoir une fréquence faible et une amplitude importante. Ainsi, sur l'exemple de la Figure III.25, la période de ce phénomène est de 30 min. L'amplitude des pertes de charge totales entre le bouchage et le débouchage est d'environ 2.5 mbar autour d'une valeur moyenne de 5 mbar ; alors que pour 0.46 NL/min (Figure III.27), la fréquence est de l'ordre de quelques dizaines de secondes et la variation moyenne de 8 mbar autour d'une valeur moyenne d'environ 40 mbar (Tableau III.3).

	Faible débit : 0.026 NL min^{-1}	Débit élevé : 0.46 NL min^{-1}
Période des bouchages/débouchages	30 min	Dizaine de secondes
Amplitude des variations des PDC	2.5 mbar	8 mbar
Valeur moyenne des PDC	5 mbar	40 mbar

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres de l'écoulement diphasique

Les pertes de charge en écoulement diphasique au niveau des pics de bouchage atteignent ainsi en moyenne une valeur égale à deux fois celle en air sec à faible débit alors qu'elle n'est que de 1.2 fois environ pour le débit supérieur.

L'augmentation de la fréquence des bouchages/débouchages avec le débit s'accompagne donc d'une diminution de leur amplitude relative.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'à faibles débits, les gouttes ne sont pas entrainées immédiatement ; elles ont donc le temps de grossir et de coalescer pour former de plus grosses gouttes. Ces dernières vont diminuer la section de passage de l'air, voir obstruer le canal, provoquant ainsi une hausse importante des pertes de charge. Puis, lorsque la goutte atteint une taille suffisante, elle est brusquement entrainée par l'écoulement. Ceci se répercute sur la courbe de pertes de charge par une rapide chute de sa valeur pour retomber, la plupart du temps, à un niveau proche de sa valeur en air sec : cette observation est cohérente avec le fait que le canal a été presque complètement vidé par l'entrainement des gouttes situées à l'aval de celle qui est en mouvement.

A forts débits, l'arrachage des gouttes est toujours présent mais la taille nécessaire est plus petite. Ainsi, les débouchages sont plus fréquents et les pertes de charge n'atteignent jamais une valeur très élevée par rapport à celles à sec.

4.3. Caractérisation du signal par sa moyenne, son coefficient de pertes de charge diphasique, sa période et son écart type

Il a été vu dans le paragraphe précédent que les signaux comportent des pics répétitifs. Il convient donc d'analyser ces signaux avec des outils mathématiques afin d'en tirer le maximum d'informations pouvant caractériser les types d'écoulement.

4.3.1. Moyennes des pertes de charge en air sec et en écoulement diphasique

Pour chaque débit, la première caractérisation du signal se fera à l'aide de sa moyenne.

En diphasique, les fluctuations sont particulièrement importantes. A débit constant, une moyenne des pertes de charge est donc calculée afin de pouvoir apprécier l'écart par rapport aux valeurs en air sec. La moyenne sera effectuée sur toute la durée de chaque palier de débit excepté le premier cinquième pour s'abstraire du temps d'établissement.

La Figure III.28 représente la variation des moyennes des pertes de charge en air sec et en air humide en fonction du débit (d'air sec ou d'air humide en entrée de canal).

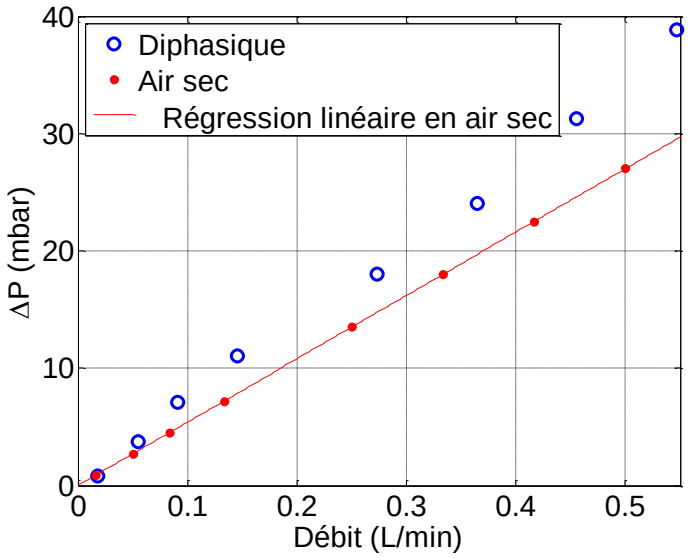


Figure III.28 : Moyenne des pertes de charge pour chaque débit en air sec et en écoulement diphasique pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre et α=0.5

Les pertes de charge en diphasique sont supérieures à celles en air sec car en diphasique la présence d'eau réduit la section de passage de l'air. Les pertes de charge en air humide augmentent avec le débit, et d'autant plus à faibles débits (débits inférieurs à 0.13 L/min) qu'à débits élevés où leur variation devient quasiment linéaire. Ce type de variation a été observé dans la littérature par Zhang et al. [134] et s'expliquerait par une transition entre le régime de goutte et le régime stratifié.

Les pertes de charge en air sec sont modélisées à l'aide d'une régression linéaire du type :

$$\Delta P_{sec} = \beta \, Q_{air} \tag{3.17}$$

La valeur de β obtenue vaut 49.43.

Cette valeur de β sera nécessaire par la suite afin de calculer les pertes de charges en air sec pour le même débit total que celui en diphasique ; la relation entre les différents débits ayant été explicitée par l'équation (3.15).

Pour caractériser les écoulements, des autres grandeurs issues de ces données brutes vont être introduites.

4.3.2. Coefficient de pertes de charge diphasique

Afin de caractériser l'écoulement diphasique, le coefficient de pertes de charge diphasique ΔP^* est utilisé. Il est donné par l'expression suivante :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P_{humide}}{\Delta P_{sec}} \tag{3.18}$$

Où ΔP_{sec} est la perte de charge calculée grâce à la linéarisation de la courbe des pertes de charge en air sec, de la relation (3.17), au même débit total que celui en diphasique en entrée de canal. Les variations de ce coefficient en fonction du débit total sont présentées sur la Figure III.29.

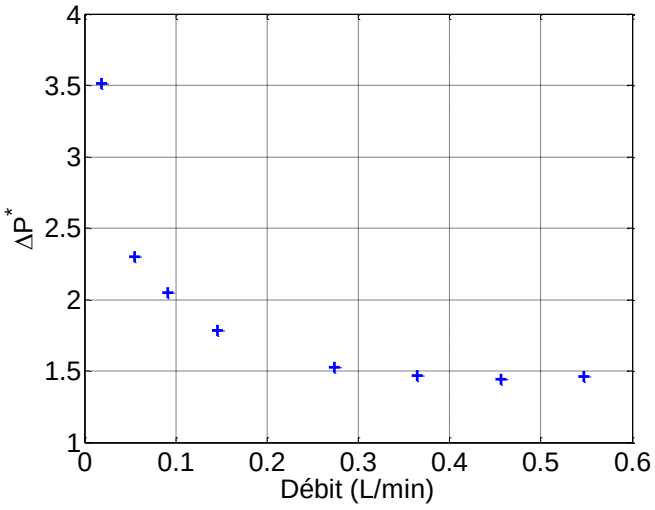


Figure III.29 : Coefficient de pertes de charge diphasique en fonction du débit pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre

Le coefficient de pertes de charge diphasique décroit quand le débit augmente, d'autant plus rapidement que le débit est faible. Il finit par se stabiliser à une valeur voisine de 1.5 aux débits élevés à partir de 0,36 L min^{-1}.

4.3.3. Fluctuations des pertes de charge

Les écarts types en diphasique et en air sec sont présentés sur le graphique suivant (Figure III.30). Ils permettent de juger de la variation des pertes de charge autour de leur valeur moyenne.

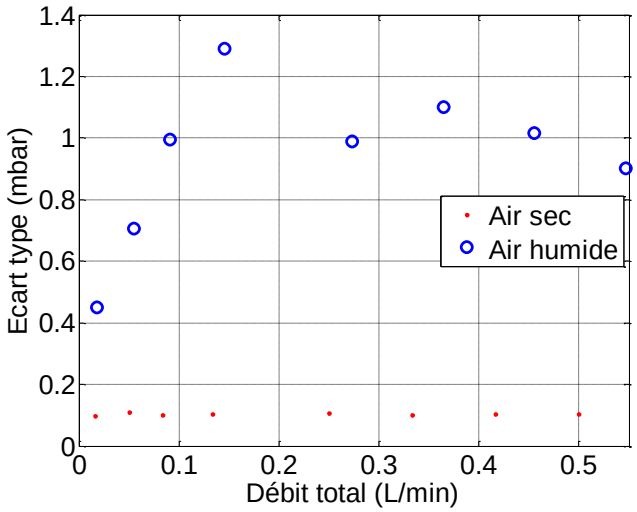


Figure III.30 : Ecarts types en air sec et en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre et α=0.5

En air sec, l'écart type pour chaque mesure est très faible. A l'inverse, en air humide les écarts types sont importants. Ceci s'explique par des bouchages et débouchages qui font fluctuer les pertes de charge autour d'une valeur moyenne. Un maximum semble être atteint pour un débit d'environ 0.15 NL min^{-1}.

4.3.4. Période des bouchages/débouchages

Trois méthodes différentes ont été utilisées pour obtenir une valeur de la fréquence des bouchages et débouchages. Tout d'abord, une méthode dite de « visionnage à l'œil nu » des pics de pertes de charge a permis de donner une valeur approximative de cette fréquence (Tableau III.4). 30 bouchages et débouchages sont présentés sur chaque graphique.

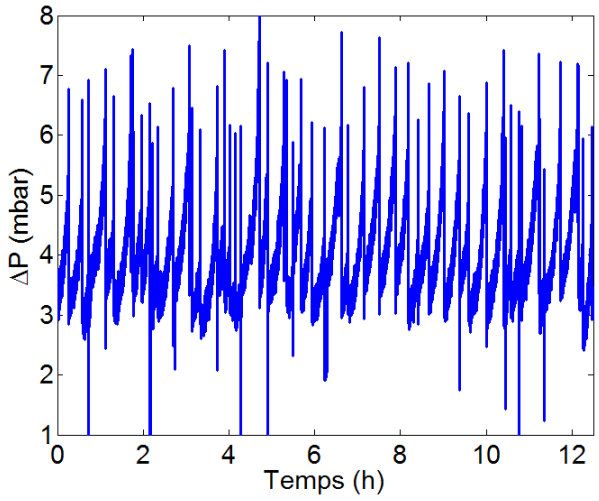
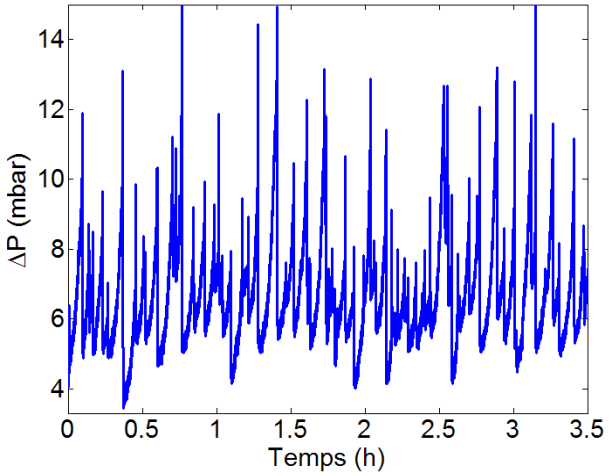
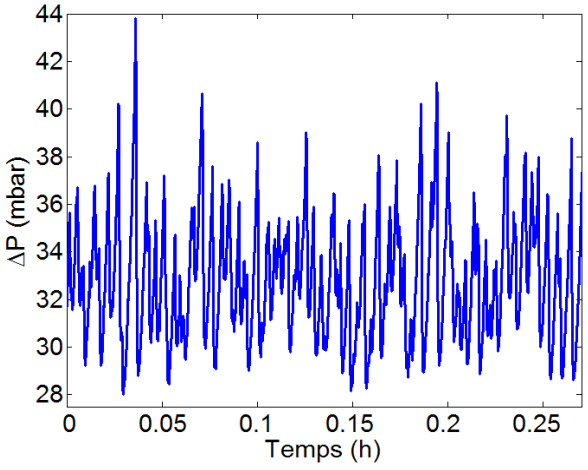
Débit (L min^{-1})	Pertes de charge (mbar)	Période (s)
0.018		1500
0.053		420
0.44		34

Tableau III.4 : Détermination à l' « œil nu » des périodes de bouchages/débouchages pour différents débits

Puis, par une méthode d'autocorrélation, il a été possible d'extraire la fréquence qui semblait dominante. Cela a cependant été complexe car en réalité, il y a beaucoup de fréquences et en général, aucune ne prédomine largement sur les autres. Le même problème a été rencontré

avec une méthode de recherche par transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform : fft). En comparant ces trois résultats, il a été choisi de déterminer la fréquence par la méthode d'autocorrélation. Dans la suite, les résultats seront donnés en période plutôt qu'en fréquence des fluctuations de pression. Ces résultats sont présentés dans un repère semi-logarithmique sur la Figure III.31 pour le canal de 0.7 mm de profondeur.

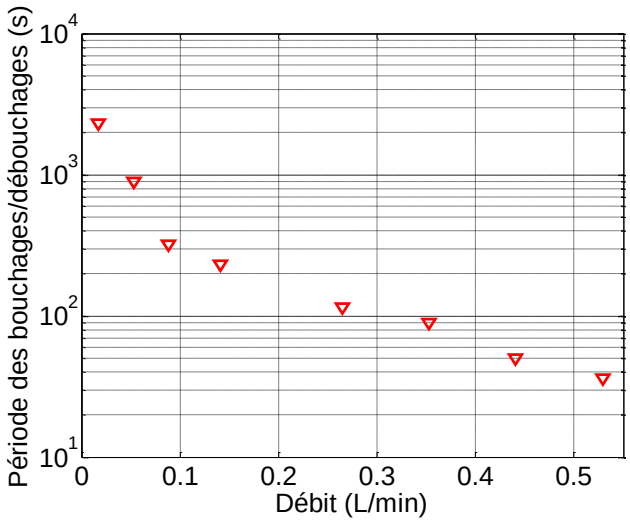


Figure III.31 : Période des bouchages/débouchages pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre et α=0.5

Il est possible de voir que la période caractéristique diminue avec le débit d'autant plus vite qu'il est faible.

4.4. Variations locales et différents modes d'écoulement

Comme il a été vu précédemment, en écoulement diphasique, la perte de charge totale fluctue au cours du temps, fluctuations que l'on attribue aux bouchages/débouchages du canal par de l'eau liquide qui n'est pas évacuée instantanément et qui pose donc des problèmes pour le fonctionnement des piles. Le dispositif expérimental mis en place permet la mesure des pertes de charge locales ; il est donc intéressant de voir si leur comportement est similaire à celui des pertes de charge totales. Leur étude sera menée sur une durée courte, lorsque les résultats n'étaient pas faussés par la présence d'eau dans les tuyaux de prises de pression.

La Figure III.32 donne un exemple des fluctuations des pertes de charge totales et locales obtenues pour le canal de 0.4 mm de profondeur et un débit de 0.0166 L/min.

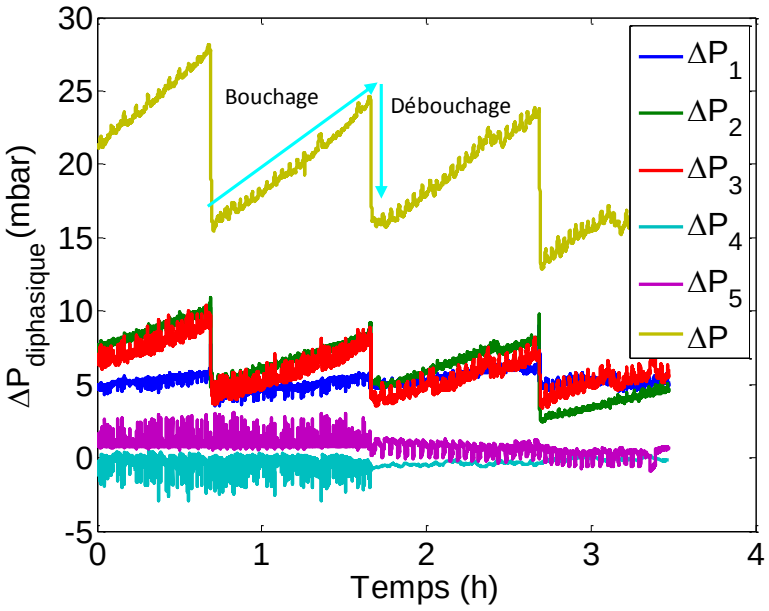


Figure III.32 : Pertes de charge au cours du temps pour un débit d'air humide de 0,0166 L/min et le canal de 0,4 mm de profondeur

A l'aide du dispositif et de sa caméra décrit au début du chapitre, il a été possible d'observer les écoulements diphasiques dans ce canal. Trois zones avec différents comportements peuvent être mises en évidence (Figure III.33). La perte de charge locale ΔP_1 est mesurée dans la zone 1, ΔP_2 et ΔP_3 sont mesurées dans la zone 2 et ΔP_4 et ΔP_5 sont mesurées dans la zone 3.

Les observations sont les suivantes :

- tout d'abord, dans la zone 1, la perte de charge locale ΔP_1 est supérieure à sa valeur à sec (0,7 mbar) et elle est à peu près constante au cours du temps. Ceci s'explique par le fait que c'est dans cette zone que les gouttes d'eau commencent à apparaitre.

- ensuite, dans la seconde zone, l'évolution des pertes de charge locales ΔP_2 et ΔP_3 est différente. En effet, ces pertes de charge en air humide sont supérieures à celles en air sec, mais en plus elles ne sont pas du tout constantes. Ainsi, les bouchages et débouchages sont repérables (Figure III.32) par des augmentations progressives des pertes de charge puis par une diminution brutale. Ceci s'expliquant par le fait que les gouttes qui se forment dans cette zone grossissent et finissent par coalescer les unes avec les autres puis par se décrocher.

- enfin, dans la dernière partie du canal (zone 3), les pertes de charge locales 4 et 5 sont environ égales à celles mesurées à sec car il y a peu de gouttes dans ces portions de canal puisque ces dernières sont emportées par les gouttes qui décrochent en amont ; elles n'ont donc pas le temps de grossir pour obstruer la conduite. Il ne reste qu'un film d'eau qui s'écoule le long de la paroi. La valeur légèrement inférieure à 0,7 mbar pour la PDC locale 4

est certainement due à la pénétration d'une petite goutte dans le tuyau du capteur de pression qui fausse légèrement la mesure.

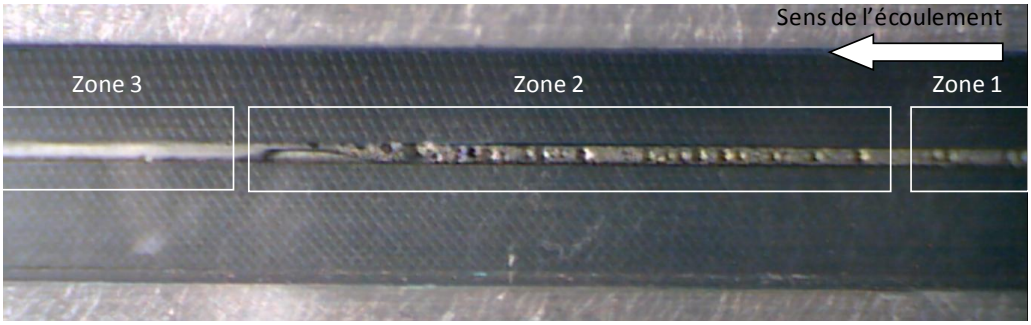


Figure III.33 : Photo de l'écoulement diphasique dans le canal avec différentes zones observables

Les mesures des pertes de charge locales et globales ont donc permis de mettre en évidence des séquences de bouchages et de débouchages. A faible débit, la perte de charge dans le canal augmente progressivement puis diminue brutalement. La fréquence de ces séquences augmente avec le débit. Par ailleurs il est montré que le rapport des ΔP diphasiques moyennées par celles en air sec décroit avec le débit. Enfin des observations directes de l'écoulement couplées avec les mesures ont permis de situer une zone dans laquelle les gouttes grossissent et coalescent jusqu'à atteindre une taille suffisante pour être arrachées par l'écoulement puis emportées.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir présenté l'expérience et son protocole, le profil de température de la plaque a été calculé afin de déterminer celui du gaz. Après avoir montré que ce dernier peut être considéré comme linéaire et égal à celui de la plaque, il a été possible d'établir la variation de l'eau liquide dans le canal et de la comparer à celle d'une pile à combustible. Le point suivant a concerné la détermination des paramètres de fonctionnement de l'expérience afin de simuler différents points de fonctionnement d'une PEMFC. Enfin l'accent a été porté sur les outils à disposition permettant de caractériser l'écoulement diphasique. Il a été montré grâce aux pertes de charge, aux écarts types et à la visualisation qu'une succession de bouchages et de débouchages a lieu. Ce phénomène peut être caractérisé grâce à sa période.

Celle-ci diminue avec le courant surfacique. Cette observation est essentielle car elle indique que pour des débits suffisamment élevés, le débouchage des canaux de piles à combustible aura lieu suffisamment fréquemment pour éviter toute obturation du canal. De plus l'observation de différents types d'écoulement le long du canal a été mise en relation avec les variations des pertes de charge locales.

Désormais il reste à utiliser ces outils pour étudier l'influence de différents paramètres sur l'écoulement diphasique. Ils toucheront à la fois à la plaque dans laquelle est gravé le canal et aux conditions de fonctionnement.

Chapitre IV: Etude de l'influence de paramètres sur l'écoulement diphasique

Le principe de l'expérience et le traitement des données ayant été présentés dans le chapitre précédent, les outils d'analyse sont maintenant utilisés pour étudier l'influence de plusieurs paramètres sur les écoulements diphasiques dans les canaux des piles à combustible. Les paramètres étudiés sont : la profondeur et le revêtement des canaux, le coefficient de partage, le nombre de canaux et la présence ou non d'une GDL. Les pertes de charge mesurées en air sec et en écoulement diphasique sur toute la longueur du canal sont à la base de ces études.

1. Reproductibilité des expériences

Dans un premier temps, il est important de vérifier que l'expérience présentée est reproductible. En effet, le processus de formation des gouttes d'eau est stochastique. Lothe et Pound [82] puis Reiss [102] ont élaboré des modèles de formation de gouttes d'eau à partir de vapeur d'eau en se basant sur des considérations de physique statistique. La nucléation est hétérogène de par la présence des parois plus ou moins rugueuses et des possibles impuretés (poussière dans le canal par exemple qu'il n'est pas possible de maitriser). De plus, des variations de la température ambiante (± 5°C) au cours des trois jours d'une expérience modifiaient légèrement la température du Lauda froid (± 0,5°C). Pour juger de l'impact de ces facteurs non maitrisables, deux expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions et leurs résultats vont être comparés.

Le canal étudié est le monocanal de 0.7 mm de profondeur, d'angle de contact de 87° correspondant à un revêtement neutre, sans GDL et avec un coefficient de partage de l'eau de 0.5.

Les pertes de charge mesurées avec de l'air sec puis en écoulement diphasique lors de deux expériences sont comparées sur les graphes ci-dessous.

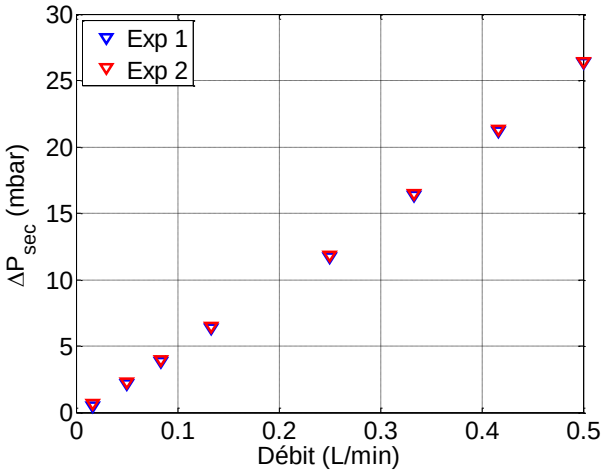


Figure IV.1 : Comparaison des pertes de charge en air sec pour les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre)

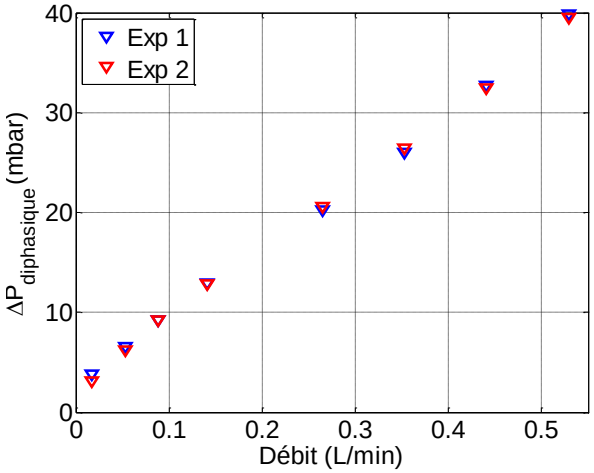


Figure IV.2 : comparaison des pertes de charge en air humide pour les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre)

La Figure IV.1 montre qu'en air sec, l'expérience est tout à fait reproductible. En effet, le phénomène de condensation d'eau n'ayant pas lieu, presqu'aucun facteur ne pourrait expliquer des écarts. Quant aux pertes de charge en écoulement diphasique présentées sur la Figure IV.2, la reproductibilité est légèrement moins bonne mais reste tout à fait convenable, les écarts relatifs n'excèdent pas 6%.

Les écarts légèrement supérieurs observés aux faibles débits sont probablement dus au phénomène de bouchages et de débouchages très lent. La durée limitée de l'expérience, bien qu'étant tout de même de plus de 30h, peut donc avoir une influence sur les résultats moyens. En effet, dans la suite, il sera montré que la période des bouchages et des débouchages est d'environ 2500 secondes pour un débit de 0.0176 L min^{-1}. Durant ces 30 heures, 43 bouchages en moyenne ont donc eu lieu, ce qui reste assez faible. Une seconde raison de ces écarts est la légère modification de la position du front de condensation observée à l'aide de la caméra (section 1.8 du chapitre III).

Les coefficients de pertes de charge diphasique (rapport entre les pertes de charge en écoulement diphasique et celles en air sec) correspondant aux deux expériences sont présentés sur la figure ci-dessous.

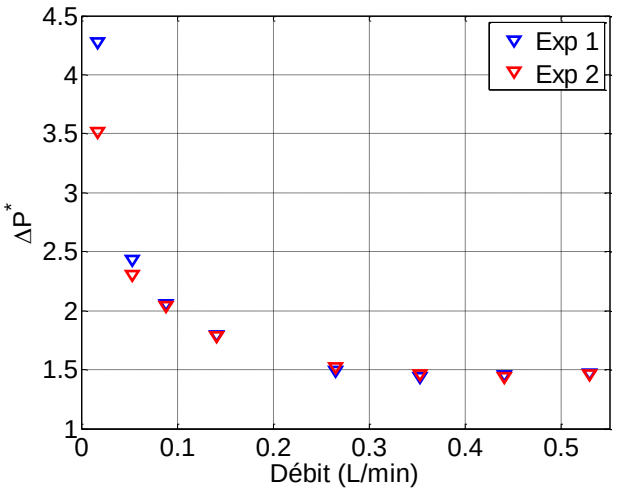


Figure IV.3 : Comparaison du coefficient de pertes de charge diphasique pour les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre)

La reproductibilité du coefficient de pertes de charge diphasique est identique à celles des pertes de charge diphasique (Figure IV.3).

Bien que les différences observées précédemment sur les pertes de charge moyennes et sur le coefficient de perte de charge restent très faibles, les variations des écarts types avec le débit total données par les deux expériences peuvent être différentes comme on peut le voir sur la Figure IV.4 ci-dessous.

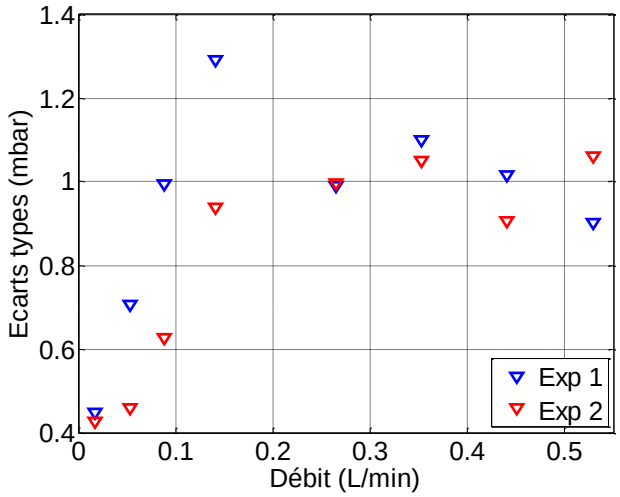


Figure IV.4 : Comparaison des écarts types entre les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre)

A faible débit, les écarts types mesurés lors de la deuxième expérience sont inférieurs à ceux mesurés lors de la première. A plus fort débit (supérieur à 0.2 l/min), les différences sont moins importantes.

Certains éléments extérieurs peuvent perturber les expériences et engendrer des écarts entre deux manipulations successives. Il est possible de citer les variations de température et de pression ambiante ou des faibles vibrations du montage expérimental.

Il faudra donc considérer ces valeurs d'écarts types avec une incertitude pouvant aller jusqu'à 35% environ.

Les périodes des fluctuations de pression obtenues par la méthode d'autocorrélation sont données sur la Figure IV.5.

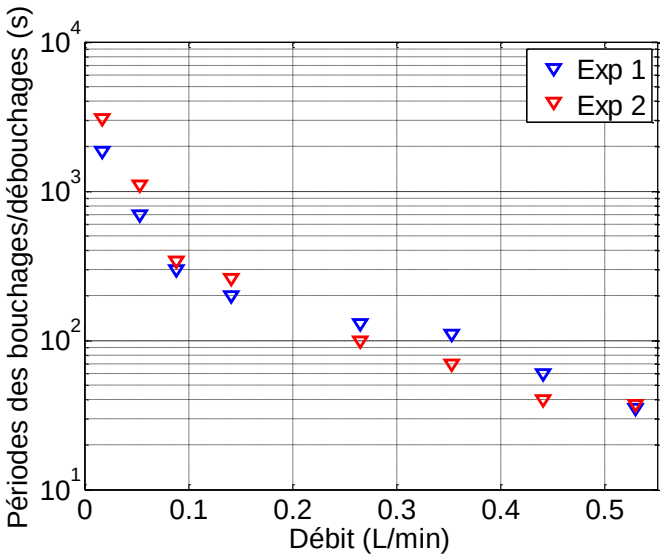


Figure IV.5 : Comparaison des périodes des bouchages et débouchages entre les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre)

La représentation en échelle semi-logarithmique rend peu visible les écarts entre ces 2 expériences bien que ceux-ci atteignent 60%. Cependant, la décroissance avec le débit de la période reste semblable pour les deux expériences réalisées.

Au vu de ces résultats, il est possible de conclure que les reproductibilités des pertes de charge, monophasique et diphasique, et des coefficients de pertes de charge diphasique sont bonnes. A faibles débits, elles le sont un peu moins sur les écarts types et sur les périodes des bouchages et débouchages, mais les variations restent identiques. Il sera donc possible de dégager des tendances dans les études suivantes.

2. Influence de la profondeur des canaux

En effectuant la synthèse de différents articles [69] [76] [70] [109] et en prenant en compte les dimensions de canal utilisées par les constructeurs de piles à combustible, il apparait que la profondeur et la largeur des canaux comprises entre 0,5 mm et 1,5 mm présentent des optimums de performance électrique pour des géométries standards (canaux en serpentins, parallèles, voire interdigités). Les variations au sein de cet intervalle dépendent de facteurs tels que les conditions de fonctionnement, les caractéristiques de l'AME, et la méthode de fabrication. La largeur des dents des canaux est quant à elle souvent égale à la largeur des canaux.

Une série d'expériences a donc été réalisée avec un monocanal de différentes profondeurs : 0.4, 0.7 et 1 mm. La largeur de chaque canal est identique, égale à 1mm. Le matériau a été recouvert uniquement de Nickel pour disposer d'un angle de contact $\boldsymbol{\theta_S}$ le plus homogène possible et peu altérable au cours des expériences.

2.1. Influence de la profondeur du canal sur les pertes de charge

Les pertes de charge mesurées avec de l'air sec et en écoulement diphasique sont présentées sur la Figure IV.6 ci-dessous pour les trois profondeurs du canal.

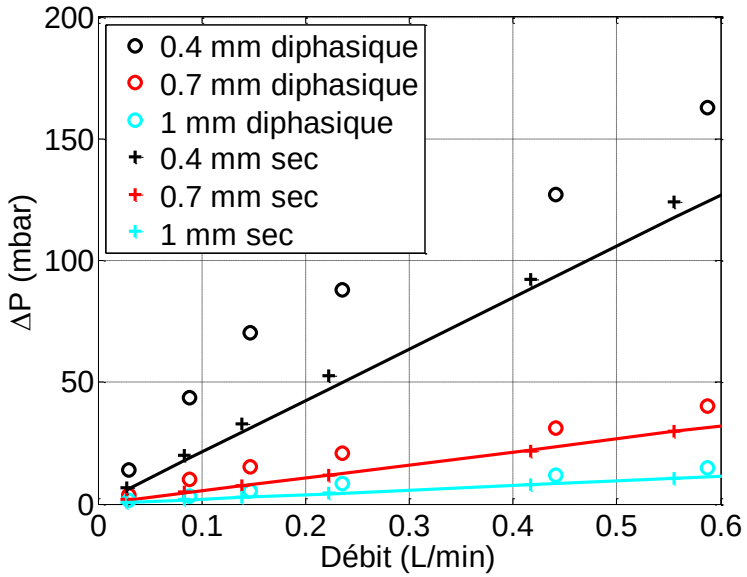


Figure IV.6 : Pertes de charge en air sec (avec régression linéaire) et en air humide pour les 3 profondeurs de canal (α=0,5 ; revêtement Ni)

Conformément à la théorie, les pertes de charge en écoulement monophasique et en écoulement diphasique augmentent quand la profondeur du canal diminue.

De façon plus évidente pour le canal le moins profond, on observe une augmentation rapide des pertes de charge diphasique aux faibles débits, suivie par une augmentation plus lente qui

semble être linéaire pour les débits les plus grands. Cette variation déjà observée dans la littérature [11] [136] est attribuée à la transition entre un écoulement de gouttes et/ou bouchons et un écoulement stratifié. La profondeur du canal ne semble pas avoir d'influence sur la valeur du débit correspondant à la transition qui se fait aux environs de 0.2 L min^{-1}.

Selon la classification usuelle des écoulements diphasiques qui correspondent aux piles (stratifiés, de type goutte ou bouchon et de type brouillard), le phénomène dominant pour les pertes de charge est l'écoulement de gouttes ou de bouchons obtenu pour les débits les plus faibles et localisé en entrée de canal comme cela a été montré à partir des mesures locales présentées dans le chapitre 3 au paragraphe 4.4.

2.2. Influence de la profondeur du canal sur le coefficient de pertes de charge diphasique

Les coefficients de pertes de charge diphasique obtenus pour les trois profondeurs sont présentés sur la Figure IV.7.

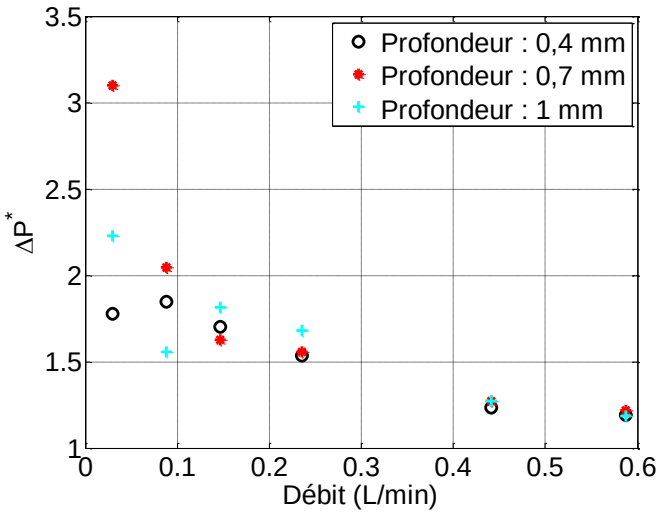


Figure IV.7 : Coefficient de pertes de charge diphasique pour les différentes profondeurs (α=0,5 ; revêtement Ni)

Comme cela a été vu au chapitre précédent dans le paragraphe 4.3.2, le coefficient de perte de charge diphasique diminue quand le débit augmente, rapidement aux débits les plus faibles, plus lentement aux débits les plus grands pour lesquels il semble se stabiliser ici autour d'une valeur proche de 1.2 (la valeur obtenue lors des expériences présentées dans la partie reproductibilité étant comprises entre 1.4 et 1.5 pour un revêtement différent).

Des variations identiques ont été observées par Anderson et al. [10] [11] dans une expérience ex-situ avec alimentation en eau à travers une GDL. Bien que dépendant du sens de variation

des débits de gaz (augmentation ou diminution), les coefficients de perte de charge obtenus par ces auteurs sont compris entre 1 et 1.5 aux débits les plus élevés. Les variations mesurées par Lu et al. [83] [84] sont également comparables à celles présentées dans cette étude ; elles atteignent cependant une valeur très proche de 1 aux débits les plus grands, les auteurs considérant alors un troisième type d'écoulement diphasique dit « mist flow » correspondant à un transport de l'eau liquide sous forme de gouttelettes suspendues dans le gaz.

Il est également intéressant de remarquer qu'à l'exception des valeurs obtenues pour les débits les plus faibles, les coefficients de pertes de charge diphasique semblent ne pas dépendre de la profondeur du canal. Cependant à faibles débits, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'influence de la profondeur : par exemple, les valeurs obtenues pour une profondeur de 0.7 mm sont soit les plus grandes (débit le plus petit) – soit les plus faibles (à 0.15 L min^{-1} par exemple). Comme cela a été vu précédemment, la gamme de débits inférieurs à 0.2 L min^{-1} environ correspond à l'écoulement de l'eau liquide sous forme de gouttes et/ou de bouchons. C'est donc pour cette forme de l'écoulement diphasique que les valeurs du coefficient de perte de charge sont les plus dispersées ce qui semble indiquer une importante variabilité de la structure de l'écoulement de la phase liquide.

2.3. Influence de la profondeur du canal sur les écarts types

L'influence de la profondeur du canal sur les écarts types des pertes de charge diphasique est présentée sur la Figure IV.8.

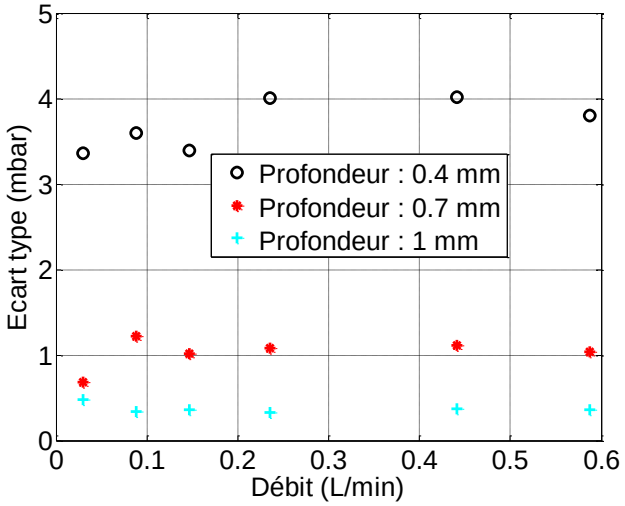


Figure IV.8 : Ecarts types pour les différentes profondeurs (α=0,5 ; revêtement Ni)

Pour chaque profondeur de canal, les écarts types semblent ne pas dépendre de façon significative du débit. Ce résultat est à comparer à celui de Lu et al. [83] qui observent des fluctuations de pression plus grandes pour l'écoulement de type goutte/bouchon que dans le

cas d'un écoulement gaz-liquide stratifié. Les écarts types des fluctuations de pression observés par Zhang et al. [134] présentent une forte variation en fonction du débit de gaz à débit de liquide fixé et en fonction du débit de liquide à débit de gaz fixé. Ils présentent un maximum dans la zone de transition entre l'écoulement de type gouttes/bouchons et l'écoulement stratifié.

Cependant, dans toutes ces publications les débits de gaz et de liquide sont constants le long du canal alors que dans notre expérience, la vapeur d'eau condense le long du canal, modifiant ainsi les débits de liquide et de gaz. Ainsi, les transitions ne sont pas autant marquées que dans les publications citées ci-dessus. Dans notre étude, les différents régimes d'écoulement cohabitent localement le long du canal excepté pour les débits très élevés où l'écoulement stratifié est presque exclusivement présent.

Par contre on observe une influence importante de la profondeur du canal : les écarts types sont d'autant plus élevés que la profondeur est faible. Pour un débit donné, l'amplitude des fluctuations de pression est donc d'autant plus importante que le canal est de faible profondeur.

Le calcul des écarts types normalisés permet de prendre en compte les pertes de charge moyennes correspondant à chaque profondeur. Ils sont présentés sur la Figure IV.9.

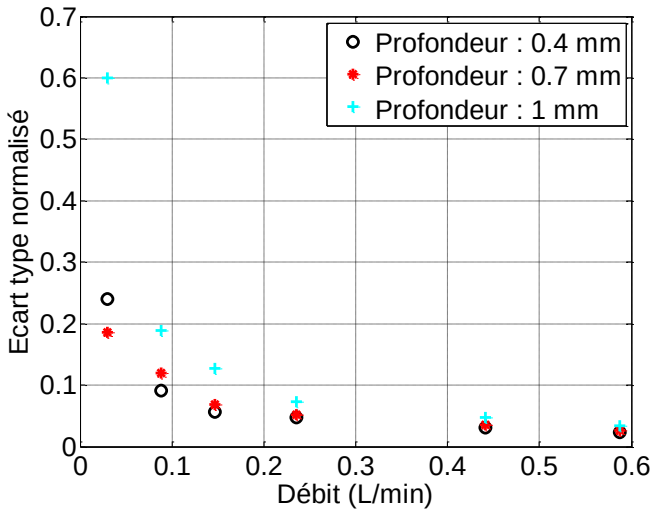


Figure IV.9 : Ecarts types normalisés pour les différentes profondeurs (α=0,5; revêtement Ni)

Les écarts types normalisés semblent ne pas dépendre de la profondeur du canal et diminuent lorsque le débit augmente. Ce type de variation a été observé par Zhang et al. [135] dans un monocanal rectiligne de section rectangulaire : les fluctuations de pression normalisées sont plus élevées aux petits débits correspondant à l'écoulement de la phase liquide sous forme de goutte et/ou de bouchons.

Sur les graphes présentés par Zhang et al. une dispersion assez importante des écarts types normalisés mesurés à faibles débits de gaz est observée pour différents débits de liquide. A

débits élevés, leurs écarts types normalisés varient peu avec le débit ; ce résultat est similaire à celui obtenu dans nos expériences.

2.4. Influence de la profondeur sur la période

Les fréquences de bouchages et débouchages obtenus par autocorrélation et transformée de Fourier n'étaient pas satisfaisantes pour ces expériences. Il n'était pas possible de distinguer de fréquence caractéristique. Une analyse visuelle d'échantillons de pertes de charge en air humide au cours du temps a donc été préférée.

Sur chaque graphe de la Figure IV.10 environ trente périodes sont présentées correspondant à des pics de pertes de charge. La période approximative des fluctuations de pression est donc donnée par l'échelle de temps correspondant à chaque graphe. Pour chacune des trois profondeurs de canal, trois débits sont analysés.

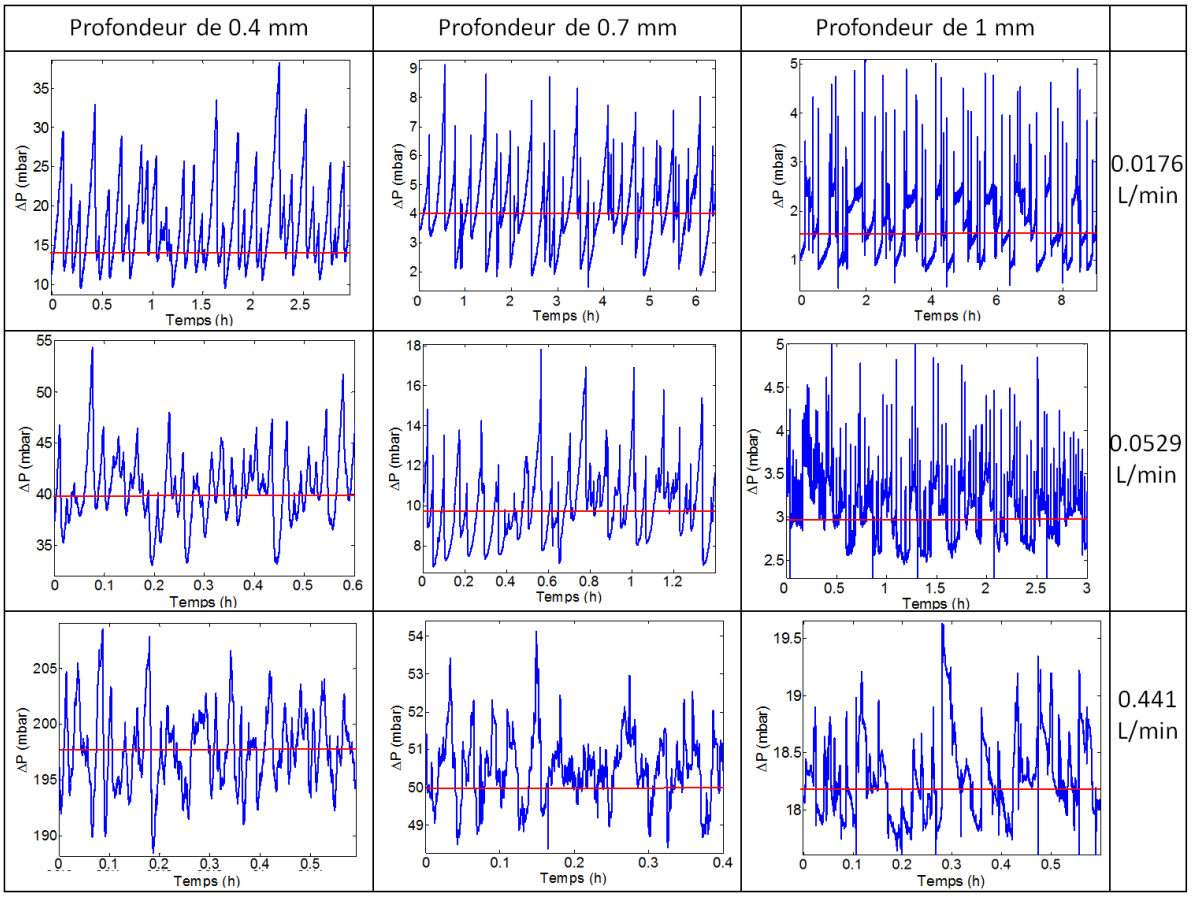


Figure IV.10 : Pertes de charge en air humide brutes pour les trois profondeurs à différents débits, environ 30 périodes, la ligne rouge représente la moyenne des pertes de charge (α=0,5 ; revêtement Ni)

Pour les deux premiers débits (0.0176 et 0.0529 L min^{-1}), on observe que plus la profondeur du canal est importante, plus la période de variation de la perte de charge est longue. Pour le débit le plus élevé (0.441 L min^{-1}) et aux incertitudes de la méthode d'analyse près, la profondeur du canal semble ne plus avoir d'influence notable sur la période des fluctuations. A profondeur fixée, plus le débit est grand plus la période est courte.

Cela s'explique par le fait que plus la profondeur du canal est importante, plus les gouttes d'eau mettent de temps à remplir la section du canal avant qu'elles décrochent. De même, plus le débit est élevé, plus l'apport d'eau est important, donc plus les gouttes d'eau se forment rapidement.

La réduction de la profondeur du canal permet donc d'éliminer l'eau plus fréquemment.

Inoue et al. [61] ont aussi montré que les densités de courant des piles à combustible, à tension fixée, sont plus élevées lorsque la profondeur des canaux est faible. En effet, un meilleur écoulement des gaz à travers la GDL a alors lieu, améliorant ainsi la réaction électrochimique et donc les performances de la pile [89]. En contre partie, cela augmente les pertes de charge.

2.5. Conclusion

A l'issue de cette étude de l'influence de la profondeur du canal sur l'écoulement diphasique, il est possible de tirer quelques conclusions relatives au fonctionnement des piles à combustible.

Afin d'optimiser le rendement énergétique du système « pile à combustible » composé de la pile et de ses auxiliaires parmi lesquels le compresseur d'alimentation en air, il est donc préférable de disposer de pertes de charge faibles avec des canaux profonds. Steinbrenner et al. [115] ont obtenu des résultats pour une pile en fonctionnement et ils préconisent d'utiliser des gradients de pression élevés qui favorisent l'évacuation de l'eau liquide, les auteurs recommandant alors d'utiliser un monocanal de grande longueur plutôt que des canaux en parallèle.

Afin d'obtenir un fonctionnement stable de la pile à combustible, il convient d'éviter de la soumettre à des fluctuations de pression d'amplitude trop importante ; l'utilisation d'un canal profond permet à nouveau de remplir cette condition. Cependant, avec un canal profond, la période des fluctuations de pression est grande, avec une accumulation d'eau en plus grande quantité que dans un canal moins profond. Localement, l'accès des gaz actifs aux sites réactionnels de la pile est donc perturbé sur une période plus longue. Kimball et al. [68] ont

observé ce phénomène dans une pile en fonctionnement et mis en évidence les variations de courant associées.

Dans tous les cas, un débit élevé de gaz (correspondant à de forte densité de courant en pile) permet de réduire l'amplitude relative des fluctuations de pression et de s'approcher d'une évacuation plus continue de l'eau liquide en tendant vers un écoulement diphasique stratifié.

3. Influence de l'angle de contact

Comme cela sera vu plus en détails dans le chapitre suivant, le mouvement des gouttes de liquide dépend principalement de la différence entre la somme des forces de pression et de cisaillement exercées par l'écoulement d'air humide sur les gouttes, et la force capillaire des gouttes sur la paroi. La force capillaire est fonction de la différence entre les angles de contact en amont et en aval. Cette différence dépend de la vitesse de l'écoulement mais aussi de la nature de la paroi qui, sans écoulement, se caractérise par l'angle statique fait avec l'eau liquide.

L'objectif de cette partie est donc d'examiner quelle est l'influence de la mouillabilité de la surface du canal sur les pertes de charge diphasique. Une seconde série d'expériences a donc été réalisée avec des canaux ayant les mêmes dimensions : une profondeur de 0.7 mm et une largeur de 1 mm, revêtus avec différents matériaux.

3.1. Mouillabilité et revêtements utilisés

3.1.1. Tension superficielle et angle de contact statique

A l'équilibre, une goutte sur un solide plan et lisse possède un certain angle de contact statique avec le solide θ appelé aussi angle de mouillage. La loi de Young et Dupré relie cet angle de contact avec les différentes tensions superficielles des 3 interfaces (Figure IV.11) :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} \tag{4.1}$$

Avec :

- γ_{SG} la tension superficielle de l'interface solide/gaz

- γ_{LS} la tension superficielle de l'interface liquide/solide
- γ_{LG} la tension superficielle de l'interface liquide/gaz qui sera notée par la suite γ

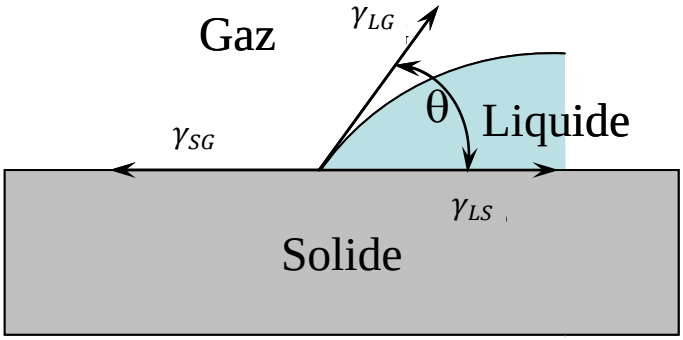


Figure IV.11 : Equilibre de l'interface solide-liquide-gaz

La force de tension superficielle s'exerçant sur chaque goutte dépend de γ_{LG} (qui sera notée par la suite γ) et de θ [48]; cette propriété du matériau utilisé est donc à prendre en compte car elle va influencer l'écoulement diphasique.

L'angle de contact formé par l'eau sur des matériaux tels que l'aluminium ou le graphite semble indépendant de la température lorsque celle-ci reste inférieure à 100°C [18] [59]. Sa variation en fonction de la température sera donc supposée négligeable.

3.1.2. Trois revêtements

Trois plaques revêtues de Nickel, pour éviter leur oxydation, ainsi que celles de recouvrement en polycarbonate, ont donc ensuite été traitées par la société Acxys Technologies. Cette entreprise, basée à Saint-Martin le Vinoux dans l'Isère, est spécialisée dans le traitement par plasma à pression atmosphérique des polymères. Ce traitement permet de modifier l'énergie de surface des matériaux.

Les angles de contact statique obtenus sont les suivants :

- 75°, soit un revêtement plutôt hydrophile. Une couche de SiOx d'épaisseur 300 nm a été déposée.
- 87° revêtement dit neutre. Un dépôt de silice a été effectué.
- 105°, revêtement hydrophobe. Le revêtement est de type polymère fluoré.

Cette entreprise a utilisé un appareil Digidrop de chez GBX pour mesurer les angles de contact. Il s'agit d'un système de dépôt de goutte d'eau par seringue, avec caméra et logiciel d'analyse d'image. De manière générale, l'incertitude des mesures est de ±5°.

La position statique d'une goutte pour les 3 angles de contact considérés est présentée sur la figure ci-dessous.

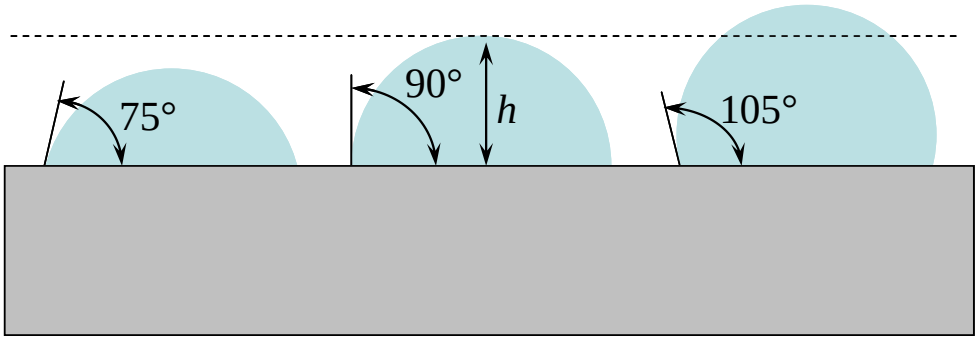


Figure IV.12 : Représentation à l'échelle de la position statique d'une goutte sur une paroi pour les 3 angles considérés.

Pour un même rayon R de la goutte, sa hauteur h dépend de l'angle de contact comme il est visible sur la Figure IV.12. Elle vaut :

$$h = R(1 - \cos\theta) \tag{4.2}$$

Le rapport $\frac{h}{R}$ est égal à 0,74 ; 1 et 1,26 respectivement pour θ= 75° ; 90° et 105°.

Ainsi, à rayon fixé, la hauteur de la goutte pour θ= 105° est 1.7 fois plus grande que celle correspondant à θ= 75°.

Lorsque la goutte est soumise à des forces supplémentaires dues à un écoulement de fluide (forces autres que son poids et la force de capillarité), elle ne va pas rester sphérique mais va avoir tendance à s'allonger, modifiant ainsi la répartition de son angle de contact (Figure IV.3).

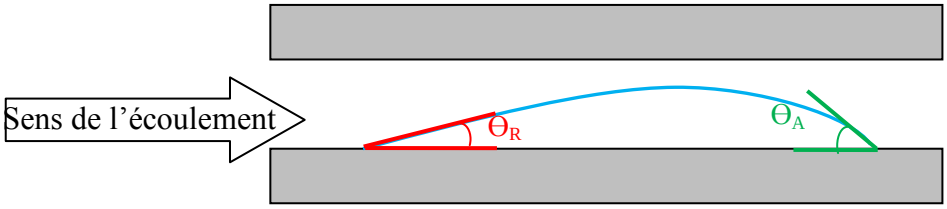


Figure IV.13 : Angles de contact d'une goutte dans un écoulement

Les angles dynamiques en amont et en aval seront notés respectivement θ_R et θ_A.

3.2. Influence de l'angle de contact statique sur les pertes de charge et sur le coefficient de pertes de charge diphasique

Dans un premier temps, l'influence du revêtement sur les pertes de charge et sur le coefficient de pertes de charge diphasique a été étudiée.

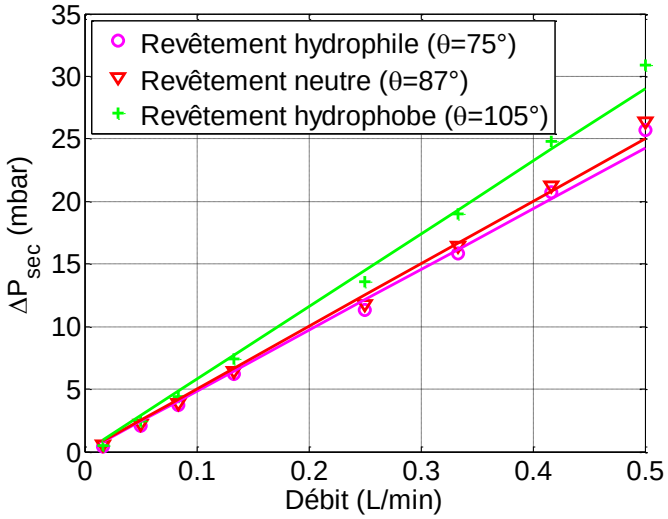


Figure IV.14 : Pertes de charge en air sec pour les 3 revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5)

En air sec, les pertes de charge suivent la même tendance que celles de la Figure IV.6 ; elles augmentent proportionnellement avec le débit (Figure IV.14). En l'absence d'eau ces trois courbes devraient être parfaitement identiques. Les légères différences entre ces trois courbes s'expliquent par des différences géométriques dues d'une part à l'usinage et d'autre part à des épaisseurs de dépôt après traitement différentes. L'utilisation, du coefficient de pertes de charge normalisées, qui, on l'a vu précédemment, ne dépend pas de la taille du canal, permet de s'affranchir de ces légères différences.

Les pertes de charge diphasique sont ensuite mesurées (Figure IV.15).

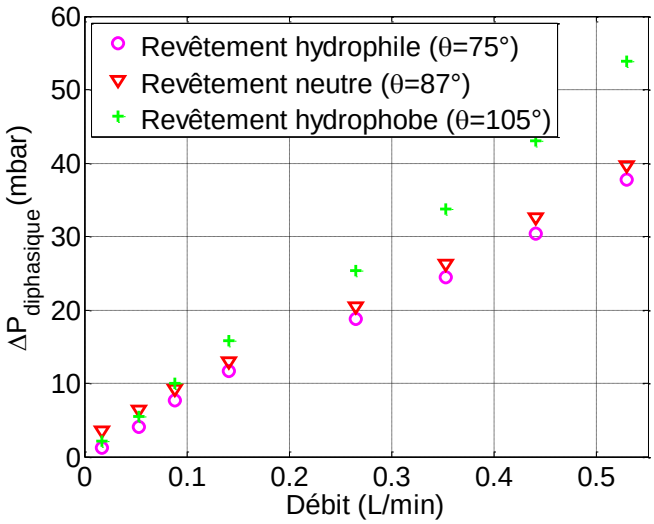


Figure IV.15 : Pertes de charge en écoulement diphasique pour les 3 revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5)

Comme il a été observé précédemment, les pertes de charge en écoulement diphasique sont supérieures à celles en écoulement monophasique. Les coefficients de pertes de charge diphasique sont ensuite tracés (Figure IV.16).

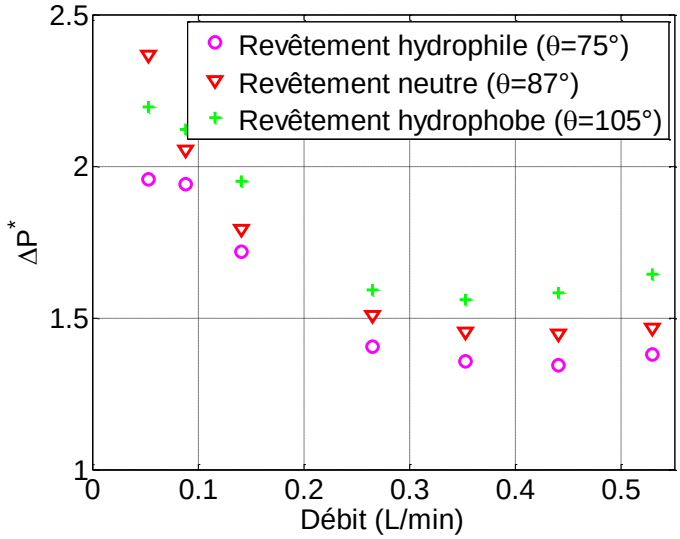


Figure IV.16 : Coefficient de pertes de charge diphasique pour les trois revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5)

La Figure IV.16 suggère que plus le revêtement est hydrophobe, plus le coefficient de pertes de charge diphasique est important. En effet, les gouttes d'eau ont tendance à moins s'étaler sur la paroi du canal si elle est hydrophobe que si elle est hydrophile. Bien que les angles statiques envisagés ici soient finalement peu différents, la hauteur de la goutte statique est 1.7 fois plus importante sur la surface hydrophobe que sur celle hydrophile, ce qui induit une obturation plus importante du canal. Ceci est en accord avec Rapolu et al. qui ont montré que

plus l'angle de contact est élevé, plus la perte de charge est importante [101]. Un coefficient de perte de charge diphasique plus faible pour un revêtement hydrophile a également été mesuré par Lu et al. [84], en particulier lorsque le débit total et le débit d'eau sont faibles. A plus fort débit d'eau, ces auteurs observent un effet inverse quelque soit le débit de gaz ; selon eux, dans le cas d'un revêtement très hydrophile (pour $\theta = 11°$), l'eau s'accumule dans les coins du canal pour former un écoulement en film continu qui n'est pas entrainé par l'écoulement de gaz. L'étude de Lee and Lee [74] de l'écoulement de bouchons liquide dans des capillaires de section circulaire présentant des angles de contact différents, obtiennent des pertes de charge plus élevées dans le cas non-mouillant (pour $\theta > 90°$). Ceci sera aussi vérifié dans un des modèles du chapitre V.

3.3. Influence sur les écarts types

L'influence du revêtement sur les écarts types normalisés est présentée sur la Figure IV.17.

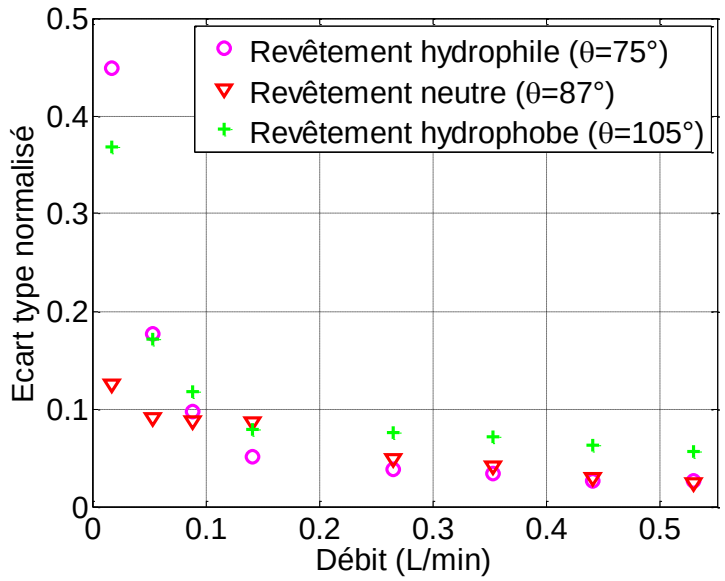


Figure IV.17 : Ecarts types moyennés pour les trois revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5)

Ce graphique suggère que les écarts types sont d'autant plus importants que l'angle de contact est élevé. En effet, lorsque des gouttes d'eau sont en contact avec un revêtement hydrophile, elles vont s'étaler et avoir tendance à former un film d'eau, l'écoulement sera donc de type stratifié et il y aura peu de fluctuations des pertes de charge ; alors que lorsqu'une goutte est posée sur une surface hydrophobe, elle va s'étaler beaucoup moins et va ainsi garder une forme proche d'une sphère. Lors d'un décrochage, la variation de pression sera d'autant plus importante (Figure IV.12).

Ceci est en accord avec les observations de Rapolu et al. [101] qui ont montré que dans le cas de surfaces hydrophiles, l'écoulement est de type annulaire ; alors qu'avec un revêtement hydrophobe, l'écoulement est sous forme de gouttes. De plus, plus le revêtement est hydrophile, plus l'épaisseur du film liquide est importante. Ces variations des écarts types en fonction du revêtement sont semblables à celles obtenues par Lu et al. [84] qui ont abouti à la même conclusion concernant différents types d'écoulement.

Dans cette expérience, l'écart entre deux revêtements n'est que de 30° au maximum. Ainsi, les différences de forme des gouttes restent limitées (Figure IV.12). D'après ces résultats expérimentaux et la visualisation des écoulements diphasiques à l'aide de la caméra, il est quand même possible de conclure qu'avec le revêtement hydrophile, les gouttes, étalées avaient une hauteur plus faible que celles sur le revêtement hydrophobe, réduisant l'écart de pertes de charge entre un bouchage et un débouchage successif.

3.4. Influence sur la période

L'influence du revêtement sur la période des bouchages et débouchages est présentée sur la Figure IV.18.

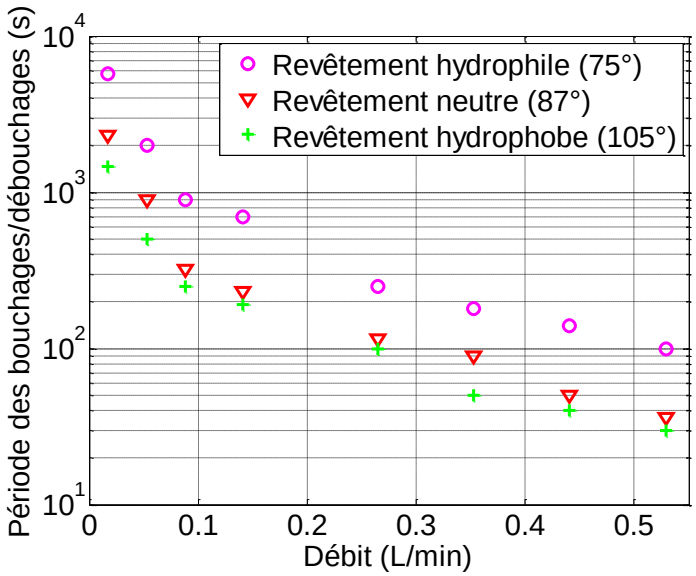


Figure IV.18 : Période des bouchages/débouchages pour les trois revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5)

D'après cette figure, il semblerait que plus le revêtement est hydrophile plus la période est importante. En effet, à angle de contact moins élevé, les gouttes d'eau ont plus tendance à adhérer à la paroi qu'à être emportées par l'écoulement d'air. A débit fixé, les gouttes sur un revêtement hydrophile ont donc tendance à décrocher moins facilement, donc moins souvent.

Ceci est en accord avec les résultats de Cai et al. [26] qui ont montré que l'évacuation de l'eau sur une surface hydrophobe est plus rapide que sur une surface hydrophile. Ceci pourrait être dû, entre autre, au fait que plus le revêtement est hydrophobe, moins la goutte est étalée donc plus la ligne de contact de celle-ci sur la paroi du canal est faible d'où une force de capillarité plus faible. Il s'en suivrait un décrochage plus facile et donc plus rapide.

3.5. Conclusion

A l'aide de différents outils (coefficient de pertes de charge, écarts types, période), il a été possible de mettre en évidence différents types d'écoulement selon le revêtement. Lorsque le canal est revêtu d'une couche hydrophile, un écoulement sous forme de film d'eau sur les parois ou de goutte d'eau très allongée, si le revêtement n'est pas très hydrophile, a lieu. Il se caractérise par un coefficient de pertes de charge assez faible, des fluctuations faibles qui tendent vers 0 et une période élevée. A l'inverse, un écoulement sous forme de gouttes d'eau se produit lorsque le revêtement utilisé est hydrophobe. Dans ce cas, le coefficient de pertes de charge et les écarts types sont supérieurs à ceux avec un revêtement hydrophile tandis que la période est plus faible. Dans une pile à combustible, il serait donc avantageux d'utiliser un revêtement hydrophile afin d'avoir le moins de pertes de charge possible et ainsi d'avoir un compresseur en entrée de canal moins puissant d'où une économie d'énergie et un rendement global meilleur. De plus, afin que la GDL, hydrophobe, ne soit pas obstrué par un film d'eau, un revêtement hydrophile sur les 3 autres faces du canal permet de favoriser le développement du film d'eau uniquement sur ces 3 faces. Cai et al. [26] ont montré ce résultat par des simulations numériques.

Par la suite, les résultats des différentes expériences avec différents paramètres seront toujours comparés à ceux obtenus pour le monocanal de profondeur 0.7 mm, d'angle de contact de 87° pour un coefficient de partage de l'eau de 0.5 ; c'est le cas référence (symbole en forme de triangle rouge sur les différents graphiques).

4. Influence du coefficient de partage de l'eau

Dans cette partie, l'influence du coefficient de partage de l'eau va être étudiée. Ce coefficient noté α représente le rapport entre la quantité d'eau récupérée à la sortie de la pile côté anode, sur la quantité totale produite.

Lorsque le coefficient de partage est égal à 0 toute l'eau produite par la réaction électrochimique est évacuée de la pile à la cathode ; lorsqu'il est égal à 1, toute l'eau produite est évacuée à l'anode. La quantité d'eau liquide qui s'écoule dans le canal côté cathode dépend donc de la valeur du coefficient de partage. Il est donc important de pouvoir le faire varier de façon à regarder quelle est l'influence de la quantité d'eau liquide sur les pertes de charge.

Le dispositif expérimental permet de faire varier α. D'après la relation (2.18) présentée au Chapitre II:3.2 il suffit pour cela de modifier la température de l'humidificateur. Les valeurs utilisées dans cette partie sont présentées dans le Tableau III.2.

Pour introduire plus d'eau dans le canal (α plus faible) il est donc nécessaire d'augmenter la température de l'humidificateur.

Afin de garder un front de condensation en position identique, la modification de la température de l'humidificateur implique une variation de la température T_1 imposée à l'entrée du canal. Elle est fixée à une valeur égale à $T_b + 2°C$.

Dans cette partie, tous les débits n'ont pas été explorés pour toutes les valeurs de α. Les essais sont réalisés avec le canal de 0.7 mm de profondeur traité avec le revêtement neutre.

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

La figure ci-dessous présente les pertes de charge obtenues lors de l'écoulement d'air sec et mesurées dans les mêmes conditions de température que pour l'écoulement diphasique correspondant. Le volume molaire de l'air sec variant avec la température, les débits volumiques ont été recalculés.

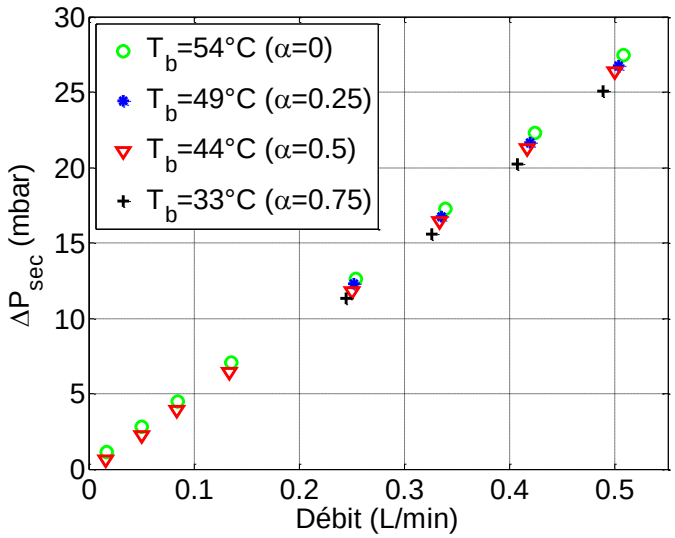


Figure IV.19 : Pertes de charge en air sec pour différentes valeurs de α (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$)

Les valeurs de α ont une influence sur les pertes de charge en air sec de par les variations associées de la température moyenne du canal qui modifient la viscosité dynamique et le volume molaire du gaz.

On observe une très légère différence pour les différentes valeurs de α : plus la température moyenne du canal est élevée (α petit), plus les pertes de charge sont grandes.

Les résultats de cette expérience sont comparés à un calcul théorique prenant en compte l'influence de la température sur la viscosité dynamique de l'air sec.

La figure ci-dessous présente les variations de la viscosité dynamique de l'air sec et de l'air humide saturé avec la température ; l'obtention de ces valeurs sera explicitée dans le chapitre suivant.

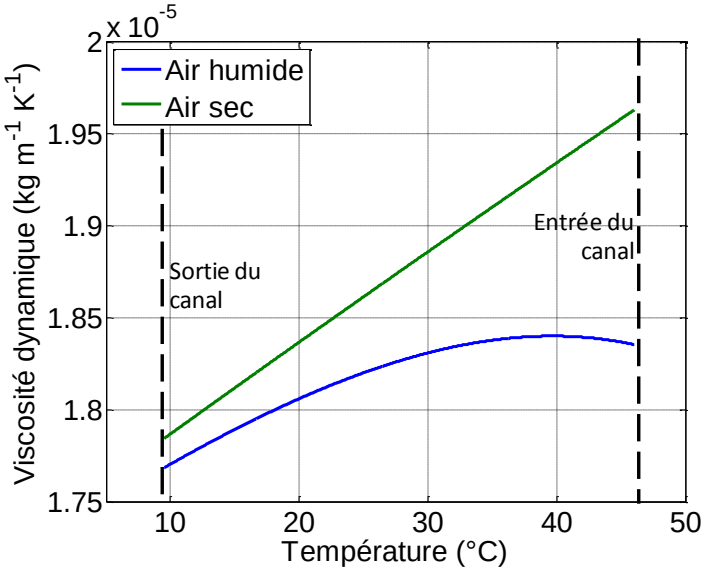


Figure IV.20 : Viscosités dynamiques de l'air sec et de l'air humide $(\alpha = 0.5)$ *en fonction de la température*

La viscosité de l'air sec augmente avec la température. En première approximation nous considérerons une viscosité en air sec linéaire sur la gamme de température concernée ; le calcul sera donc effectué à la température moyenne du canal.

Pour $\alpha = 0, T_{moy} = 33°$ et donc $\mu = 1.90\ 10^{-5}$ kg $m^{-1}K^{-1}$

Pour $\alpha = 0.75, T_{moy} = 21°$ et donc $\mu = 1.84\ 10^{-5}$ kg $m^{-1}K^{-1}$

Les pertes de charge étant directement proportionnelles à la viscosité dynamique, le rapport entre les pertes de charge en air sec pour un coefficient de partage de l'eau de 0 et pour un coefficient de 0.75 vaut 1.033 (soit une différence de 3.3%).

Afin d'avoir la différence entre les pertes de charge expérimentales pour α=0 et pour α=0.75, une régression linéaire a été effectuée.

Expérimentalement, $\Delta P_{sec}(\alpha = 0) = 51.8 * Q$ et $\Delta P_{sec}(\alpha = 0.75) = 49.9 * Q$.

Il y a donc un rapport de 1.038 entre les coefficients directeurs pour ces deux coefficients de partage de l'eau extrêmes. Expérimentalement, les pertes de charge pour α=0 sont donc supérieures de 3.8% à celles pour α=0.75. Cette valeur correspond à celle obtenue théoriquement. Les différences observées sur les pertes de charge mesurées pour différents α s'expliquent donc bien par la variation de viscosité avec la température.

La viscosité dynamique de l'air humide saturé ne varie pas de façon monotone avec la température dans la gamme correspondant aux essais réalisés (Figure IV.20). Entre la température moyenne minimum (21°C pour α = 0.75) et la température moyenne maximum (33°C pour α = 0), on peut cependant considérer que la viscosité de l'air humide varie peu.

Les pertes de charge en écoulement diphasique pour différents coefficients de partage de l'eau ont été tracées sur la Figure III.25.

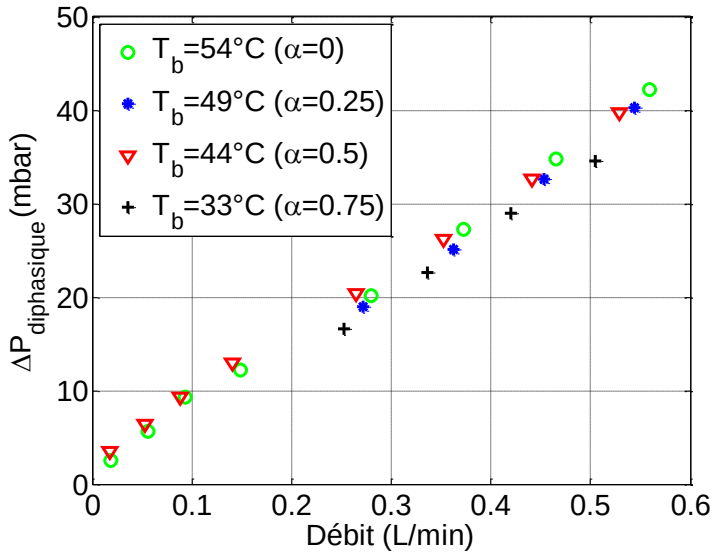


Figure IV.21 : Pertes de charge en écoulement diphasique pour différentes valeurs de α (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$)

Bien que la quantité d'eau condensée soit 3,2 fois plus grande pour $\alpha = 0$ que pour $\alpha = 0.75$ (relation (2.12)), les pertes de charge mesurées ne sont que très peu différentes ; elles sont cependant légèrement plus faibles pour $\alpha = 0.75$ (moins d'eau) que pour $\alpha = 0$ (plus d'eau).

Dans la littérature qui traite des écoulements diphasiques, les expériences impliquent souvent des débits de liquide bien plus grands que ceux que l'on observe dans les piles à combustible ce qui induit une grande influence du débit d'eau liquide sur les pertes de charge [134], [136], [107]. L'étude de Lu et al. [83] qui consiste à faire varier les débits de gaz et d'eau, met en évidence une forte dépendance du coefficient de pertes de charge, et donc des pertes de charge en écoulement diphasique, avec le débit d'eau. Ce coefficient augmente lorsque le débit d'eau liquide augmente ce qui laisse supposer une accumulation plus importante. Cependant, Zhang et al. [135] montrent qu'à faibles débits de liquide les pertes de charge en dépendent peu, comme le montrent les résultats présentés sur la Figure IV.21 ci-dessus. En effet, comme cela sera présenté plus en détails dans le chapitre suivant, la perte de charge pour une hauteur de canal et un débit total fixé dépend de la taille de la goutte, laquelle n'est alors fonction que de la force capillaire. Ainsi, ces paramètres étant fixés, la taille maximum d'une goutte de liquide est fixée et donc la perte de charge dans le régime d'écoulement sous forme de gouttes ou de bouchons l'est également. Par contre, si la quantité de liquide introduite dans le canal augmente, la fréquence des phénomènes de croissance de gouttes puis d'entrainement par le flux de gaz (bouchages et débouchages) doit augmenter.

Ce phénomène est clairement décrit dans l'étude expérimentale de Colosqui et al. [35] qui présente la variation temporelle des pertes de charge dans un canal de section carrée dans

lequel de l'eau liquide est introduite. Cette étude montre bien qu'à débit de gaz fixé, l'augmentation du débit de liquide ne modifie pas les niveaux de pression maximum et minimum respectivement atteints avant et après expulsion du canal de la ou des gouttes ou bouchons liquides. Ce que montrent expérimentalement les auteurs c'est que le temps mis par le bouchon pour se former dépend du débit de liquide et qu'il est évidemment d'autant plus court que le débit liquide est grand. Lorsque celui-ci est suffisamment important, un second bouchon peut même commencer à se former avant que le premier ne soit évacué du canal par l'écoulement d'air ; ainsi le signal donnant la variation de la pression en fonction du temps est plus complexe que dans le cas où il n'y a qu'un seul bouchon mais les niveaux minimum et maximum demeurent inchangés. Ils montrent donc que la fréquence de formation des bouchons dépend des débits de gaz et de liquide mais que la pression nécessaire à leur détachement et à leur mise mouvement n'en dépend pas.

Si les pertes de charge dépendent peu du débit liquide dans le régime d'écoulement diphasique de type gouttes/bouchons, elles en dépendent davantage dans un régime d'écoulement stratifié. Les pertes de charge diphasique mesurées pour les débits les plus grands (c'est-à-dire les débits supérieurs à 0.3 L min^{-1}) dépendent de façon assez cohérente de la quantité d'eau ; les écarts entre les différentes courbes sont faibles mais pour un débit donné, la perte de charge augmente lorsque α diminue.

L'influence du débit d'eau en écoulement stratifié sera examinée plus en détails dans le chapitre suivant.

4.2. Influence sur les écarts types

Dans ce paragraphe, l'influence du coefficient de partage de l'eau sur les écarts types va être analysée (Figure IV.22).

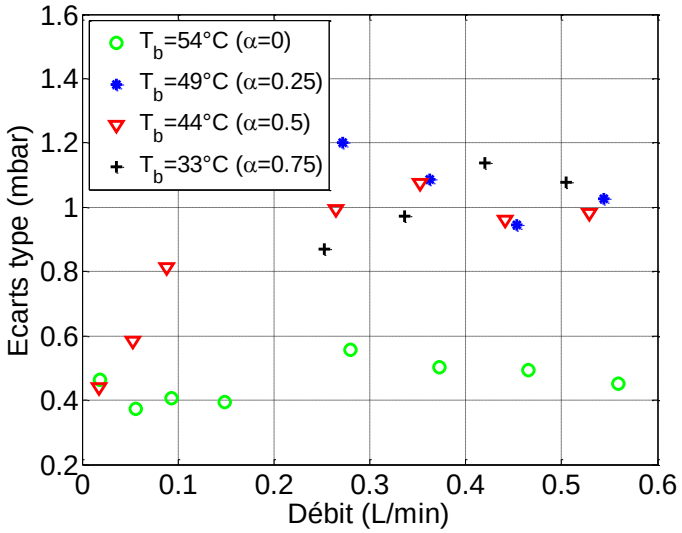


Figure IV.22 : Ecarts types pour les différentes valeurs de α (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$)

Dans le domaine de fonctionnement classique des piles à combustible (débits supérieurs à 0.2L min^{-1} et coefficients de partage de l'eau compris entre 0.25 et 0.75 environ), les écarts types sont indépendants de α et du débit. Quand le coefficient de partage de l'eau est nul, donc quand il y a un maximum d'eau à la cathode, les écarts types sont plus faibles (Figure IV.4).

Les études en monocanal présentées par Zhang et al. [134] et Lu et al. [84] montrent que les écarts types diminuent avec l'augmentation du débit de gaz et sont d'autant plus faibles que le débit de liquide est faible. Cependant, dans ces expériences, les débits de liquide et de gaz sont fixés en entrée de canal et n'évoluent pas le long de ce dernier alors que dans notre expérience, le débit d'eau liquide n'est pas du tout constant puisqu'il augmente le long du canal (relation (2.16)), de 0 $m^3 s^{-1}$ à 1.2 10^{-10} $m^3 s^{-1}$ soit une vitesse du liquide de 1.7 10^{-7} m s^{-1} pour $\alpha = 0.5$, ce qui reste très inférieur aux vitesses utilisées par ces deux chercheurs (supérieurs à 10^{-4} m s^{-1}). Cette comparaison est donc à relativiser.

4.3. Influence sur la période

Dans le Tableau IV.1, les variations des pertes de charge en écoulement diphasique au cours du temps pour un débit d'air sec de 0.25 L min^{-1} sont représentées pour les différents coefficients de partage de l'eau.

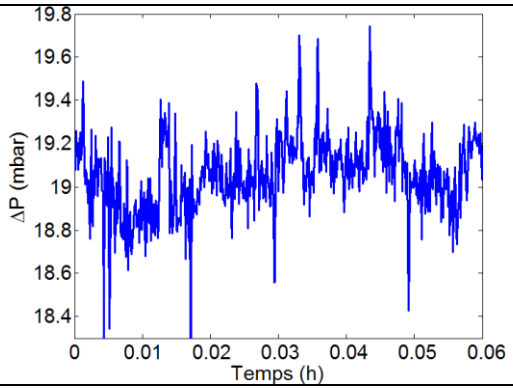
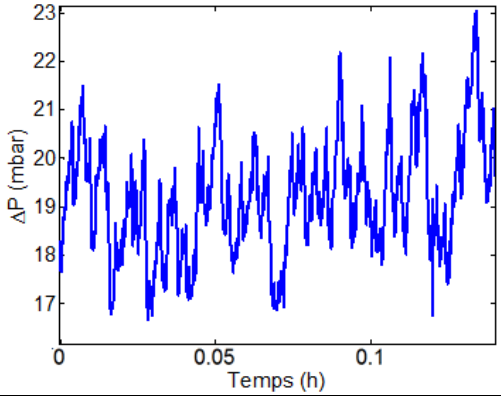
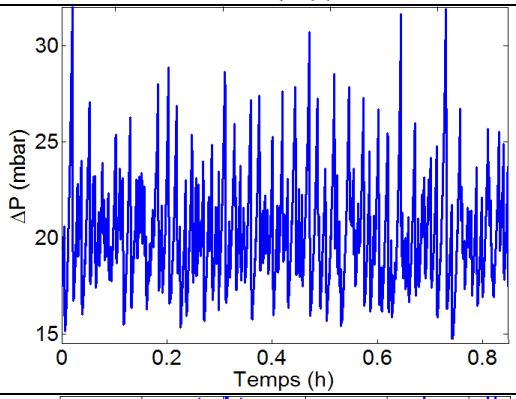
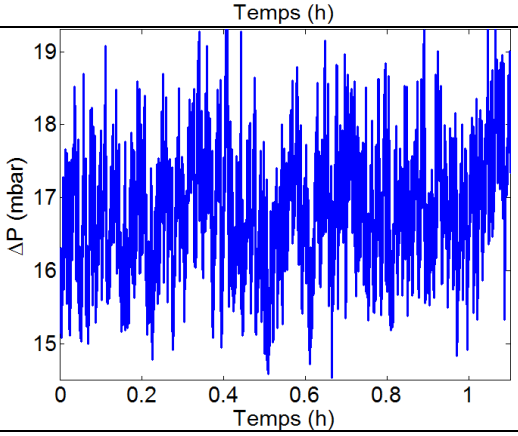
Coefficient de partage de l'eau et température de l'humidificateur associée	Pertes de charge brutes en air humide au cours du temps	Période moyenne
$\alpha = 0$ $T_b = 54°C$		7 s
$\alpha = 0.25$ $T_b = 49°C$		17 s
$\alpha = 0.5$ $T_b = 44°C$		100 s
$\alpha = 0.75$ $T_b = 33°C$		141 s

Tableau IV.1 : Période des bouchages/débouchages pour les différents coefficients de partage de l'eau pour un débit d'air sec de 0.25 L min^{-1}(profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$)

Sur chaque courbe, environ 30 périodes sont représentées ; chaque période étant délimitée par une variation importante de l'amplitude des pertes de charge correspondant à un débouchage

complet ou presque du canal et non à des petites variations correspondant au décrochage d'une ou de quelques gouttes. Ainsi, il est possible d'obtenir une période moyenne. Les résultats sont rassemblés sur la Figure IV.23.

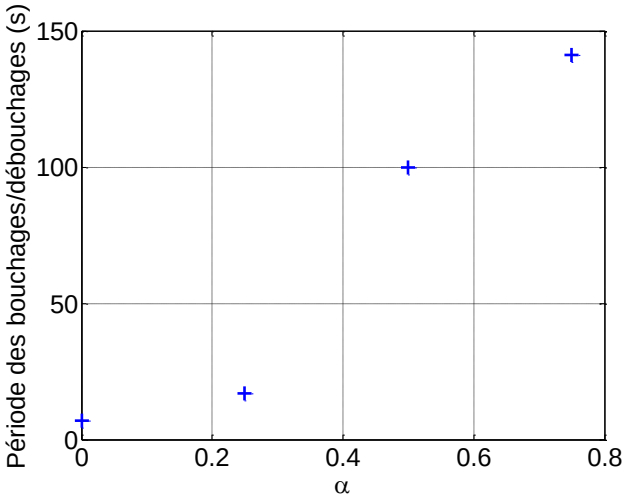


Figure IV.23 : Périodes des bouchages/débouchages en fonction du coefficient de partage de l'eau

On constate sur ce graphique que plus le coefficient de partage de l'eau augmente (diminution de la quantité d'eau) et plus la période de bouchage/débouchage augmente, comme l'a suggéré l'étude des pertes de charge en écoulement diphasique.

4.4. Conclusion

Les pertes de charge et les écarts types sont peu influencés par le coefficient de partage de l'eau. Par contre, plus α est grand, plus la période des bouchages et débouchages est élevée. En effet, la variation de ce coefficient n'influe que sur le caractère temporel de la production d'eau : plus il est élevé plus la quantité d'eau condensée est importante au cours d'une même durée. Dans cette étude, la variation de ce coefficient ne modifie donc pas les types d'écoulement, elle fait seulement varier la fréquence des phénomènes rencontrés. Cela indique qu'il s'agit principalement d'un écoulement de type gouttes.

5. Influence de la présence de la GDL

Afin de s'approcher des conditions correspondant à une pile à combustible en fonctionnement, une GDL a été placée sur le canal en dessous de la plaque en plexiglas utilisée dans les expériences précédentes.

5.1. Caractéristiques de la GDL et mise en place

La GDL utilisée est de la marque SIGRACET, plus précisément, la GDL référencée 10 BB. Son épaisseur est de 420 micromètres et elle est imprégnée de 5% de Téflon, lui conférant un caractère hydrophobe. Une de ses faces est recouverte d'une couche microporeuse (MPL) placée en pile au contact des électrodes. La GDL a une porosité de 84% environ.

La GDL joue un rôle important dans la gestion de l'eau d'une pile à combustible puisqu'elle doit maintenir un équilibre entre une bonne hydratation de la membrane et une évacuation efficace de l'eau produite qui est transportée de la couche catalytique vers les canaux en passant par cette GDL. Pour éviter tout engorgement en eau des pores de la GDL, celle-ci est donc traitée (ajout de téflon) de manière à la rendre hydrophobe [90] [51] [12]. Des expériences en pile réalisées avec des GDL avec et sans traitement hydrophobe sont présentées par Shimpalee et al [110]. Les performances électriques de la pile avec la GDL hydrophobe sont en effet nettement supérieures à celles sans traitement (Figure IV.24). Tuber et al. [121] et Park et al. [94] sont arrivés à la même conclusion suite à leurs expériences avec des GDL hydrophobes.

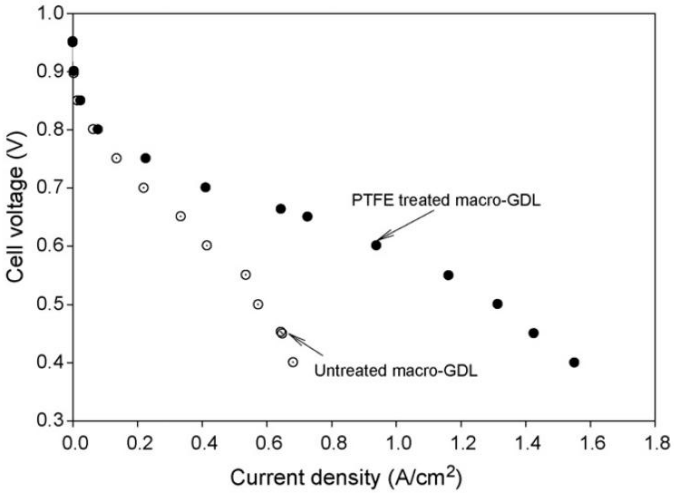


Figure IV.24 : Courbes de polarisation pour une cellule avec une GDL traitée de manière hydrophobe et une autre sans traitement dans les mêmes conditions expérimentales [110]

Dans l'expérience réalisée ici avec la GDL, la face en contact du canal était celle sans la microporous layer (MPL). Le constructeur de la GDL préconisant une compression de celle-ci

de 10% en fonctionnement en pile, un joint en caoutchouc 10% moins épais, soit de 380 µm, a donc été placé autour de la GDL afin de respecter la consigne de compression (Figure IV.25).

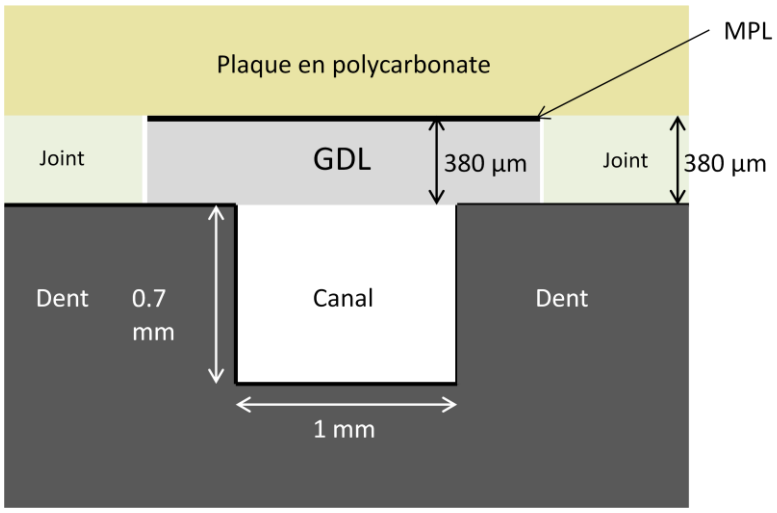


Figure IV.25 : Schéma du canal et de la GDL

5.2. Influence de la GDL sur les pertes de charge et sur le coefficient de pertes de charge diphasique

Dans un premier temps, les pertes de charge mesurées sans et avec GDL en air sec sont comparées.

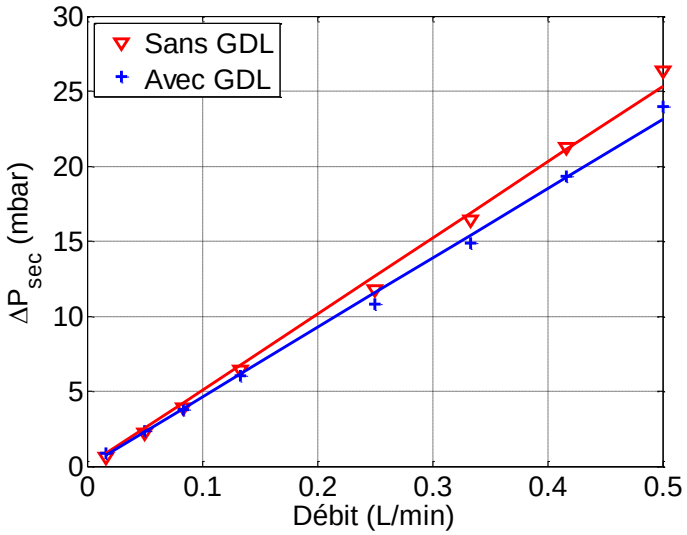


Figure IV.26 : Pertes de charge en air sec avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

La comparaison des pertes de charge en air sec permet de vérifier que celle-ci ne pénètre pas ou très peu dans le canal. Les pertes de charge en air sec sans GDL étant légèrement supérieures à celles avec GDL : une partie du gaz doit s'écouler dans la GDL.

Afin d'identifier l'influence de la présence de la GDL sur les pertes de charge en air sec, il convient de déterminer la proportion du débit d'air passant dans la GDL.

Les pertes de charge en air sec dans le canal données par les égalités peuvent s'écrire de la manière suivante (l'obtention de cette relation sera démontrée dans la première partie du chapitre V) :

$$-\frac{dP}{dx} = k_{lp}\frac{\mu}{l^2}\frac{Q_{canal}}{S_{canal}} \tag{4.3}$$

Avec :

- l, la largeur du canal,

- p, la profondeur du canal,

- k_{lp}, le coefficient de pertes de charge dans le cas d'une section rectangulaire qui sera explicité dans la première partie du chapitre V,

- μ la viscosité dynamique de l'air sec,

- Q_{canal} le débit d'air sec dans le canal,

- S_{canal} la section de passage du canal.

Les pertes de charge dans la GDL vérifient la loi de Darcy :

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\mu}{K}\frac{Q_{GDL}}{S_{GDL}} \tag{4.4}$$

Avec :

- K la perméabilité de la GDL, égale à 3 10^{-9} m² d'après le constructeur [36] ; afin de prendre en compte les incertitudes sur la valeur exacte de K, plusieurs valeurs seront considérées telles que $10^{-9} < K < 5\ 10^{-9}$ m².

- S_{GDL} la section de passage de l'air sec égale à 0.38 mm²,

- Q_{GDL} le débit de gaz dans la GDL.

Les pertes de charge sont les mêmes dans la GDL et dans le canal, donc en égalant les expressions (4.3) et (4.4), l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{Q_{GDL}}{Q_{canal}} = \frac{K\ k_{lp}}{l^2}\frac{S_{GDL}}{S_{canal}} \tag{4.5}$$

De plus,

$$Q_{GDL} + Q_{canal} = Q_{tot} \tag{4.6}$$

Après calcul, il apparait que, théoriquement, entre 0.6 et 3 % du débit d'air sec passe dans la GDL. En conséquence, à débit total fixé, le débit d'air sec dans le canal est plus faible avec la GDL que sans. Ceci explique les moindres pertes de charge avec la GDL obtenues expérimentalement ; celles-ci étant inférieures de 0.5% à 2,6 % aux valeurs sans GDL selon le débit.

L'influence de la présence de la GDL sur les pertes de charge en écoulement diphasique est visible sur la Figure IV.27 .

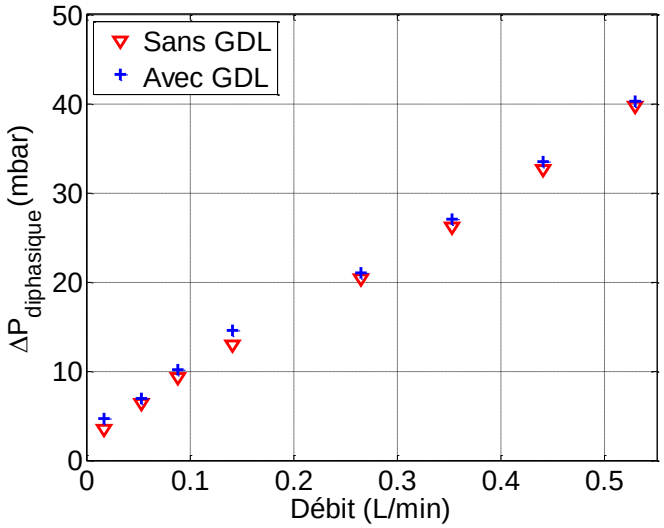


Figure IV.27 : Pertes de charge en air humide (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

Les pertes de charge en air humide avec et sans GDL sont semblables. Il est possible d'en déduire que soit le gaz ne passe plus dans la GDL (de l'eau pourrait boucher ses pores) soit il passe encore dans la GDL mais des gouttes d'eau et un film liquide réduisent la section de passage du canal.

L'influence de la présence de la GDL est ensuite étudiée à l'aide du coefficient de pertes de charge diphasique (Figure IV.28).

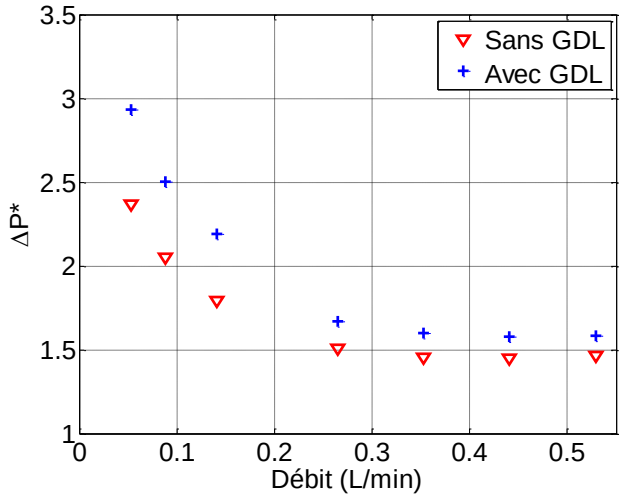


Figure IV.28 : Coefficient de pertes de charge diphasique avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

Le coefficient de pertes de charge diphasique est supérieur lorsque la GDL est présente. En effet, partant de pertes de charge en air sec plus faibles, l'augmentation des pertes de charge en diphasique est plus grande avec une GDL que sans. Il a été vu que ce coefficient est d'autant plus important que le revêtement est hydrophobe ce qui est partiellement le cas de la GDL.

5.3. Influence sur les écarts types

L'influence de la présence de la GDL a été étudiée sur les écarts types normalisés présentés sur la Figure IV.29.

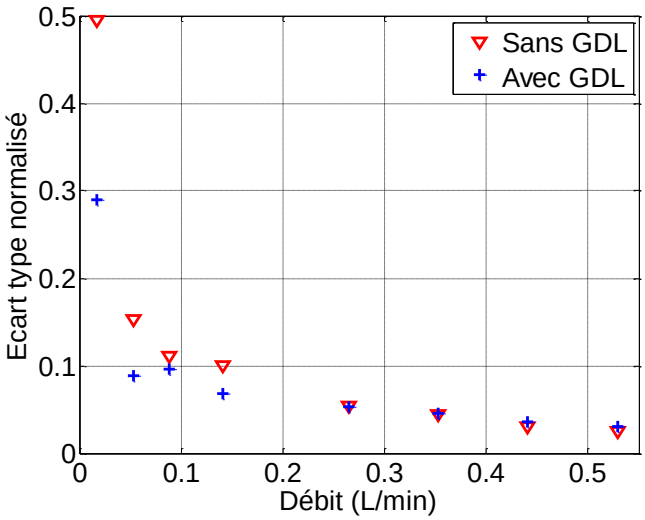


Figure IV.29 : Ecarts types normalisés avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

Les écarts types normalisés avec la GDL sont légèrement inférieurs à ceux sans GDL pour des débits inférieurs à 0.3 L min^{-1}. Cependant, sur cette gamme de débits, il a été montré que la précision des écarts types est discutable. Pour des débits supérieurs, les écarts types normalisés suivent la même tendance avec ou sans GDL (Figure IV.29).

5.4. Influence sur la période

La Figure IV.30 représente la période des bouchages et débouchages avec et sans la GDL.

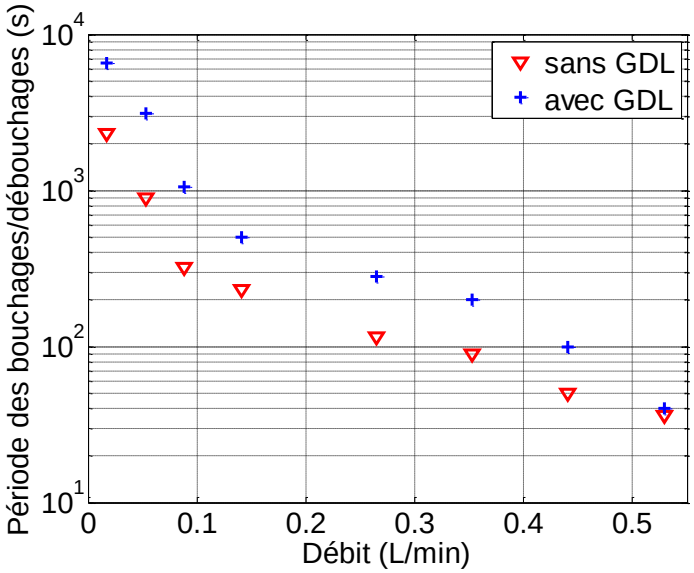


Figure IV.30 : Période des bouchages/débouchages avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

L'influence de la GDL sur la période des bouchages et débouchages n'est, quant à elle, pas la même que pour le revêtement hydrophobe précédent. En effet, la présence d'un revêtement hydrophobe diminuait la période par rapport au cas de référence, alors que maintenant, la GDL l'augmente. Un autre élément rentre donc en jeu ; il s'agit peut être de la porosité et de la perméabilité de la GDL qui permettraient à l'air humide de pénétrer dans celle-ci (comme c'est le cas en air sec) et de s'y condenser. Il a en effet été montré que la porosité de la GDL avait une influence sur le transfert d'eau au sein de la pile à combustible. Suite à des expériences, Jordan et al. sont arrivés à la conclusion suivante : plus la porosité de la GDL est faible, plus l'eau est évacuée facilement hors de la MEA, conduisant à une meilleure diffusion des gaz [64]. Chu et al. sont arrivés au même résultat à l'aide d'un modèle mathématique prenant en compte l'influence de la porosité de la GDL sur les performances de la pile [32].

5.5. Conclusion

Sous certains aspects (coefficients de pertes de charge diphasique), la présence de la GDL a la même influence qu'une paroi hydrophobe ; ceci s'explique par le fait que la GDL est hydrophobe. Par contre, son influence sur les périodes des bouchages/débouchages ne suit pas la tendance du revêtement hydrophobe. L'observation de l'écoulement avec une GDL n'était pas possible, ce qui a rendu l'exploitation des données plus difficile. En effet, malgré les traitements hydrophobes, la GDL peut être sujette à des engorgements en eau [110] ; ceci n'a cependant pas pu être vérifié. En conclusion, la présence de la GDL augmente la période des bouchages/débouchages et le coefficient de pertes de charge diphasique. Sa présence dans une pile à combustible est néanmoins nécessaire puisqu'elle permet d'homogénéiser la répartition des gaz sur la surface de l'électrode (voir Chapitre I:2.2).

6. Influence du nombre de canaux en parallèle avec et sans GDL

Afin de voir l'influence du nombre de canaux sur l'écoulement diphasique, des expériences avec 5 canaux, du même type que le canal de référence, gravés parallèlement dans une plaque ont été réalisées. Il aurait été intéressant d'étudier d'autres dispositions (notamment canaux en serpentins) mais ceci est impossible ici en raison du principe de l'expérience utilisant une décroissance de la température le long du canal.

Les expériences en multicanaux ont été effectuées avec et sans GDL.

Dans la suite, le débit en abscisse de chaque graphique est le débit par canal ; le débit en entrée de plaque en géométrie multicanaux a donc été multiplié par 5 afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux du monocanal.

6.1. Influence du nombre de canaux sur le coefficient de pertes de charge diphasique

Tout d'abord les pertes de charge en air sec puis en écoulement diphasique sont mesurées et sont visibles respectivement sur la Figure IV.31 et sur la Figure IV.32.

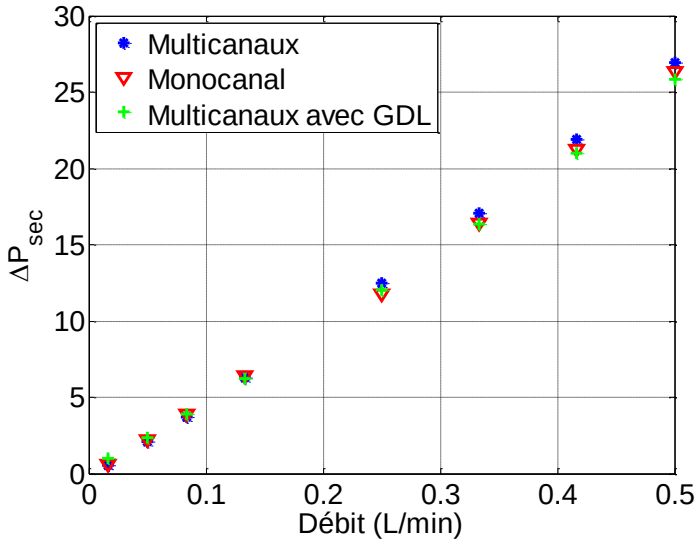


Figure IV.31 : Pertes de charge en air sec en monocanal et multicanaux avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

Les pertes de charge en air sec en géométrie multicanaux et en monocanal sont presque identiques. Il est possible de voir que la GDL joue le même rôle sur les pertes de charge en air sec en multicanaux qu'en monocanal. Une petite partie du gaz s'écoule dans celle-ci et s'en suit une très légère diminution des pertes de charge.

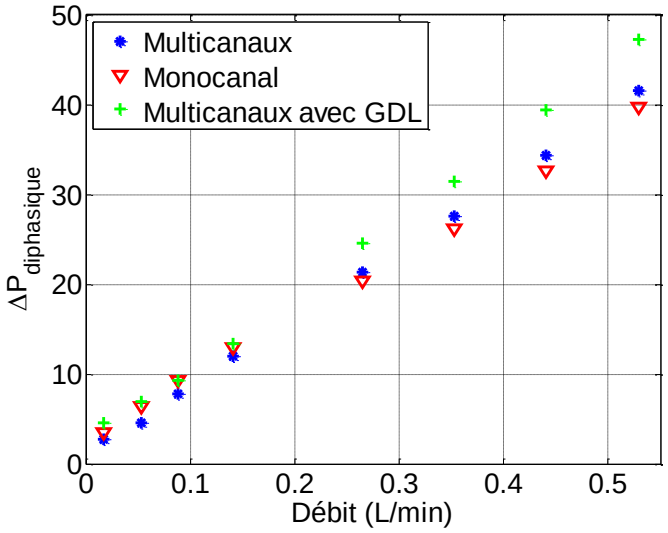


Figure IV.32 : Pertes de charge en air humide en monocanal et multicanaux avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

Aux incertitudes de mesures près, les pertes de charge en écoulement diphasique semblent être à peu près indépendantes de la géométrie (Figure IV.32). De ce point de vue, l'écoulement dans la plaque multicanaux se comporte tout à fait comme 5 écoulements identiques dans 5 canaux indépendants.

Les pertes de charge en écoulement diphasique sont nettement supérieures avec la GDL. Il ne se produit donc pas le phénomène de passage de gaz dans la GDL d'un canal à un autre. Lorsqu'un multicanal ou monocanal en serpentin est utilisé, le gaz a tendance à « sauter » d'un canal à un autre à travers la GDL, empruntant ainsi le chemin de moindres pertes de charge [95] [91] [117]. Dans le cas des multicanaux parallèles, cela n'a pas lieu.

Il est désormais possible de tracer les coefficients de pertes de charge diphasique en multicanaux avec et sans GDL et en monocanal (Figure IV.33).

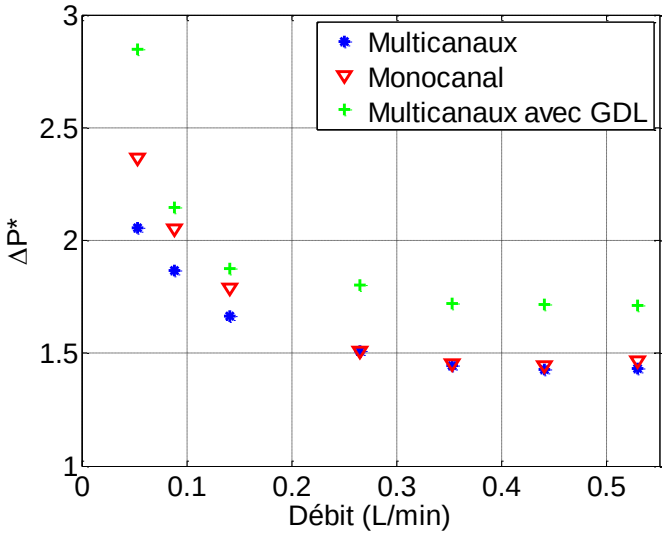


Figure IV.33 : Coefficient de pertes de charge diphasique pour les deux géométries avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

L'indépendance rencontrée sur les pertes de charge en monocanal et en multicanaux se retrouve sur les coefficients de pertes de charge diphasique. De même, suite aux résultats obtenus sur les pertes de charge en air sec et en air humide, il s'en suit un coefficient de pertes de charge diphasique supérieur avec GDL très similaire à ce qui a été vu en monocanal.

6.2. Influence sur les écarts types

L'influence du nombre de canaux en parallèle sur les écarts types normalisés avec et sans GDL est présentée sur la Figure IV.34.

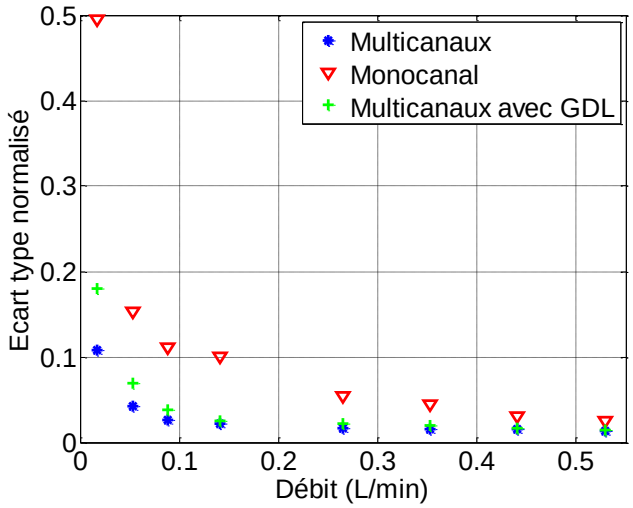


Figure IV.34 : Ecarts types normalisés pour les deux géométries avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

En multicanaux, avec et sans GDL, les écarts types normalisés sont plus faibles qu'en monocanal. Cela s'explique par le fait que plus il y a de canaux en parallèle, plus les variations des pertes de charge sont lissées, comme il a été vu dans la bibliographie de la section 2.2 du chapitre 1. En effet, lorsqu'un bouchage a lieu dans un canal, un débouchage peut avoir lieu dans un autre (Figure IV.35). Ainsi les pertes de charge totales dans les 5 canaux en parallèle ont à peu près toujours une valeur constante. Ceci a été confirmé par les observations de l'écoulement avec la caméra.

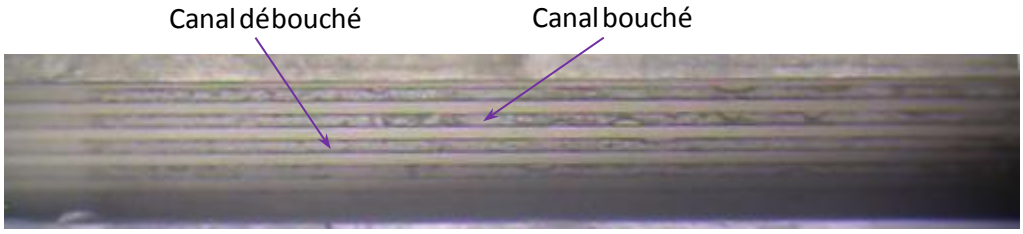


Figure IV.35 : Plaque avec ses multicanaux ; certains sont bouchés tandis que d'autres complètement débouchés

Concernant les écarts types, l'influence de la présence de la GDL est la même qu'en monocanal.

6.3. Influence sur la période

L'influence du nombre de canaux sur la période des bouchages et débouchages est présentée sur la Figure IV.36.

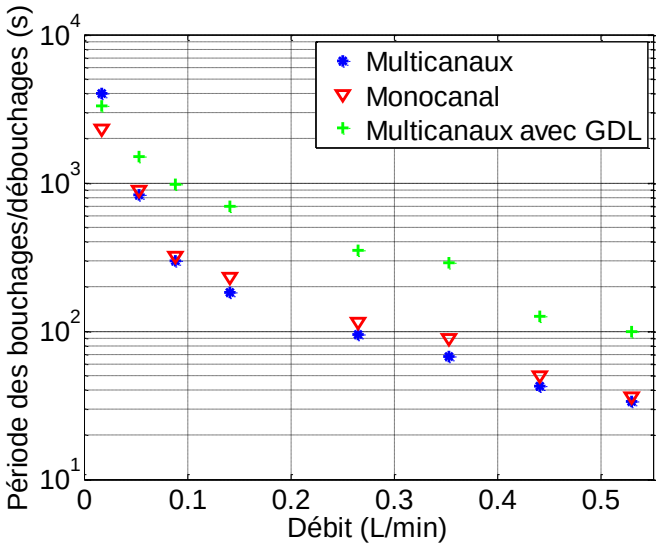


Figure IV.36 : Période des bouchages/débouchages pour les deux géométries avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)

Tout comme pour les coefficients de pertes de charge diphasique, les périodes des bouchages et débouchages ne sont pas influencées par le nombre de canaux en parallèle. En effet, dans une géométrie de canaux en parallèle, chaque canal se débouche moins régulièrement qu'un monocanal mais ils se débouchent à tour de rôle ; ainsi, même si chaque canal se débouche 5 fois moins souvent, au final la fréquence de ce phénomène sera la même sur l'ensemble des 5 canaux que sur le monocanal.

Concernant les périodes des bouchages et débouchages, l'influence de la présence de la GDL est la même qu'en monocanal. En effet, les résultats avec GDL en multicanaux sont nettement supérieurs à ceux sans GDL.

6.4. Conclusion

Ces comparaisons entre des expériences réalisées avec un et cinq canaux en parallèle ont pu souligner une des influences de la géométrie qui avait été relatée dans la bibliographie du chapitre 1. Il s'agit de la répartition des débits dans les différents canaux qui n'est pas homogène dans des canaux en parallèle. Ce résultat a été obtenu grâce aux observations de l'écoulement et à l'étude de ses pertes de charge. L'explication est que pour des canaux en parallèle, la pression est imposée alors que pour un monocanal, c'est le débit. Les coefficients de pertes de charge diphasique et les périodes de bouchages et débouchages ne sont quant à eux pas influencés.

De plus, la présence de la GDL a le même impact sur les différentes grandeurs étudiées en mulicanaux et en monocanal.

7. Conclusion

L'étude du débit de gaz sur un écoulement diphasique a été largement étudiée par de nombreux chercheurs [47] [83] [134] [133] mais l'expérience développée dans cette thèse permet de voir l'influence d'autres paramètres tels que la profondeur des canaux, l'angle de contact, le coefficient de partage de l'eau, le nombre de canaux en parallèle et la GDL aussi bien en monocanal qu'en multicanaux. De plus, à la différence de toutes ces études, les débits de gaz et de liquide ne sont pas constants le long du canal ici. En effet, puisque cette expérience simule l'écoulement ayant lieu dans un canal de pile à combustible, le débit d'eau liquide augmente avec l'abscisse du canal.

Bien que l'utilisation d'une GDL augmente les périodes de bouchages et de débouchages et les pertes de charge que ce soit en géométrie monocanal ou multicanaux, elle est nécessaire à une répartition homogène des gaz dans la membrane. L'utilisation de canaux hydrophiles et profonds serait une solution pour diminuer ces pertes de charge. En effet, avec ce type de revêtement, l'écoulement tend vers un écoulement de type stratifié avec des gouttes d'eau très allongées qui ont ainsi une hauteur faible. L'inconvénient des canaux en parallèle est que l'un des canaux peut se boucher totalement pendant que les gaz circulent dans les autres ; ainsi toute une partie de la pile n'est plus alimentée en réactifs réduisant de fait son rendement. Le fonctionnement d'une pile à combustible à différents coefficients de partage de l'eau ne modifie que la période des bouchages et des débouchages des canaux ; il n'a donc pas d'influence sur les performances de la pile au niveau des canaux.

Enfin, le fonctionnement à un débit élevé permet d'évacuer plus facilement l'eau, évitant ainsi tout noyage de la pile à combustible et donc toute perte de puissance. Cependant, ceci nécessite de dépenser plus d'énergie dans le compresseur d'entrée de pile à combustible.

Le tableau suivant récapitule les tendances de l'influence des différents paramètres sur les outils permettant de caractériser l'écoulement.

	Taille des canaux	**Propriété de surface**	***α***	**Présence de GDL**	**Multicanaux / monocanal**	**Débit**
$\Delta P_{diphasique}$	Augmente quand la profondeur du canal diminue		Pas d'influence		Pas d'influence	Augmente quand le débit augmente
ΔP^*	Pas d'influence	Augmente quand le revêtement est hydrophobe		Augmente avec la GDL	Pas d'influence	Diminue quand le débit augmente
Ecarts types	Augmente quand la profondeur diminue		Pas d'influence			Pas d'influence
Ecarts types normalisés	Pas d'influence	Augmente quand le revêtement est hydrophobe		Pas d'influence	Augmente en monocanal	Diminue quand le débit augmente
Période de bouchage et débouchage	Diminue quand la profondeur diminue	Augmente quand le revêtement est hydrophile	Augmente quand α augmente	Augmente avec la GDL	Pas d'influence	Diminue quand le débit augmente

Tableau IV.2 : Influence des paramètres sur l'écoulement

Des modèles analytiques décrivant des écoulements de type annulaire et de type gouttes vont être développés afin de vérifier l'influence de certains paramètres et d'effectuer des comparaisons avec les résultats expérimentaux.

Chapitre V: Confrontation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques

Dans le chapitre précédent, il a été montré expérimentalement que les écoulements diphasiques ayant lieu dans les canaux de piles à combustible dépendent de la profondeur, du revêtement et de la géométrie des canaux ainsi que de la présence ou non d'une GDL. Ces paramètres ont des incidences différentes sur les écoulements : ils peuvent modifier le type d'écoulement, les pertes de charge ainsi que l'amplitude et la fréquence des bouchages et débouchages. En effet, des canaux profonds diminuent les pertes de charge tandis qu'avec un revêtement hydrophile, l'écoulement est plutôt de type stratifié que de type goutte. Quant à la GDL, elle augmente les périodes des bouchages et des débouchages et l'utilisation de canaux en parallèle permet de diminuer les écarts types des pertes de charge.

Dans ce chapitre, des modèles théoriques pour des écoulements stratifiés et sous forme de gouttes vont être développés. Dans le premier, nous étudierons un écoulement stratifié eau/air où l'eau circulera en périphérie du canal et l'air en son centre. Dans le second cas, des gouttes d'eau sur une des parois du canal seront soumises à la force d'entrainement due à l'écoulement d'air. Ces deux modèles seront ensuite confrontés aux résultats expérimentaux. Ils seront établis en régime stationnaire. Seules les pertes de charge et par suite le coefficient de pertes de charge diphasique seront donc déterminés.

1. Influence de la température sur les pertes de charge

Lors de l'étude de l'influence du coefficient de partage de l'eau dans le chapitre précédent, il a été fait état de l'influence de la température sur les pertes de charge. Cette influence se retrouve donc sur les pertes de charge locales puisque la température décroit linéairement le long du canal. L'objectif de cette partie est d'étudier théoriquement l'influence de la température sur les pertes de charge sur la base de la dépendance en température de la viscosité.

1.1. Viscosité dynamique de l'air sec, de la vapeur d'eau et de l'air saturé en eau

De l'air sec puis de l'air saturé en eau ont été utilisés dans l'étude expérimentale. Il convient donc tout d'abord de déterminer les viscosités dynamiques de ces deux gaz.

1.1.1. Viscosité de l'air sec

La variation de la viscosité de l'air sec en fonction de la température est décrite par deux relations : celle de Ryhming et celle de Sutherland [105].

● La formule de Sutherland est la suivante :

$$\mu_{sec}(T) = \mu^0 \left(\frac{T}{T^0}\right)^{3/2} \frac{0.555T^0 + 120}{0.555T + 120} \text{ Pa s} \tag{5.1}$$

Avec :

- T la température en R (degré Rankine) avec $1°C = \frac{1°R - 491.67}{1.8}$,
- T^0=524.07 R,
- μ la viscosité dynamique en Pa s,
- $\mu^0 = 1.8275.10^{-5}$ Pa s.

● Quant à Ryhming [106], il propose la relation suivante :

$$\mu_{air\ sec}(T) = 1.458.10^{-6} \frac{T^{3/2}}{110.4 + T} \text{ Pa s} \tag{5.2}$$

Avec, cette fois ci, T en K.

Ces formules sont valables de 170 K à 1 900 K. Elles sont comparées sur la Figure V.1, avec des valeurs expérimentales tirées du Handbook de Vargaftik [123]. La plage de température utilisée dans notre expérience est comprise entre 10°C et 50°C.

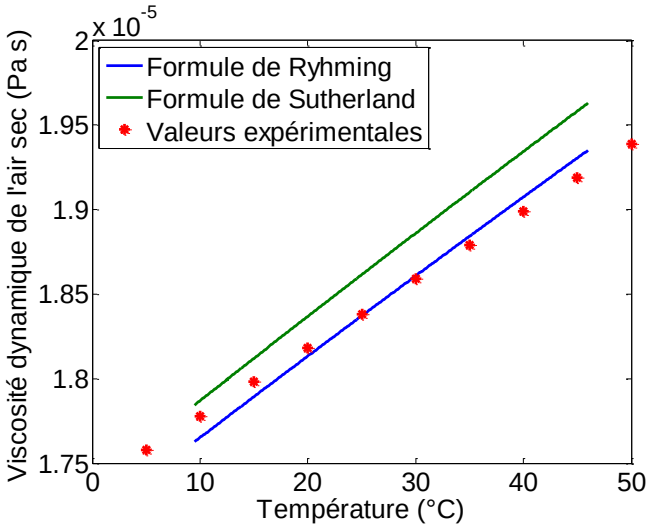


Figure V.1 : Comparaison des formules de Ryhming et de Sutherland [105] et valeurs expérimentales de Vargaftik [123] de la viscosité dynamique en fonction de la température

Par la suite, la formule de Ryhming sera utilisée car elle apporte une meilleure estimation des viscosités dynamiques mesurées. L'augmentation de la viscosité de l'air sec entre l'entrée et la sortie du canal est d'environ 10%. Son impact sur les pertes de charge en air sec ne peut pas être négligé.

1.1.2. Viscosité de la vapeur d'eau

Afin de calculer la viscosité de l'air saturé en eau, il est nécessaire de connaitre celle de la vapeur d'eau. Il existe très peu de valeurs dans la littérature. Nous l'avons donc obtenu en effectuant une simple régression linéaire entre les deux valeurs de référence tirées du Handbook de Vargaftik [123].

Il vient :

$$\mu_{vap}(T) = 0.922.10^{-5} + 3.154.10^{-8}(T - 273) \text{ Pa s} \tag{5.3}$$

Avec T en K.

Les évolutions de la viscosité dynamique de la vapeur d'eau et de l'air sec en fonction de la température sont représentées sur la Figure V.2.

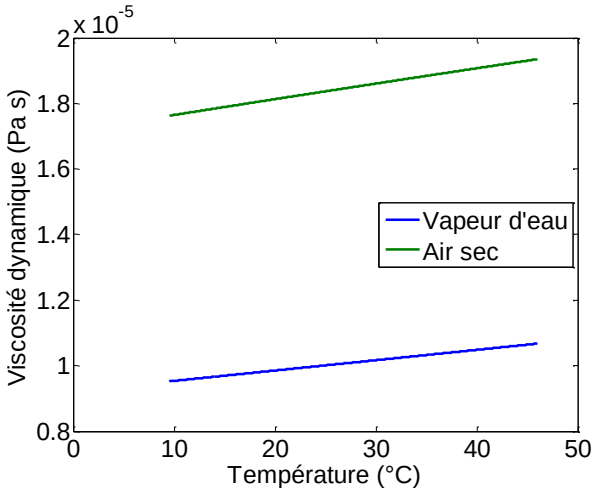


Figure V.2 : Viscosité dynamique de la vapeur d'eau et de l'air sec

La viscosité de la vapeur d'eau augmente de 0.95 Pa s à 9.5°C à 1.05 Pa s à 46°C soit une variation de 10% entre les deux températures imposées aux extrémités du canal. De plus, elle est inférieure de 50% à celle de l'air sec.

1.1.3. Viscosité de l'air saturé en eau

L'air humide, qu'il soit saturé en eau ou non, est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau et sa viscosité est déterminée grâce à la formule de Wilke [127] :

$$\mu(T) = \frac{\mu_{vap}(T)}{1+\frac{y_{\sec}}{y_{vap}}\frac{\left[1+\left(\frac{\mu_{vap}}{\mu_{\sec}}\right)^{1/2}\left(\frac{M_{vap}}{M_{\sec}}\right)^{1/4}\right]^2}{2.83\left(1+\frac{M_{vap}}{M_{\sec}}\right)^{1/2}}} + \frac{\mu_{\sec}(T)}{1+\frac{y_{vap}}{y_{\sec}}\frac{\left[1+\left(\frac{\mu_{\sec}}{\mu_{vap}}\right)^{1/2}\left(\frac{M_{\sec}}{M_{vap}}\right)^{1/4}\right]^2}{2.83\left(1+\frac{M_{\sec}}{M_{vap}}\right)^{1/2}}} \quad (5.4)$$

Avec :

- $\mu_{vap}(T)$, la viscosité de la vapeur d'eau calculée au paragraphe précédent,
- $\mu_{sec}(T)$, la viscosité de l'air sec calculée précédemment,
- y_{vap}, le titre molaire en eau dans le mélange,
- $y_{\sec}$, le titre molaire en air dans le mélange, égal à $1 - y_{vap}$,
- M_{vap}, la masse molaire de la vapeur d'eau égale à 18 g mol^{-1},
- $M_{\sec}$, la masse molaire de l'air égale à 29 g mol^{-1}.

Lorsque l'air est saturé en eau, la pression partielle de la vapeur est égale à la pression de vapeur saturante, soit d'après la formule de Rankine (relation (2.7)) :

$$P_{vap}\,(T) = \exp\left(13{,}667 - \frac{5096}{T}\right) \text{bar} \quad (5.5)$$

La variation de la température du canal produit donc une variation de la pression de vapeur saturante (phénomène qui a présidé à la conception thermique du dispositif expérimental).

Le titre molaire de la vapeur d'eau est donné par :

$$y_{vap} = \frac{P_{vap}}{P_{totale}} \tag{5.6}$$

Avec :

$$P_{totale} = P_{vap} + P_{sec} = 1 \text{ bar}$$

La variation de la viscosité de l'air saturé en eau en fonction de la température entre 0°C et 100°C est présentée sur la Figure V.3.

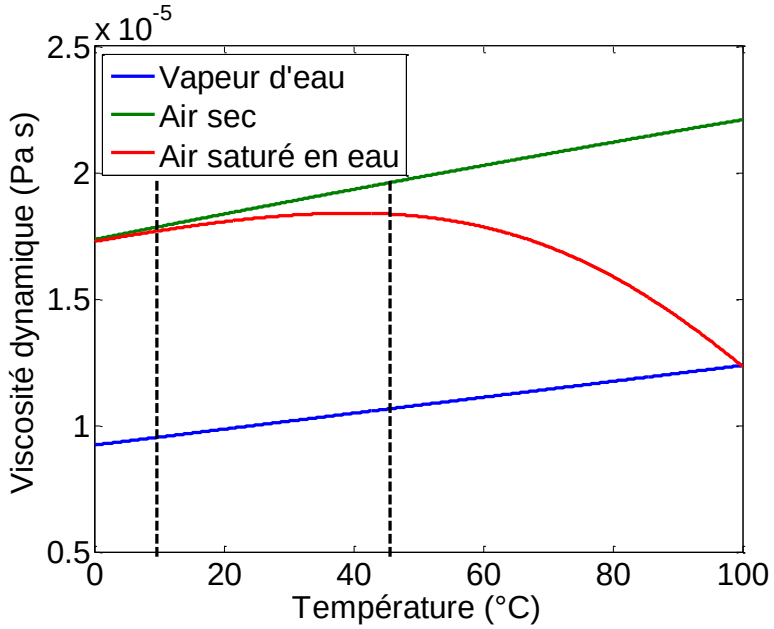


Figure V.3 : Viscosité dynamique de l'air saturé en eau, de l'air sec et de la vapeur d'eau en fonction de la température (les trais pointillés verticaux correspondent à l'entrée/sortie du canal expérimental)

Contrairement aux variations avec la température des viscosités dynamiques de l'air sec et de la vapeur d'eau, celle de l'air saturé en eau n'est pas linéaire. Aux basses températures, elle est égale à celle de l'air sec et, comme elle, elle augmente avec la température. Lorsque la température augmente encore, la fraction molaire de vapeur augmente et aux températures élevées, la viscosité du mélange tend vers celle de la vapeur (à haute température la pression de vapeur tend vers 1bar). Sur la plage de températures correspondant à l'étude expérimentale, la viscosité de l'air saturé passe de 1.83 10^{-5} Pa s en entrée de canal (T ≈ 46°C) à 1.77 10^{-5} Pa s en sortie (T ≈ 10°C) avec un maximum égal à 1.84 10^{-5} Pa s à T = 40°C et une moyenne égale 1.80 10^{-5} Pa s. Elle présente donc une variation de moins de 3% par rapport à la valeur moyenne et en conséquence elle pourra être considérée comme constante le long du canal.

1.2. Pertes de charge théoriques en écoulement monophasique dans un canal de section rectangulaire

Le calcul des pertes de charge dans le canal en écoulement monophasique part des principes de conservation de la matière (5.7) et de conservation de la quantité de mouvement (5.8), décrits par Navier-Stokes en régime permanent :

$$div\,\vec{u} = 0 \tag{5.7}$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial x} + \vec{u} div(\vec{u}) = -\frac{1}{\rho}\overrightarrow{grad}(P) + \frac{\mu}{\rho}\overrightarrow{\nabla^2 u} + \overrightarrow{F_{vol}} \tag{5.8}$$

Dans cette étude on supposera négligeables les forces volumiques. Il s'agit de calculer le profil de vitesse dans un canal de section rectangulaire tel que présenté sur la Figure V.4 dont la demi-largeur sera notée *a* et la demi-profondeur *b*.

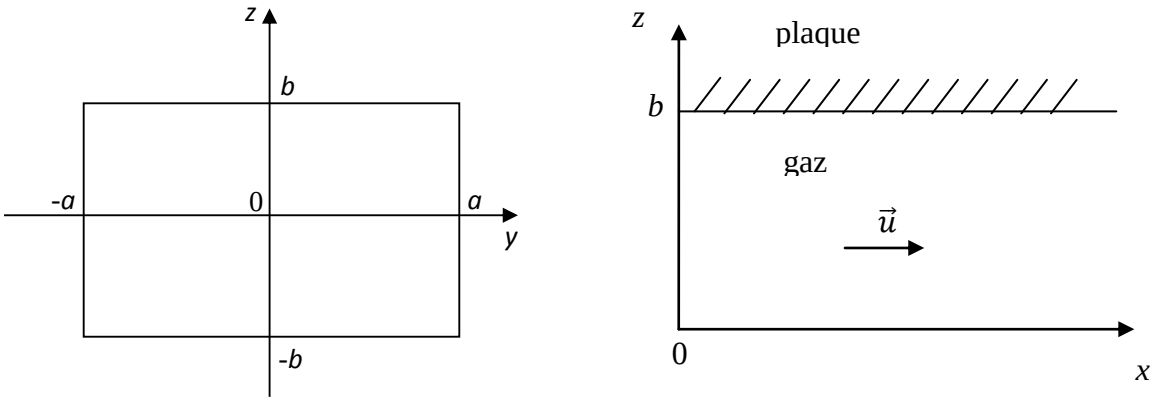


Figure V.4 : Vue en coupe (à gauche) et de profil (à droite) du canal dans la plaque

L'écoulement est supposé laminaire et monodimensionnel selon l'axe $\overrightarrow{Ox}$, soit $\vec{u} = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Les deux autres axes sont les axes de symétrie de la section du canal (Figure V.4).

L'équation de conservation de la matière impose que la vitesse ne dépende pas de *x* et l'équation de Navier-Stokes projetée sur l'axe $\overrightarrow{Ox}$ s'écrit donc :

$$\frac{dP}{dx} = \mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \tag{5.9}$$

Les conditions aux limites sont :

- $P(x = L) = P_0$ avec P_0 la pression atmosphérique égale à 1,013 bar.

- $u(y = \pm a, z) = 0 \; et \; u(y, z = \pm b) = 0$

Il s'agit d'un système linéaire, bidimensionnel et homogène. La solution obtenue par la méthode de séparation des variables est la suivante :

$$u(y,z) = \frac{a^2}{2\mu}\frac{dP}{dx}\left[\left(\frac{y}{a}\right)^2 - 1 + 4\sum_{n=0}^{\infty}\cos\left(\frac{\beta_n y}{a}\right)\frac{(-1)^n}{{\beta_n}^3}\frac{\cosh\left(\beta_n\frac{z}{a}\right)}{\cosh\left(\beta_n\frac{b}{a}\right)}\right] \tag{5.10}$$

Avec :

$$\beta_n = (2n+1)\frac{\pi}{2} \tag{5.11}$$

Et la vitesse moyenne est :

$$\bar{u} = \frac{a^2}{\mu}\frac{dP}{dx}\left[-\frac{1}{3} + 2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a}{b{\beta_n}^5}\tanh\left(\beta_n\frac{b}{a}\right)\right] \tag{5.12}$$

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

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{k_{ab}}{a^2}\mu\bar{u} \tag{5.13}$$

Avec :

$$\frac{1}{k_{ab}} = \frac{1}{3} - 2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a}{b{\beta_n}^5}\tanh\left(\beta_n\frac{b}{a}\right) \tag{5.14}$$

1.3. Ajustement des dimensions du canal

A cause des revêtements déposés et des incertitudes dues aux outils d'usinage, la largeur des canaux, fixée théoriquement à 1 mm et les profondeurs fixées à 0.4, 0.7 et 1 mm ont du être vérifiées. Les valeurs mesurées au pied à coulisse sont en effet légèrement différentes des valeurs initiale du cahier des charge ; elles sont données dans le Tableau V.1 avec une précision de plus ou moins 0.02 mm.

Profondeur théorique (mm)	0.4	0.7	1
Profondeur mesurée (mm)	0.38	0.66	0.97
Largeur théorique (mm)	1	1	1
Largeur mesurée (mm)	1.00	0.96	0.93

Tableau V.1 : Largeurs obtenues par méthode d'estimation de ce paramètre et autres valeurs mesurées

Toutes ces dimensions sont légèrement inférieures aux valeurs souhaitées, ce qui correspond au dépôt d'une ou plusieurs couches de revêtement sur les parois des canaux. Afin de valider les dimensions effectives des canaux, les pertes de charge mesurées avec un écoulement d'air sec sont comparées aux valeurs théoriques, obtenues à l'aide de l'expression (5.13) en prenant en compte la variation, avec la température, de la viscosité de l'air sec et du volume molaire. Les résultats pour les trois canaux sont visibles sur les 3 figures ci-dessous.

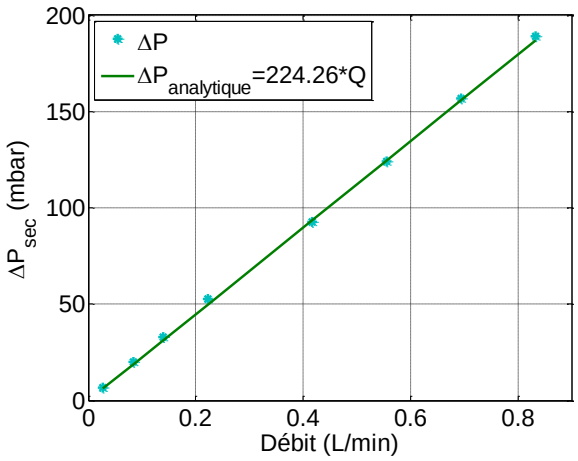


Figure V.5 : Mesures expérimentales et courbe théorique pour le canal de 0,38 mm de profondeur

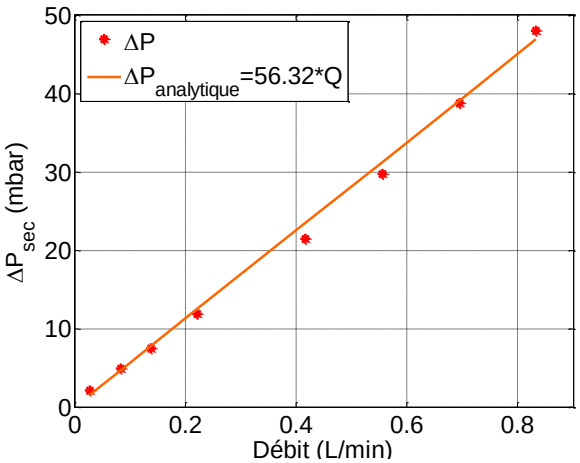


Figure V.6 Mesures expérimentales et courbe théorique pour le canal de 0,66 mm de profondeur

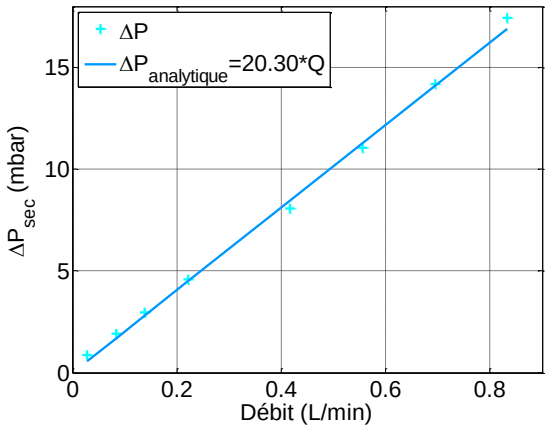


Figure V.7 : Mesures expérimentales et courbe théorique pour le canal de 0,97 mm de profondeur

Les écarts types normalisés entre les valeurs expérimentales et celles calculées avec les dimensions mesurées au pied à coulisse sont dans ces 3 cas inférieurs à 4.5%. L'accord entre la théorie et les expériences est donc satisfaisant.

Par la suite, ces données géométriques seront utilisées dans les modèles analytiques des écoulements diphasiques et dans le calcul des pertes de charge locales en air sec.

1.4. Explication de la variation des pertes de charge en air sec avec l'abscisse

Les pertes de charge locales sont mesurées le long du canal : soient ΔP_1, ΔP_2, ΔP_3, ΔP_4, et ΔP_5 les valeurs correspondant aux points de mesure présentés sur la Figure V.8.

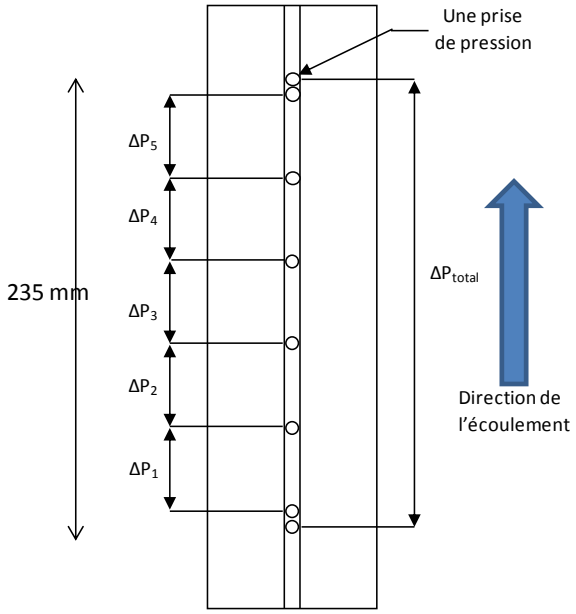


Figure V.8 : Mesures des pertes de charge locales

Les pertes de charge locales en air sec ainsi que le débit sont tracées en fonction du temps sur la Figure V.9 pour le canal de 0,66 mm de profondeur, de largeur 0.96 mm, de revêtement neutre. Ces mesures ont été réalisées avec une température de la plaque comprise entre 46°C en entrée de canal et 9°C en sortie.

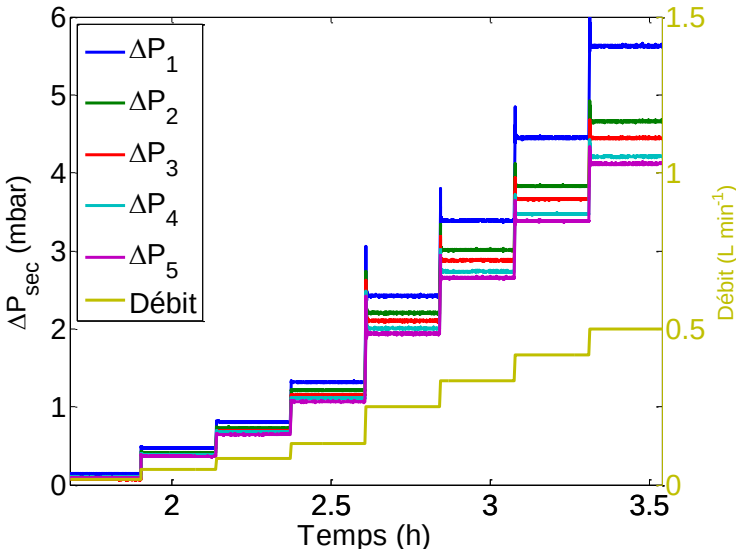


Figure V.9 : Pertes de charge en air sec mesurées pour le canal de 0.7 mm de profondeur

Comme il est visible sur ces résultats bruts, les pertes de charge locales en air sec ne sont pas identiques bien que les prises de pression soient équidistantes. Les pertes de charge les plus grandes sont mesurées en entrée de canal et elles diminuent régulièrement vers la sortie. Sur la Figure V.10, les pertes de charge locales moyennes sont tracées en fonction du débit.

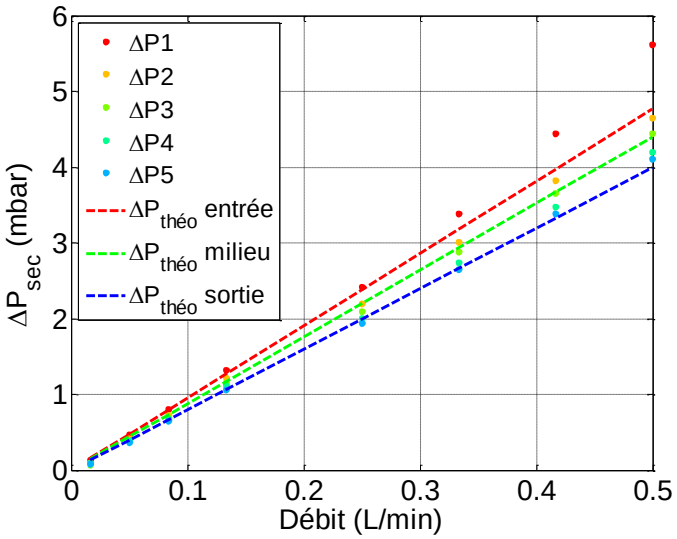


Figure V.10 : Pertes de charge expérimentales et théoriques pour l'air sec le long du canal

Cette représentation permet de mieux visualiser le phénomène de diminution des pertes de charge en air sec de l'entrée du canal vers sa sortie. Les courbes en traits pointillés correspondent respectivement aux pertes de charge locales théoriques à la température T_1 d'entrée du canal, à la température T_2 au centre du canal et à la température T_3 en sortie de canal. Elles ont été calculées à l'aide de la relation (5.13) en prenant en compte les variations de la viscosité de l'air sec et du volume molaire avec la température. La viscosité de l'air sec et le volume molaire diminuant quand la température diminue, les pertes de charge obtenues aux températures les plus basses sont donc plus faibles. L'accord entre les résultats expérimentaux et le calcul analytique est satisfaisant. En plus de suivre les mêmes tendances en fonction de la position le long du canal et du débit, ils coïncident pour les valeurs au milieu et en sortie de canal ; en entrée, il y a un écart qui est d'autant plus important que le débit est élevé ; la valeur calculée restant toutefois supérieure à celle des pertes de charge dans le second tronçon.

1.5. Synthèse

Après avoir mesuré les dimensions des trois canaux étudiés par la suite, une comparaison des pertes de charge en air sec expérimentales avec celles d'un modèle analytique utilisant ces

dimensions a été effectuée pour chacun. Les écarts très faibles ont permis de valider ces valeurs. Ensuite il a été montré que les pertes de charge diminuent le long du canal à cause de la diminution de la température du gaz.

2. En écoulement stratifié

Il a été montré dans le chapitre III que dans la troisième et dernière partie du canal (partie en aval de la zone de décrochage des gouttes), l'écoulement est stratifié (Figure III.33). Un film d'eau s'écoule de façon plus ou moins régulière le long de la paroi. L'objectif de cette partie est d'évaluer quelle est la contribution de ce type d'écoulement sur les pertes de charge totales mesurées expérimentalement.

Il n'existe pas d'expression simple de la solution d'un écoulement stratifié dans un canal de section rectangulaire (problème bidimensionnel). Ce qui pose le plus de problèmes, c'est la présence des coins qui vont avoir une influence sur l'épaisseur locale du film d'eau ; ceci a été montré par des simulations numériques [98] [125] et des observations expérimentales [47]. Par contre il existe des solutions analytiques de problèmes 1D, comme dans le cas d'un écoulement stratifié entre 2 plans parallèles. La solution est par exemple donnée par White [126].

Dans cette étude, le calcul est fait dans le cas d'un canal de section circulaire. La Figure V.11 représente schématiquement l'écoulement diphasique de profil et sur une section du canal, à une abscisse fixée.

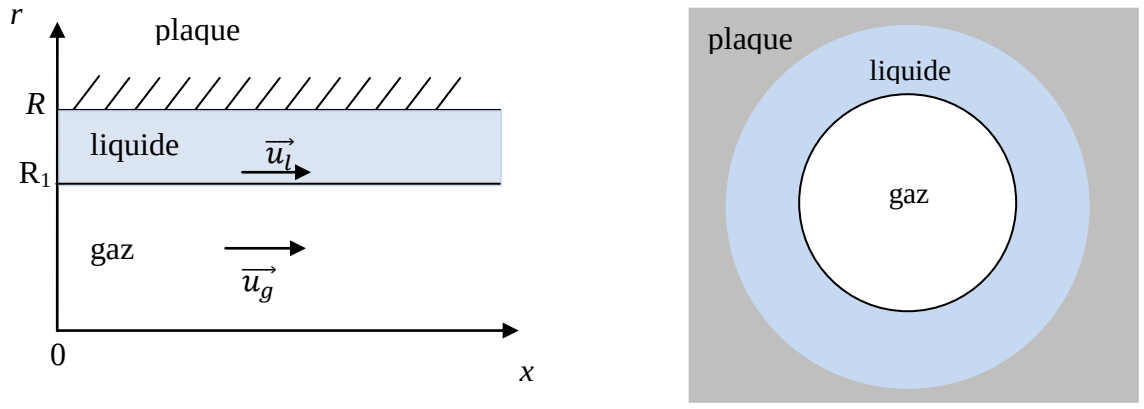


Figure V.11 : Vue en coupe (à droite) et de profil (à gauche) du canal dans la plaque

On considère que le gaz s'écoule au centre du canal et que le liquide qui est le fluide mouillant est donc en contact avec la paroi. Ceci correspond aux observations effectuées à l'aide de la caméra placée dans notre dispositif expérimental.

Le rayon de la conduite est noté R et l'épaisseur du film de liquide vaut $R - R_1$. Toutes les grandeurs relatives au gaz seront indicées *g* et celles relatives au liquide indicées *l*.

Le raisonnement est le même que celui tenu en écoulement monophasique. Comme il sera montré par la suite, l'épaisseur du film liquide est très faible et il est donc possible de considérer que l'écoulement, laminaire, est 1D selon $\overrightarrow{Ox}$ et axisymétrique. D'après l'équation de conservation de la masse, la vitesse dans chaque fluide ne dépend que de la variable radiale notée *r*. L'équation de Navier-Stokes permet d'aboutir à l'équation suivante pour chaque fluide à une abscisse *x* fixée :

$$\frac{dP}{dx} = \mu \frac{1}{r} \frac{d}{dr}\left(r \frac{du}{dr}\right) \tag{5.15}$$

La vitesse obtenue par intégration de l'équation (5.15) est la suivante :

$$u(r) = \frac{r^2}{4\mu} \frac{dP}{dx} + Aln(r) + B \tag{5.16}$$

avec *A* et *B* des constantes différentes pour chaque fluide à déterminer à l'aide des conditions aux limites suivantes :

- $\left.\frac{du_g}{dr}\right|_{r=0} = 0$ car l'écoulement est symétrique,
- $u_l = 0$ car le fluide adhère à la paroi,
- $u_l(R_1) = u_g(R_1)$ car les vitesses sont égales à l'interface,
- $\mu_g \left.\frac{du_g}{dr}\right|_{r=R1} = \mu_l \left.\frac{du_l}{dr}\right|_{r=R1}$ car les contraintes de cisaillement sont égales à l'interface entre les deux fluides.

Après résolution, les solutions obtenues pour les deux vitesses sont :

$$u_g(r) = -\frac{dP}{dx} \frac{R^2}{4\mu_g}\left[1 - \frac{r^2}{R^2} + \left(1 - \frac{R_1^2}{R^2}\right)\left(\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)\right] \tag{5.17}$$

$$u_l(r) = -\frac{dP}{dx} \frac{R^2}{4\mu_l}\left[1 - \frac{r^2}{R^2}\right] \tag{5.18}$$

Par intégration de chaque vitesse sur la section de passage correspondante, le débit volumique, à l'abscisse *x* fixée, est obtenu :

$$Q_g = \int_0^{R1} u_g(r)\, 2\pi r dr \tag{5.19}$$

$$Q_l = \int_{R1}^{R} u_l(r)\, 2\pi r dr \tag{5.20}$$

L'expression finale des pertes de charge est :

$$\frac{dP}{dx} = -Q_g \frac{8\mu_g}{\pi R^4} \frac{1}{2\frac{\mu_g}{\mu_l}\frac{R_1^2}{R^2} + \left(1 - 2\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)\frac{R_1^4}{R^4}} \tag{5.21}$$

Ou encore :

$$\frac{dP}{dx} = -Q_l \frac{8\mu_l}{\pi R^4} \frac{1}{\left(1 - \frac{R_1^2}{R^2}\right)^2} \tag{5.22}$$

En entrée de canal, le débit d'air humide est fixé et il est possible de déterminer le débit d'eau et de gaz le long du canal puisque les températures sont connues, l'eau liquide provenant de la condensation de la vapeur contenue dans l'air saturé en eau.

D'après l'équation (2.16), le débit volumique d'eau liquide varie de la façon suivante :

$$Q_l(x) = V_{m\,eau} \left[\frac{P_{sat}(T_b)}{P - P_{sat}(T_b)} - \frac{P_{sat}(T(x))}{P - P_{sat}(T(x))}\right] N_{sec} \tag{5.23}$$

Avec $V_{m\,eau}$ le volume molaire de l'eau liquide, considéré constant sur la plage de température de 9°C à 46°C, et égal à 18 10^{-6} m^3 mol^{-1}, soit 18 10^{-3} L mol^{-1}.

Seules les pertes de charge locales avec le canal de 0.38 mm de profondeur ont pu être obtenues expérimentalement, c'est donc ce canal qui va être étudié. Afin de garder le même diamètre hydraulique que ce canal de section rectangulaire (1 mm de largeur et 0.38 mm de profondeur), un canal de 0,29 mm de rayon est étudié. La longueur considérée est la même que celle de tous les canaux étudiés expérimentalement soit 235 mm.

La figure suivante présente la variation du débit d'eau condensée le long du canal divisé par le débit d'air sec : $\frac{Q_l(x)}{N_{sec}}$ avec $T_b = 44$°C.

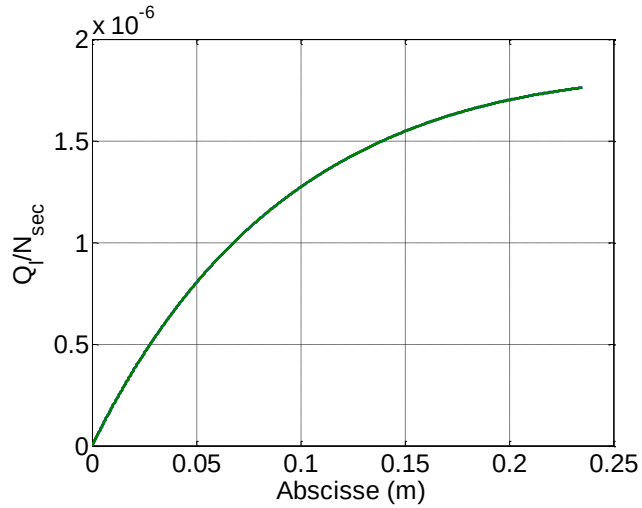


Figure V.12 : Débit d'eau condensée le long du canal normalisé par le débit d'air sec

Le débit d'eau condensée augmente le long du canal et l'augmentation est plus rapide en entrée de canal qu'en sortie du fait de la variation de la pression de vapeur saturante plus rapide à hautes températures. D'après l'équation (2.17), le débit volumique d'air humide est :

$$Q_g(x) = V_{m\,air}(x)\left[\frac{P}{P - P_{sat}(T(x))}\right] N_{sec} \tag{5.24}$$

Avec, $V_{m\,air}(x)$ le volume molaire de l'air égal à $\frac{RT}{P}$, avec R la constante universelle des gaz parfaits égale à 8.314 J mol^{-1} K^{-1} et P et T la pression et la température du gaz.

La Figure V.13 représente l'évolution du débit total d'air (air humide saturé en eau) divisé par le débit d'air sec le long du canal.

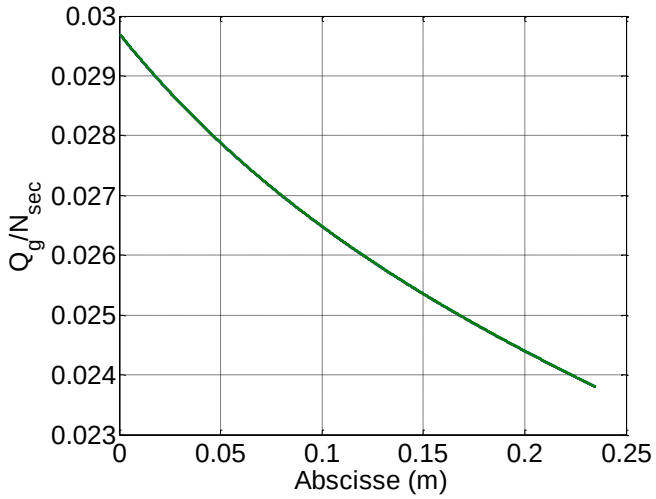


Figure V.13 : Débit d'air total le long du canal normalisé par le débit d'air sec

Ce rapport chute de 24% entre l'entrée et la sortie du canal. La diminution du volume molaire avec la chute de température explique une diminution de ce rapport de 11%. L'autre

phénomène expliquant les autres 13% de diminution est la condensation de la vapeur d'eau (décrite dans le chapitre II). Ce phénomène permet de simuler la variation du débit d'air en pile due à la consommation de l'oxygène.

Les équations (5.21) et (5.22) représentent donc un système de 2 équations à 2 inconnues : R_1 et $\frac{dP}{dx}$ que l'on va résoudre en écrivant tout d'abord que les pertes de charge, dans une section du canal, calculées dans l'eau et dans l'air humide sont les mêmes, ce qui donne l'égalité suivante qui ne dépend que de la température :

$$\frac{Q_l(x)}{Q_g(x)} = \frac{\left(1-\frac{R_1^2}{R^2}\right)^2}{2\frac{\mu_g}{\mu_l}\frac{R_1^2}{R^2}+\left(1-2\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)\frac{R_1^4}{R^4}} \tag{5.25}$$

Il s'agit d'une équation à une inconnue $\left(\frac{R_1}{R}\right)^2$ pour laquelle il existe une solution analytique. Elle dépend du rapport des débits de liquide et de gaz et du rapport des viscosités des deux fluides. La viscosité de l'air saturé en eau a été calculée dans la première partie de ce chapitre (relation (5.4)). Quant à celle de l'eau liquide la relation utilisée, valable de 8 °C à 120 °C, est la suivante [33] :

$$\mu(T) = A\ 10^{\frac{B}{T-C}} \tag{5.26}$$

Avec : A=2.414 10^{-5} Pa s, B=247.5 K, C=140 K.

Elle varie beaucoup avec la température puisqu'elle décroit de 1.3 10^{-3} Pa s à 9.5°C à 0.6 10^{-3} Pa s à 46°C.

La figure ci-dessous présente la variation de l'épaisseur réduite du film de liquide $\left(1-\frac{R_1}{R}\right)$ pour trois températures de l'humidificateur, 33°C, 44°C et 54°C correspondant respectivement à des coefficients de partage de l'eau de 0, 0.5 et 0.75. Ce résultat prend en compte la variation des viscosités en fonction de la température et du volume molaire des gaz considérés comme parfaits.

Bien que l'écoulement stratifié n'ait été observé expérimentalement que dans le dernier tiers du canal, le calcul est fait sur toute la longueur.

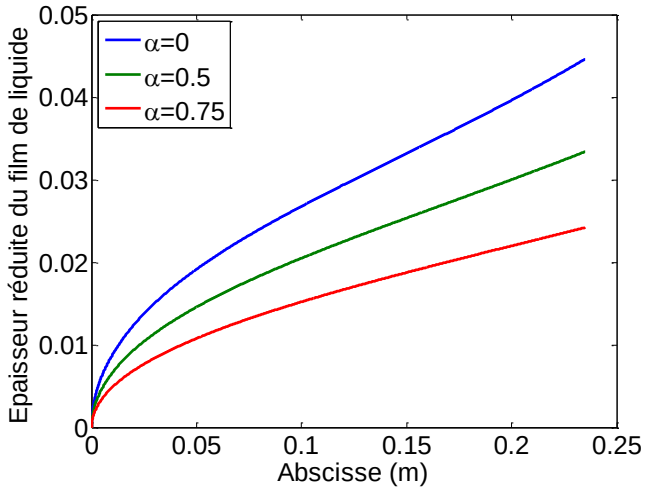


Figure V.14 : Epaisseur réduite du film d'eau en fonction de l'abscisse avec un rayon du canal de 0.29 mm pour différents coefficients α

L'épaisseur du film d'eau croit le long du canal. Elle reste très faible puisqu'elle n'excède pas, en sortie de canal, dans le cas extrême où l'eau est totalement évacuée du coté de la cathode, 5% du rayon du canal ce qui représente seulement 0,015 mm. En entrée de canal, la notion même de film d'eau tel qu'on l'a observé expérimentalement semble être discutable du fait des épaisseurs très faibles calculées (l'épaisseur en x=0 est égale à 0).

Plus le coefficient de partage de l'eau est faible, plus la quantité d'eau produite est importante, donc plus l'épaisseur du film d'eau est importante. Cette épaisseur est environ multipliée par deux entre les deux cas extrêmes.

L'épaisseur du film d'eau ayant été obtenue, il est désormais possible de calculer les pertes de charge en écoulement stratifié et d'en déduire le coefficient de pertes de charge diphasique. Les pertes de charge en air sec dans un canal de section circulaire sont données par :

$$\left.\frac{dP}{dx}\right|_{sec} = -8\frac{\mu_{as}}{\pi R^4}{Q_g}^0 \tag{5.27}$$

Avec ${Q_g}^0$ le débit d'air sec en entrée de canal constant le long de celui-ci.
Le coefficient de pertes de charge diphasique est donc donné par :

$$\Delta P^* = \frac{-Q_g \frac{8\mu_g}{\pi R^4}\frac{1}{2\frac{\mu_g}{\mu_l}\frac{R_1^2}{R^2}+\left(1-2\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)\frac{R_1^4}{R^4}}}{-8\frac{\mu_{as}}{\pi R^4}{Q_g}^0} \tag{5.28}$$

Soit :

$$\Delta P^* = \frac{\mu_g}{\mu_{as}}\frac{\frac{P}{P-P_{sat}(T(x))}}{2\frac{\mu_g}{\mu_l}\frac{R_1^2}{R^2}+\left(1-2\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)\frac{R_1^4}{R^4}} \tag{5.29}$$

Ce coefficient est indépendant du débit d'air en entrée de canal mais il dépend de l'abscisse.

Les résultats obtenus pour les pertes de charge en air sec et en diphasique ainsi que les coefficients de pertes de charge diphasique sont présentés sur la Figure V.15 et sur la Figure V.16.

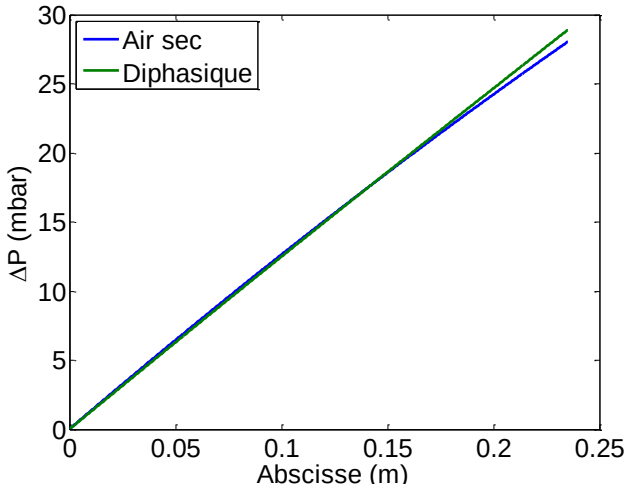


Figure V.15 : Pertes de charge en air sec (éq.(5.27)) et en diphasique (éq.(5.21)) pour un débit d'air sec en entrée de canal de 0.1 L min^{-1} (canal de 0,29 mm de rayon)

Les pertes de charge en air sec et en diphasique sont quasiment identiques. Excepté dans le dernier tiers du canal, les pertes de charge diphasique sont légèrement inférieures à celles en air sec. Cette différence est due d'une part à la viscosité plus faible de l'air humide par rapport à l'air sec et à la diminution du débit de gaz liée à la condensation de l'eau. En effet, on peut montrer que, dans les deux premiers tiers du canal, sans cette diminution du débit, les pertes de charge seraient plus élevées dans le cas de l'écoulement diphasique stratifié du fait de la diminution de la section de passage. Par contre, l'épaisseur du film d'eau augmentant le long du canal, l'écart entre ces deux pertes de charge tend à diminuer. En diphasique, elles deviennent même supérieures à celles en air sec dans la fin du canal. En conséquence, le coefficient de pertes de charge diphasique croit le long du canal (Figure V.16), d'une valeur légèrement inférieure à 1 (0.92) à une valeur légèrement supérieure (1.03).

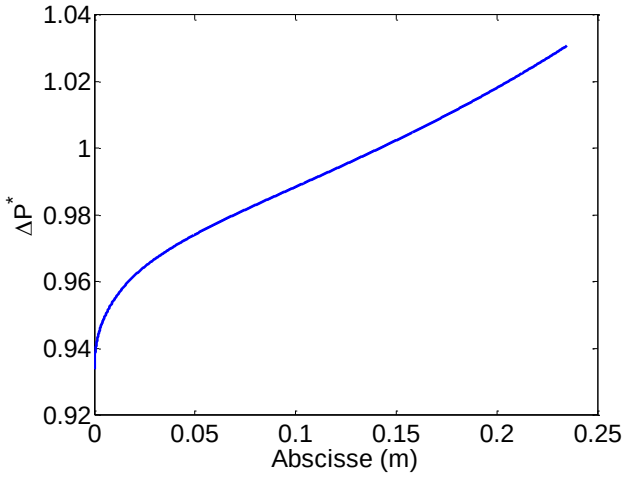


Figure V.16 : Coefficient de pertes de charge diphasique (éq.(5.29)) pour 0.1 L/min (canal de 0,29 mm de rayon)

D'après les relations (5.25) et (5.29), le coefficient de pertes de charge diphasique ne dépend pas de la taille du canal mais uniquement de la viscosité dynamique des deux fluides et de la température.

Cette étude théorique sur les écoulements stratifiés a permis de montrer que le coefficient de pertes de charge diphasique ne dépend ni du débit d'air en entrée de canal ni des dimensions du canal et qu'il est de l'ordre de 1 tout le long du canal. Il reste donc à comparer ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux du chapitre précédent.

La Figure V.17 représente les pertes de charge locales sur le dernier segment (ΔP_5), là où l'écoulement, qui a été observé avec la caméra, est stratifié pour le canal de 0.4 mm de profondeur et pour un débit de 0.0176 L/min. Les pertes de charge totales sont aussi représentées.

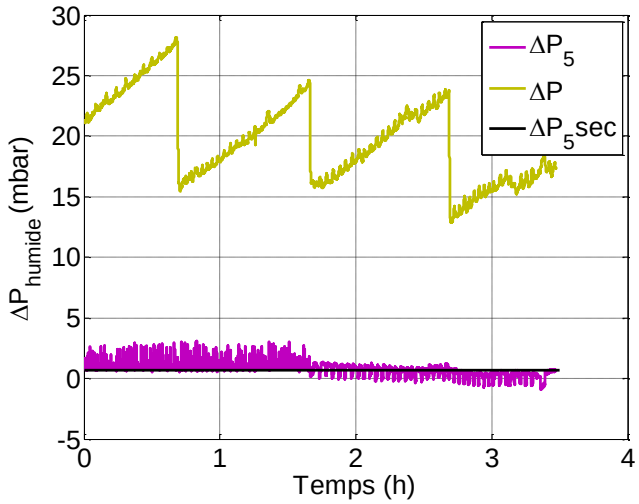


Figure V.17 : Pertes de charge en air humide et pertes de charge locales (ΔP_5) en air sec et en air humide en écoulement stratifié obtenues sur le canal de 0.38 mm de profondeur et pour un débit d'air sec de 0.0176 L/min

Il est visible que sur cette partie du canal, la moyenne du coefficient de pertes de charge diphasique est égale à 1.09, valeur proche de celle obtenue théoriquement. Il n'est pas surprenant d'avoir un léger écart entre les résultats du modèle et de l'expérience. En effet, un canal circulaire a été modélisé ; la présence d'eau dans les coins du canal expérimental de section rectangulaire n'a ainsi pas été prise en compte. De plus l'épaisseur du film d'eau varie à cause des bouchages et des débouchages incessants.

Malheureusement, il n'a pas été possible d'avoir plus de résultats expérimentaux locaux, notamment à débits plus élevés, à cause des problèmes énoncés précédemment.

En conclusion, l'écoulement diphasique stratifié n'a que peu d'influence sur les pertes de charge et donc sur le coefficient de pertes de charge diphasique. En effet, l'épaisseur du film d'eau est très faible ; de plus, elle ne fluctue pas, en théorie, au cours du temps. Ce type d'écoulement est donc à privilégier dans des canaux de piles à combustible afin de réduire la puissance du compresseur en entrée de canal.

Dans la partie suivante, l'écoulement de type gouttes est étudié.

3. Modèle d'écoulement en gouttes

Il a été montré que la zone centrale du canal est le lieu d'un écoulement en gouttes avec des bouchages et des débouchages. La croissance des gouttes et leur coalescence dues à la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide en écoulement dans le canal de section rectangulaire sont des phénomènes très complexes. Cette partie porte sur le calcul de la taille maximale que peut atteindre une goutte fixée sur la paroi du canal au moment de son décrochage et de son entrainement par l'écoulement, et des pertes de charge correspondantes.

Une goutte, de hauteur h et de rayon R, posée sur une surface plane horizontale et soumise exclusivement à son poids possède le même angle de contact tout le long de sa ligne de contact avec la paroi. Il est noté θ_S (Figure V.18 a). Par contre, lorsqu'elle est soumise à un écoulement, sa géométrie est modifiée. L'angle de contact en amont est noté θ_R, celui en aval, θ_A et la différence entre les deux, $\Delta\theta$. Cette variation de l'angle de contact va être à l'origine d'une force de capillarité qui va s'opposer à la force de cisaillement de l'air. La distribution de l'angle de contact le long de la ligne de contact va être fonction d'un angle, noté α comme présenté sur la Figure V.19.

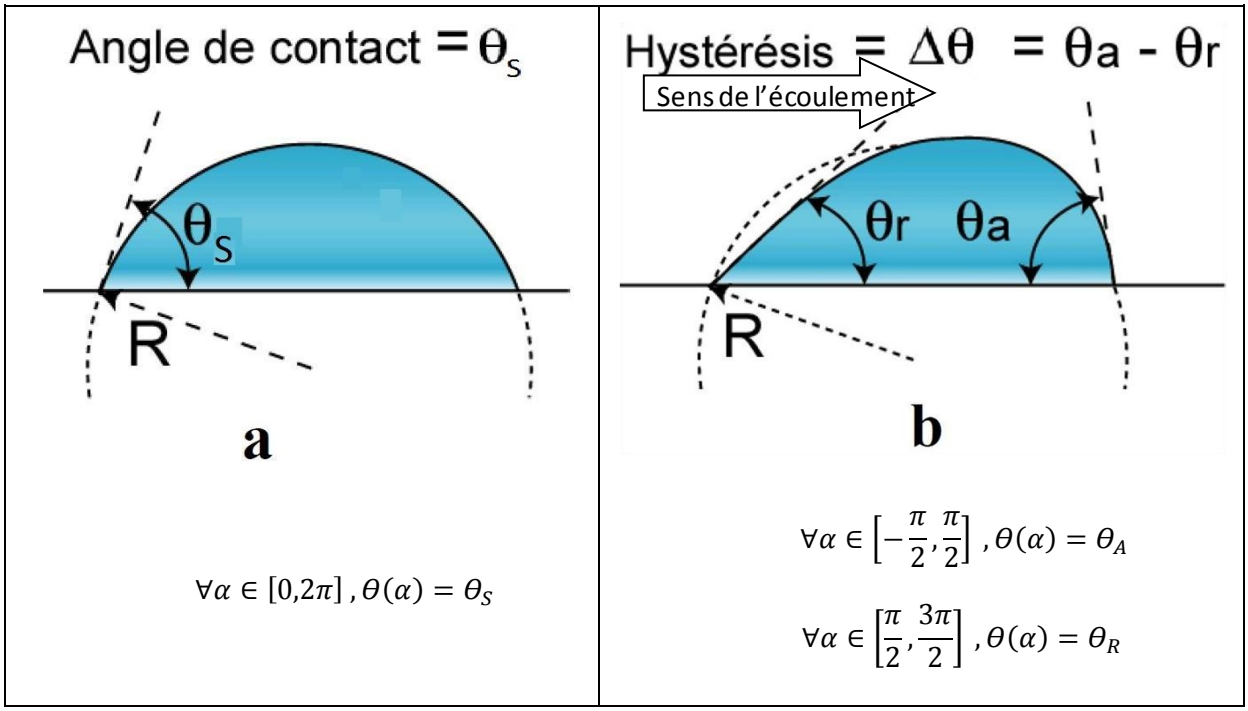


Figure V.18 : Schémas d'une goutte sur une paroi en statique avec son angle de contact (a) et d'une goutte soumise à un écoulement avec une répartition aval/amont de son angle de contact (b) [52] (vue de profil en haut et de dessus en bas)

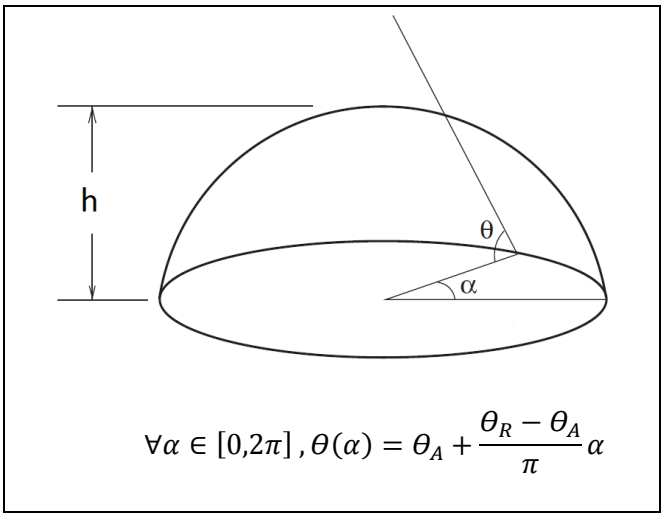


Figure V.19 : Angle α permettant de décrire la distribution de l'hystérésis de l'angle de contact le long du périmètre de la goutte de surface en contact avec la paroi

Les deux principaux modèles présentés dans la littérature et que nous verrons par la suite sont :

- premier cas : une répartition aval/amont des angles de contact (Figure V.18 b) telle que :

$$\theta(\alpha) = \theta_A \text{ si } -\frac{\pi}{2} < \alpha < \frac{\pi}{2} \tag{5.30}$$

$$\theta(\alpha) = \theta_R \text{ si } \frac{\pi}{2} < \alpha < \frac{3\pi}{2} \tag{5.31}$$

- deuxième cas : une répartition linéaire des angles de contact (Figure V.19) telle que :

$$\theta(\alpha) = \theta_A + \frac{\theta_R - \theta_A}{\pi}\alpha \tag{5.32}$$

Avec θ_A et θ_R définis en fonction de l'angle de contact statique θ_S et de l'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta$:

$$\theta_A = \theta_S + \frac{\Delta\theta}{2} \tag{5.33}$$

$$\theta_R = \theta_S - \frac{\Delta\theta}{2} \tag{5.34}$$

Dans le modèle développé ici, le fluide sera considéré newtonien et incompressible et l'écoulement, laminaire (le nombre de Reynolds maximum est de 95 pour un débit de 0.5 L min^{-1}), stationnaire et établi.

Dans plusieurs articles que nous allons étudier ([47], [56], [28] et [71]), le calcul des forces s'exerçant sur une goutte dans une conduite est réalisé. Deux forces rentrent en ligne de compte : une force de tension superficielle, appelée aussi force de capillarité, qui s'oppose à une force de trainée.

Certains auteurs expriment directement la force de trainée à l'aide de corrélations empiriques ; d'autres la décomposent en deux forces : une force de cisaillement de l'air sur la paroi du canal et une force due à la différence de pression entre l'écoulement en amont de la goutte et celui en aval.

Quant à la force de capillarité, elle nécessite de connaitre la distribution de l'angle de contact le long de la ligne de contact de la goutte sur la paroi. Les chercheurs utilisent la plupart du temps un des deux modèles présenté ci-dessus.

Le tableau suivant résume les cas étudiés dans la littérature.

	Force de trainée	Force de capillarité	Résultats
Zhang et al. [47]	Utilisation d'une corrélation empirique.	Répartition aval/amont de l'angle de contact (Figure V.18 b).	Ils ont étudié le diamètre de détachement d'une goutte sur une GDL et ont montré que plus le débit est important plus celui-ci sera faible et plus la fréquence de décrochage sera élevée.
He et al. [56]	Utilisation d'un coefficient de trainée.	Intégration avec un angle de contact variant linéairement le long de la ligne de contact (Figure V.19)	Après avoir validé leur modèle en l'ayant comparé à des résultats expérimentaux, ils montrent que plus le revêtement est hydrophobe plus le diamètre de décrochage de la goutte est faible.
Chen et al. [28]	Détermination de la force de cisaillement et de la différence des forces de pression entre l'amont et l'aval de la goutte en se basant sur un écoulement entre deux plans parallèles ; le premier plan ayant une ordonnée égale à celle du sommet de la goutte et le second étant confondu avec la paroi supérieure du canal.	Répartition aval/amont de l'angle de contact (Figure V.18 b).	A l'aide de ce modèle, ils sont capables de prédire la taille de la goutte amenant son détachement d'une GDL. Les résultats ainsi obtenus sont comparés à des résultats expérimentaux pour différents écarts entre l'angle de contact en aval et celui en amont mais les résultats sont peu concluants.
Kumbur et al. [71]	Détermination des forces de cisaillement et de pression dans un canal de section rectangulaire.	Intégration avec un angle de contact variant linéairement le long de la ligne de contact (Figure V.19)	Ils mettent l'accent sur l'influence de l'angle de contact sur le détachement des gouttes d'eau. A l'aide d'expériences préliminaires, ils montrent que l'écart entre les angles de contact extrêmes augmente linéairement avec le débit. Après avoir obtenu les hauteurs de décrochage des gouttes, ils mettent en évidence, en utilisant le rapport entre la hauteur de la goutte et la longueur de sa corde, que plus elle est haute, plus le nombre de Reynolds correspondant à son décrochage est faible. Ils constatent aussi que, à hauteur de goutte fixée, plus le revêtement est hydrophobe et moins le canal est profond, plus le débit nécessaire pour décrocher la goutte est faible.

Tableau V.2 : Méthodes de calcul des forces de trainée et de capillarité selon plusieurs chercheurs

Ces différents auteurs n'ont pas effectué leurs expériences dans les mêmes conditions et leurs résultats ne concernent pas les mêmes variables ; il n'est donc pas possible de les comparer entre eux.

Pour calculer la force de trainée, nous déterminerons la force de cisaillement et la différence des forces de pression entre l'amont et l'aval d'une goutte située dans un écoulement entre deux plans parallèles. Pour la force de capillarité, l'angle de contact sera considéré comme variant linéairement le long de la ligne de contact (Figure V.19).

Dans ce chapitre, un bilan des forces s'exerçant sur une goutte va être effectué. Puis une étude des angles de contact en fonction de différents paramètres va être menée. Ceci permettra de calculer toutes les forces décrites précédemment. La détermination de la hauteur maximale de la goutte permettra de calculer les pertes de charge dans le canal en écoulement diphasique de type goutte. Les résultats obtenus seront détaillés et commentés.

Les difficultés toucheront au nombre important de paramètres (dimensions du canal, angle de contact statique, hystérésis de cet angle, hauteur de la goutte et débit).

3.1. Bilan des forces

Dans cette étude, le poids de la goutte ne sera pas pris en compte car cette force est négligeable devant celle liée à la capillarité. Pour vérifier cela, il convient de calculer le nombre de Bond qui correspond au rapport de la force gravitationnelle sur la force de capillarité :

$$Bo = \frac{\Delta\rho\ g\ L^2}{\gamma} \tag{5.35}$$

Avec :

- $\Delta\rho$ l'écart de masse volumique entre les 2 fluides concernés, l'eau et l'air dans ce cas,
- g, l'accélération gravitationnelle égale à 9.81 m s^{-2},
- L, la longueur caractéristique égale à la hauteur h de la goutte, au plus égale à la profondeur du canal,
- γ, la tension superficielle égale à 0,07 N m^{-1}.

Les résultats sont présentés sur la Figure V.20.

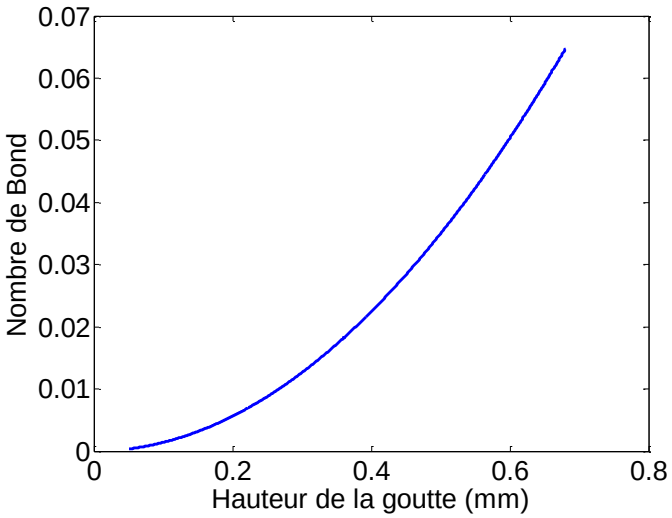


Figure V.20 : Nombre de Bond en fonction de la hauteur de la goutte

Le nombre de Bond reste inférieur à 0.1 pour toutes les hauteurs de gouttes ce qui permet de négliger le poids.

Afin de déterminer toutes les forces s'exerçant sur une goutte, illustrées sur la Figure V.22, deux bilans des forces vont être effectués : le premier sur le volume de gaz dans le canal et le second sur la goutte.

● Le premier bilan de force s'exerçant sur le gaz est réalisé dans le volume délimité en pointillés par les points ABCD (Figure V.21) :

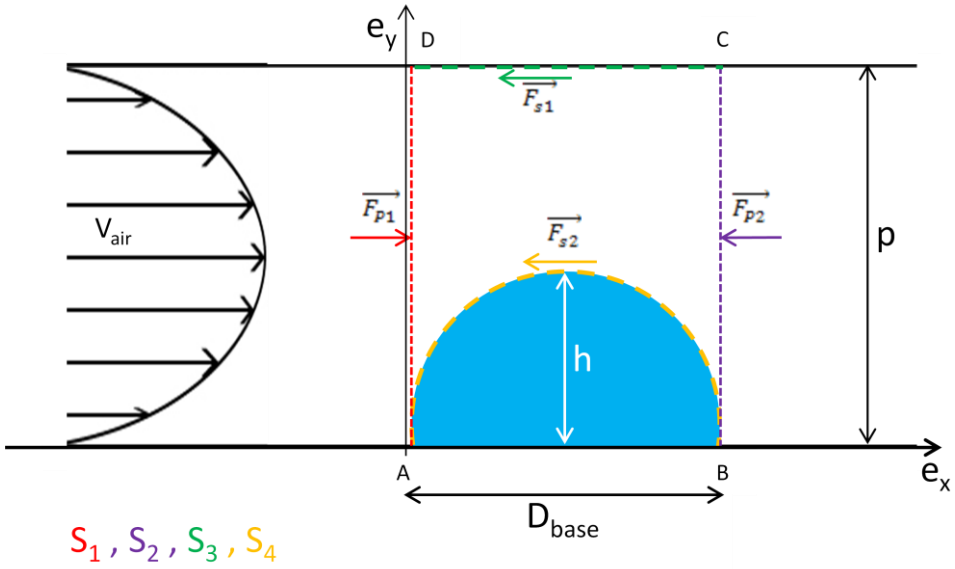


Figure V.21 : Schéma d'une goutte dans un canal et forces s'exerçant sur le gaz

Les forces qui s'exercent sur le volume ABCD sont :

- Sur la section d'entrée, S_1 (AD en rouge), s'applique la force de pression $\overrightarrow{F_{P1}}$

- Sur la section de sortie, S_2 (BC en violet), s'applique la force de pression $\overrightarrow{F_{P2}}$
- Sur la section du canal, S_3 (DC en vert), s'applique l'opposé de la force de cisaillement exercée sur le mur par le gaz : $\overrightarrow{F_{s1}}$
- Sur la surface de la goutte, S_4 (en jaune), s'applique l'opposé de la force de cisaillement qui est exercée sur la goutte par le gaz : $\overrightarrow{F_{s2}}$

Le bilan des forces en régime stationnaire est le suivant :

$$\overrightarrow{F_{P1}} + \overrightarrow{F_{P2}} + \overrightarrow{F_{s1}} + \overrightarrow{F_{s2}} = 0 \tag{5.36}$$

● Un second bilan des forces est effectué sur la goutte d'eau immobile (Figure V.22).

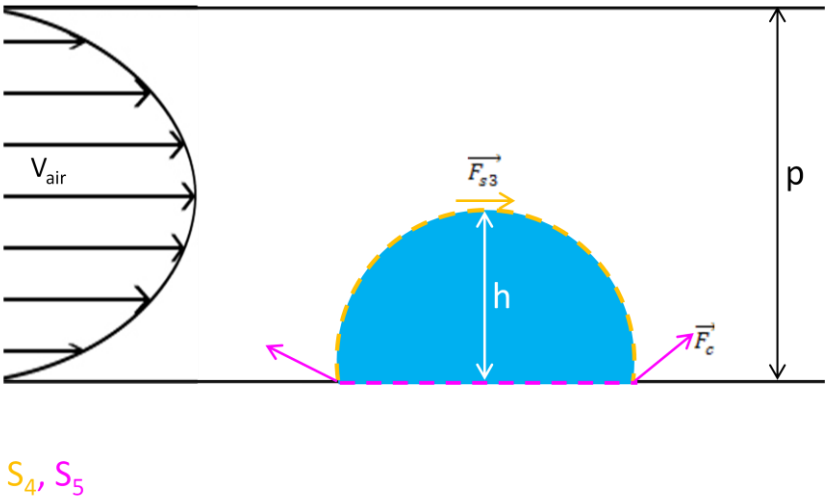


Figure V.22 : Schéma d'une goutte dans un canal et forces s'exerçant sur celle-ci

Les forces qui s'exercent sur la goutte sont :

- Sur la surface de goutte, S_4 (en jaune), s'applique la force de cisaillement $\overrightarrow{F_{s3}}$

- Sur la ligne de contact entre la goutte et la paroi sur laquelle elle repose, S_5 (en rose), s'applique la force de capillarité $\overrightarrow{F_c}$

Le bilan est le suivant :

$$\overrightarrow{F_{s3}} + \overrightarrow{F_c} = 0 \tag{5.37}$$

De plus, on a :

$$\overrightarrow{F_{s2}} = \overrightarrow{-F_{s3}} \tag{5.38}$$

Donc

$$\overrightarrow{F_{s2}} = \overrightarrow{F_c} \tag{5.39}$$

Le bilan donné par la relation (5.36) peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\overrightarrow{F_{P1}} + \overrightarrow{F_{P2}} + \overrightarrow{F_{s1}} + \overrightarrow{F_c} = \vec{0}} \tag{5.40}$$

Au final ce bilan indique que la force de capillarité s'oppose à la différence des forces de pression et à la force de cisaillement sur la paroi supérieure du canal.

3.2. Variations des angles de contact

Comme il a été montré sur la Figure V.19, lorsqu'une goutte dans un canal est soumise à une force de cisaillement due à un écoulement d'air, elle va s'étirer. Sur la Figure V.23 une photographie d'une goutte dans un des canaux de nos expériences a été prise. Un schéma permet de mieux visualiser la forme de la goutte et les angles de contact (Figure V.24).

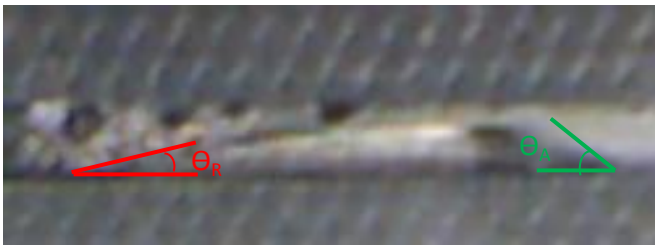


Figure V.23 : Photographie d'une goutte dans le canal de 1 mm de profondeur avec un débit de 0,083 L min^{-1} et visualisation de ses angles de contact en aval et en amont

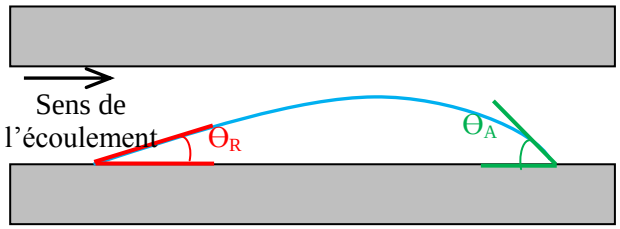


Figure V.24 : Schéma de la goutte et de ses angles de contact

Ces changements de forme de la goutte ainsi que de ses angles de contact ont été mis en évidence par de nombreux chercheurs dont Kumbur et al. [71]. En effet, ils ont étudié les écoulements diphasiques de type « gouttes » dans des canaux de piles à combustible. Ils ont montré par des expériences et par un modèle que l'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta$ dépend du débit et du revêtement du canal (Figure V.25), c'est-à-dire de l'angle de contact statique θ_S. Il reste donc à déterminer les variations de $\Delta\theta$ en fonction de ces deux paramètres que nous utiliserons par la suite dans notre modèle.

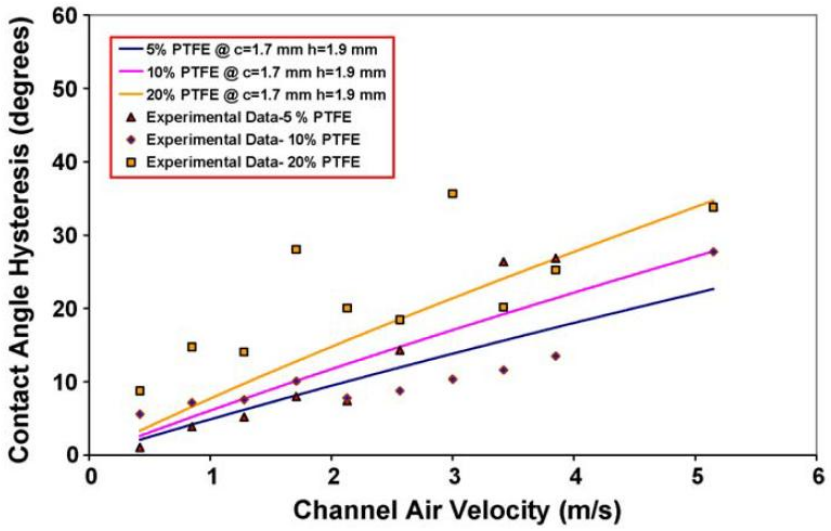


Figure V.25 : Hystérésis de l'angle de contact d'une goutte de 1.9 mm de hauteur et de 1.7 mm de circonférence en fonction de la vitesse de l'air dans le canal pour différentes charge volumiques en PTFE [71]

Kumbur et al. sont arrivés à la conclusion que l'hystérésis de l'angle de contact augmente linéairement avec le débit et que plus le revêtement est hydrophobe, plus cette hystérésis est importante.

On effectuera la même hypothèse que Hao et al. [55], Zhang et al. [47], Cho et al. [30] et Fortin et al. [52], les angles en aval et en amont sont définis par les relations (5.33) et (5.34) en fonction de l'angle statique θ_S et de leur hystérésis $\Delta\theta$. Sur une plaque en graphite, Theodorakakos et al. [118] ont de même observé expérimentalement un angle de contact statique de 90° et des angles en amont et en aval en écoulement égaux à 70 et 110°.

Tropea et al. [120] ont donné une formule décrivant cette différence entre les angles de contact en amont et en aval d'une goutte, en fonction du nombre capillaire :

$$\theta_A{}^3 - \theta_S{}^3 \simeq 9\, Ca * 10 \tag{5.41}$$

Avec :

- $Ca = \frac{\mu\, v}{\sigma}$ le nombre capillaire qui représente le rapport entre les forces visqueuses et la tension superficielle,
- μ la viscosité de l'eau,
- v la vitesse de déplacement de la ligne de contact de la goutte sur le canal.

Dans le cas étudié ici, la goutte reste immobile tant que sa hauteur n'a pas atteint la hauteur critique. La formule (5.41) indiquerait qu'il n'y a pas d'hystérésis de l'angle de contact ; or

nous avons observé qu'elle existe même pour une goutte immobile. Cette expression ne sera donc pas utilisée.

Plusieurs simulations pour différentes hystérésis vont être réalisées ; sachant que celle-ci augmente avec le débit.

Sur la Figure V.25, à vitesse donnée, l'hystérésis de l'angle de contact augmente avec le pourcentage de Teflon® et passe du simple, pour un matériau comportant 5% de PTFE, au double, pour un matériau avec 20% de PTFE. Cependant, dans nos expériences, la donnée caractérisant les différents revêtements est l'angle de contact statique θ_S. Il reste donc à déterminer la relation qui existe entre ce pourcentage de PTFE du matériau et l'angle de contact. Ainsi, il sera possible d'utiliser ces informations concernant la variation de l'hystérésis en fonction du revêtement.

Sur une surface entièrement recouverte de PTFE (100%), Burkarter et al. [24] ont mesuré un angle de contact égal à 170°. En supposant que la surface dépourvue de PTFE (0%) ait un angle de contact de 90° et que cet angle varie proportionnellement avec la teneur en PTFE, une teneur de 20% correspondrait donc à un angle d'environ 105° (valeur du revêtement hydrophobe utilisé dans notre expérience).

Donc dans l'étude de Kumbur et al., l'hystérésis de l'angle de contact varie du simple pour un angle de contact d'environ 90° (supposé correspondre au matériau sans PTFE) au double, pour un angle de contact d'environ 105°.

Le Tableau V.3 récapitule les valeurs de l'hystérésis en fonction de trois pourcentages de PTFE abordés et donc de l'angle de contact équivalent.

Proportion de PTFE dans le matériau	0%	100% [24]	20% [71]
Angle de contact	90°	170° [24]	105° (calculé)
Hystérésis de l'angle de contact	$\Delta\theta$ [71]		$2\Delta\theta$ [71]

Tableau V.3 : Relation entre proportion de PTFE dans le matériau et angle de contact

Dans notre étude, l'angle de contact statique varie de 75° à 105° ; il couvre donc une gamme hydrophobe et une gamme hydrophile. En supposant que l'hystérésis de l'angle de contact varie de la même façon pour des revêtements hydrophiles, il sera considéré que la valeur de cette hystérésis peut varier du simple au quadruple sur cette gamme.

La variation de l'hystérésis de l'angle de contact avec l'angle de contact statique étant désormais établie, il reste à déterminer sa variation en fonction du débit.

Sur la Figure V.25, pour un revêtement presque dépourvu de PTFE (celui en comportant 5%), l'hystérésis croit linéairement de 0° au débit nul à 20° pour une vitesse de 5m s^{-1}. Par extrapolation, cette valeur augmenterait jusqu'à un peu plus de 40° pour 12 m s^{-1}, vitesse maximale obtenue dans notre expérience avec le canal de 0.7 mm de profondeur.

Pour récapituler, il sera tenu compte dans le modèle de la variation de l'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta$ en fonction de l'angle de contact statique θ_S et de la vitesse de l'écoulement.

La variation de l'hystérésis en fonction du débit étant déterminée de façon approximative, nous travaillerons sur des plages de débits ; ceci permettra aussi de faciliter la résolution numérique en prenant une hystérésis de l'angle de contact indépendante du débit sur chacune de ces plages. Par exemple, dans la simulation numérique réalisée sur le canal de 0.7 mm de profondeur, pour une gamme de débit faible (0 à 0.25 L min^{-1}), l'hystérésis moyenne peut être fixée à 10°. Puis pour le revêtement le plus hydrophile, la différence entre l'angle de contact en aval et celui en amont sera fixée à 5°, et cette valeur sera d'autant plus élevée que le revêtement sera hydrophobe jusqu'à atteindre 20° pour le revêtement extrême. Il sera fait de même sur deux autres gammes de débits (débits moyen et élevé).

Le tableau suivant récapitule les différents cas étudiés (Tableau V.4).

Vitesse (m s^{-1}) et débit équivalent (L min^{-1}) / Revêtement		$\Delta\theta$ dans le cas hydrophile (θ_S =75°)	$\Delta\theta$ pour le cas neutre (θ_S =90°)	$\Delta\theta$ dans le cas hydrophobe (θ_S =105°)
[0-6] m s^{-1}	[0-0.25] L min^{-1}	5°	10°	20°
[4.8-10.8] m s^{-1}	[0.2-0.45] L min^{-1}	10°	20°	40°
[9.6-13.2] m s^{-1}	[0.4-0.55] L min^{-1}	20°	40°	80°

Tableau V.4 : Ecart entre l'angle de contact en aval et celui en amont (hystérésis) en fonction du débit et du revêtement statique

En conclusion, l'hystérésis de l'angle de contact est donnée en fonction du débit (pour 3 gammes) et du revêtement, donc de θ_S.

3.3. Expression de toutes les forces

Il reste désormais à donner l'expression de chaque terme de l'équation (5.40) :

● Première force : la force de pression F_{P1} est définie à l'aide de la pression P_1 en amont de la goutte et de la section du canal S.

$$\overrightarrow{F_{P1}} = P_1 S \, \overrightarrow{e_x} \tag{5.42}$$

● Deuxième force : la force de pression F_{P2} est définie à l'aide de la pression P_2 en aval de la goutte et de la section du canal S.

$$\overrightarrow{F_{P2}} = -P_2 S \, \overrightarrow{e_x} \tag{5.43}$$

La différence de pression $(P_1 - P_2)$ est calculée à l'aide de la formule (5.13) en considérant un écoulement de gaz dans un canal de largeur l et de hauteur p-h sur une longueur correspondant à l'extension maximale de la goutte selon l'axe $\overrightarrow{Ox}$; la section de passage du gaz étant la différence entre la section du canal et celle de la goutte.

● Troisième force : l'opposé de la force de cisaillement appliquée sur le mur s'exprime à l'aide de la contrainte de cisaillement à une ordonnée égale à la hauteur du canal.

$$\overrightarrow{F_{s1}} = -\tau_{xy}\big|_{y=p} * S_{proj\ goutte} \, \overrightarrow{e_x} \tag{5.44}$$

Avec :

- $\tau_{xy}\big|_{y=p}$ la contrainte de cisaillement sur la paroi supérieure,

- p la profondeur du canal,

- $S_{proj\ goutte}$ la surface projetée de la goutte sur une des parois horizontales du canal (Figure V.26).

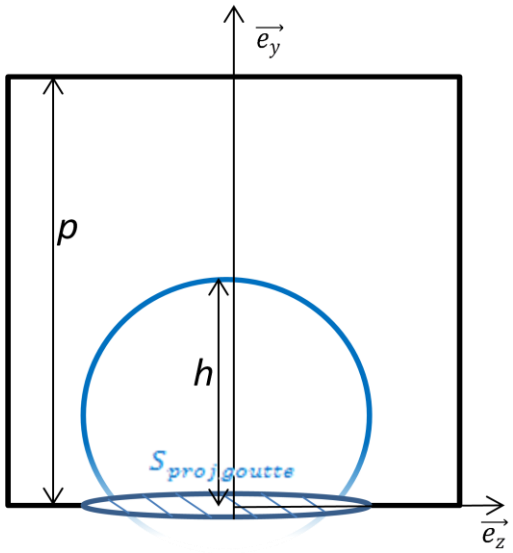


Figure V.26 : Goutte dans le canal avec visualisation de la surface de projection

Soit :

$$\overrightarrow{F_{s1}} = -\mu \left.\frac{\partial u}{\partial y}\right|_{y=p} * S_{proj\ goutte}\ \overrightarrow{e_x} \tag{5.45}$$

Avec μ la viscosité de l'air.

En première approximation le calcul est réalisé dans le cas d'un écoulement entre deux plans parallèles, l'expression suivante est alors obtenue :

$$\overrightarrow{F_{s1}} = \frac{6\mu V}{p-h} S_{proj\ goutte}\ \overrightarrow{e_x} \tag{5.46}$$

Avec :

- V la vitesse de l'air à l'aplomb de la goutte, telle que multipliée par la section de passage elle soit égale au débit de gaz : $V\left(S_{canal} - S_{goutte}\right) = Q_g$

- p la profondeur du canal,

- h la hauteur de la goutte.

Soit en exprimant la vitesse en fonction du débit sur la section de passage du gaz :

$$\overrightarrow{F_{s1}} = \frac{6\mu}{p-h} * \frac{Q_g}{S_{passage}} * S_{proj\ goutte}\ \overrightarrow{e_x} \tag{5.47}$$

Avec :

- Q_g le débit de gaz

- $S_{passage}$ la section de passage du gaz égale à la section du canal moins la section maximale de la goutte.

- Quatrième force : la composante selon $\overrightarrow{Ox}$ de la force de capillarité due à l'hystérésis de l'angle de contact.

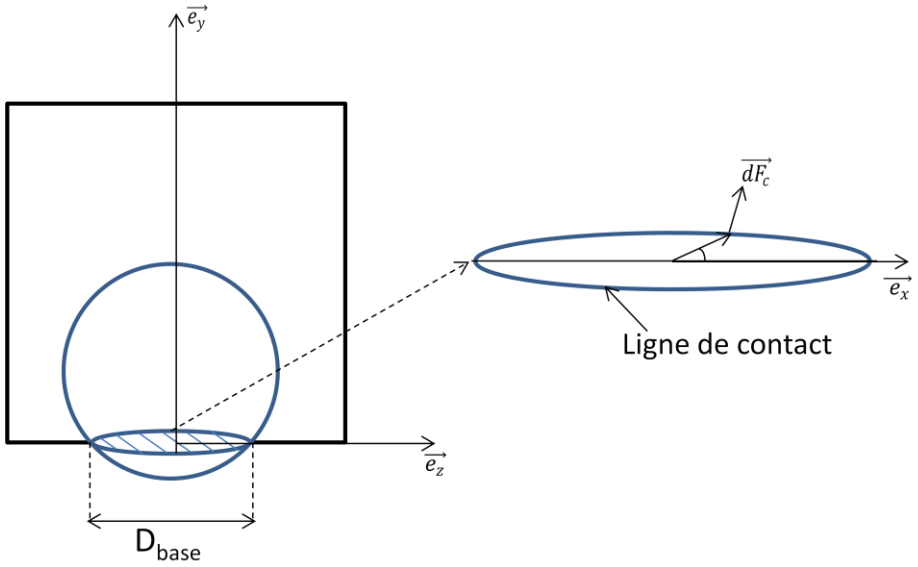


Figure V.27 : Schéma de la goutte dans le canal avec représentation de la force de capillarité

Elle est calculée en projetant cette force de tension superficielle sur l'axe $\overrightarrow{Ox}$ puis en l'intégrant sur la ligne de contact (Figure V.27). L'expression suivante est obtenue :

$$\overrightarrow{F_c} = -\gamma D_{base} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\cos\ \theta(\alpha) \cos\alpha\, d\alpha)\ \ \overrightarrow{e_x} \tag{5.48}$$

Avec :

- D_{base} le diamètre à la base de la goutte dépendant du cas rencontré (Figure V.28, Figure IV.30 et Figure V.27),

- γ la tension superficielle, égale à 0,007 N m^{-1},

- $\theta(\alpha)$ la variation de l'angle de contact le long de la ligne de contact de la goutte sur le canal définit comme une fonction linéaire de l'angle α (Figure V.18) :

$$\theta(\alpha) = \theta_A + \frac{\theta_R - \theta_A}{\pi}\alpha \tag{5.49}$$

Après calcul, la force de capillarité obtenue est la suivante :

$$\overrightarrow{F_c} = -\pi\gamma D_{base} \frac{(sin\theta_R + sin\theta_A)\,(\theta_A - \theta_R)}{\pi^2 - (\theta_A - \theta_R)^2} \overrightarrow{e_x} \tag{5.50}$$

Soit, en fonction de θ_S et de $\Delta\theta$:

$$\overrightarrow{F_c} = -\pi\gamma D_{base} \frac{\left(sin\left(\theta_S - \frac{\Delta\theta}{2}\right) + sin\left(\theta_S + \frac{\Delta\theta}{2}\right)\right) * \Delta\theta}{\pi^2 - (\Delta\theta)^2} \overrightarrow{e_x} \tag{5.51}$$

Elle dépend de la géométrie de la goutte, de la longueur de la ligne de contact et de son revêtement.

Le diamètre à la base de la goutte vaut : $D_{base} = 2\frac{h}{1-\cos(\theta)}\sin(\theta)$ et la surface de la section de passage : $S_{passage} = p * l - \left(\frac{h}{1-\cos(\theta)}\right)^2 \left(\theta - \frac{\sin(2\theta)}{2}\right)$

En combinant les équations (5.42), (5.43), (5.47) et (5.51) il est possible de déterminer à débit et à angles de contact fixés, la hauteur de goutte maximale à l'aide de l'équation finale suivante :

$$(\boldsymbol{P_1 - P_2})\boldsymbol{S} + \frac{\boldsymbol{6\mu}}{\boldsymbol{p-h}}\frac{\boldsymbol{Q_g}}{\boldsymbol{S_{passage}}}\boldsymbol{S_{proj\ goutte}} - \frac{\boldsymbol{\pi\gamma D_{base}(sin\theta_R + sin\theta_A)\,(\theta_A - \theta_R)}}{\boldsymbol{\pi^2 - (\theta_A - \theta_R)^2}} = \boldsymbol{0} \quad (5.52)$$

En effet, dès que cette égalité ne sera plus vérifiée et que la somme de ces forces sera strictement positive (force de capillarité inférieure aux forces de pression et de cisaillement), la goutte décrochera.

L'équation analytique ayant été obtenue, il convient désormais d'effectuer la résolution numérique afin de déterminer la hauteur de la goutte lors de son décrochage et d'en déduire les pertes de charge créées par cette goutte.

3.4. Les résultats

Les variables dans l'équation finale (5.52) sont les suivantes :

- Dans le terme des forces de pression, $(P_1 - P_2)$ dépend du débit du gaz Q_g,

- Quant à la force de capillarité $\overrightarrow{F_c}$ définie par (5.51), sa projection suivant $\overrightarrow{Ox}$ dépend de la géométrie de la goutte (hauteur h, angle de contact statique θ_S et hystérésis $\Delta\theta$). Le diamètre à la base de la goutte a été déterminé avec une goutte non déformée.

- Dans l'expression de la force de cisaillement, $\frac{12\mu}{p-h}\frac{Q_g}{S_{passage}}$ dépend de h et de Q_g et la surface de projection dépend de la géométrie de la goutte.

La goutte ne touchera jamais les parois latérales du canal. En effet, même en supposant qu'une goutte ait une hauteur maximale égale à la hauteur du canal (0.66 mm), l'angle de

contact n'est pas assez faible pour que la largeur de la goutte soit supérieure à celle du canal. Il faudrait qu'il soit inférieur à 66° ; or les canaux expérimentaux modélisés ont un angle de contact minimum de 75°. Il n'y a donc que deux configurations géométriques possibles, détaillées ci-dessous avec les surfaces de projection des gouttes et leur diamètre à la base (Figure V.28 et Figure IV.30).

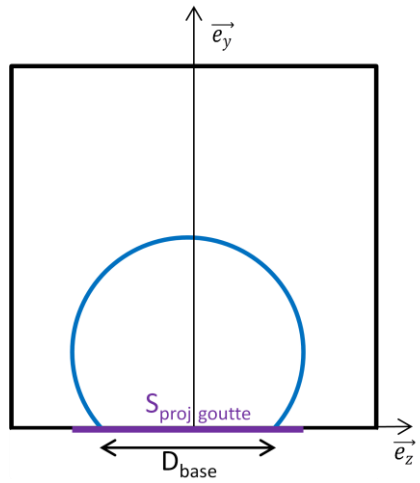


Figure V.28 : Revêtement hydrophobe avec une goutte ne touchant pas les parois du canal

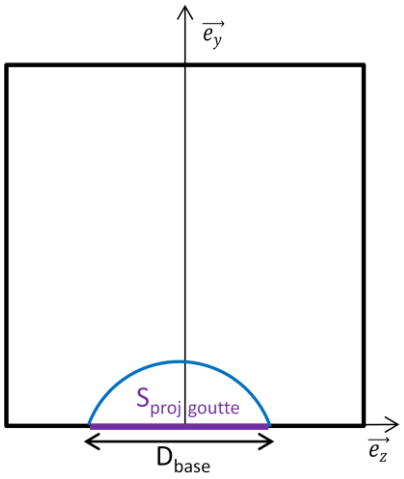


Figure V.29 : Revêtement hydrophile avec une goutte ne touchant pas les parois du canal

La géométrie de la goutte dépend de sa hauteur et de l'angle de contact statique θ_S. Différents cas peuvent exister :

- le revêtement est hydrophobe et la goutte ne touche pas les parois latérales (Figure V.28).

-le revêtement est hydrophile et le diamètre de base de la goutte est inférieur à la largeur du canal (Figure IV.30).

Sur chacune des 3 gammes de débit, à angle de contact statique fixé, la hauteur maximale de la goutte au moment où elle décroche est calculée sous Matlab. Les calculs numériques ont été réalisés pour le canal de 0,66 mm de profondeur et de 1 mm de largeur sur la plage de débit 0-0,55 L min^{-1} et pour des angles de contact statiques compris entre 75 et 105° (Tableau V.4).

Les bornes de ces gammes étant définies assez arbitrairement, un léger chevauchement a été effectué afin d'avoir une meilleure vision au niveau des extrémités. Néanmoins il apparait des discontinuités aux extrémités des domaines dues aux variations des hystérésis d'angle de contact d'une gamme à une autre.

La Figure V.30 représente la hauteur de décrochage d'une goutte en fonction du débit pour différents angles de contact statiques.

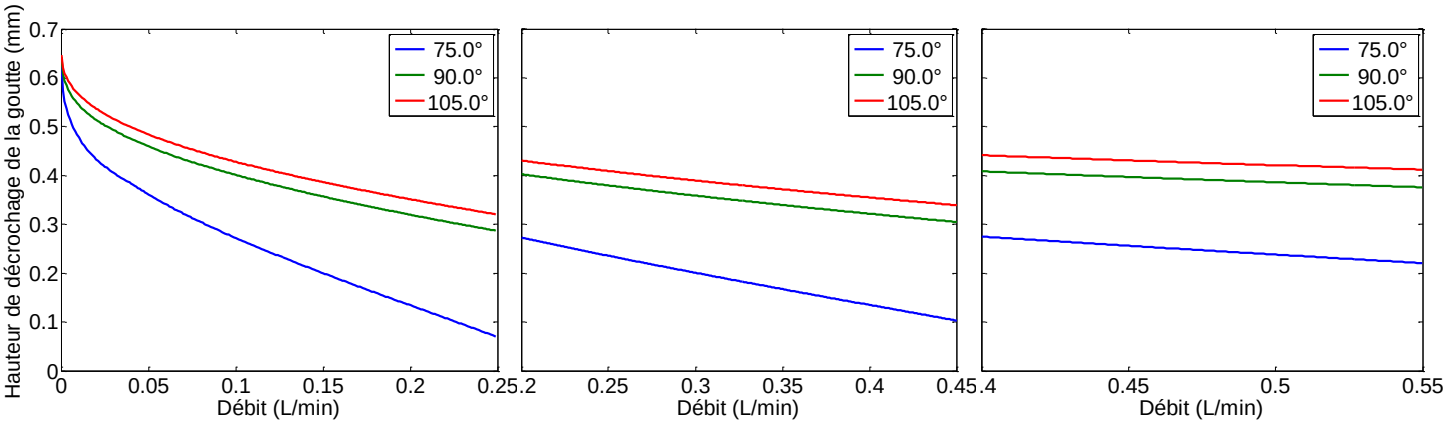


Figure V.30 : Hauteur de décrochage de la goutte sur les trois gammes de débit : 0-0.25 L min^{-1} à gauche, 0.2-0.45 L min^{-1} au centre et 0.4-0.55 L min^{-1} à droite.

A très faibles débits, la hauteur de décrochage des gouttes d'eau est proche de la profondeur du canal pour tous les angles de contact car la force de cisaillement qui s'applique sur la goutte est très faible. Puis plus le débit augmente plus cette hauteur maximale diminue. Elle tend à se stabiliser à en moyenne la moitié de la profondeur du canal pour des débits supérieurs à 0.4 L min^{-1}. De plus, plus le revêtement est hydrophile, plus la hauteur de la goutte quand elle se met en mouvement est faible. Entre chaque gamme de débit, il y a une discontinuité de ces hauteurs de décrochages à cause de la variation de l'hystérésis de l'angle de contact. Les valeurs au niveau de ces débits de changement de zone sont donc à prendre avec précaution.

Dans la littérature, la majorité des résultats correspondent aux diamètres de détachement des gouttes. Dans les articles de Chen et al. [28], Kumbur et al. [71], Zhang et al. [47] et He et al. [56], ce diamètre varie dans le même sens que la hauteur des gouttes (ce qui n'est pas toujours le cas à cause de la possible limitation du diamètre des gouttes par les parois). Ces auteurs confirment les résultats obtenus ci-dessus, à savoir que la taille (hauteur et diamètre) de la goutte est d'autant plus petite que le débit est élevé lorsqu'elle décroche.

Si on se replace dans l'étude expérimentale, la longueur de canal dans laquelle l'écoulement est sous forme de goutte n'est pas connue de façon précise. Nous savons seulement qu'elle se trouve dans sa partie centrale. Le calcul des pertes de charge, effectué comme pour la différence des forces de pression, a donc été réalisé en normalisant par la longueur de la goutte sur lequel est effectué le calcul. De plus, il a été considéré que les gouttes ont, en moyenne, la moitié de leur hauteur maximale. La Figure V.31 représente les pertes de charge en air sec et en diphasique par centimètre de canal.

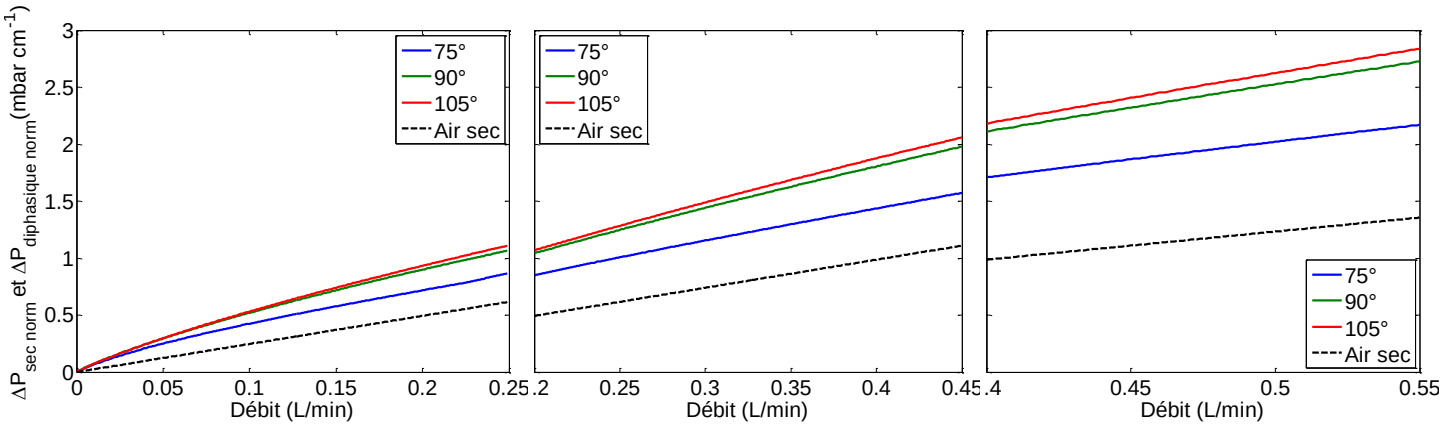


Figure V.31 : Pertes de charge en air sec et en diphasique par centimètre de canal sur les 3 gammes de débit : 0-0.25 L min^{-1} à gauche, 0.2-0.45 L min^{-1} au centre et 0.4-0.55 L min^{-1} à droite.

Les pertes de charge en écoulement diphasique sont supérieures à celles en air sec. Ceci est en accord avec les pertes de charge locales expérimentales visibles sur la Figure III.32. Elles atteignent 2,2 à 2,8 mbar cm^{-1} à 0.55 L min^{-1} en fonction des revêtements. Plus le revêtement du canal est hydrophobe, plus les pertes de charge sont élevées. Ceci n'a pas pu être vérifié expérimentalement et localement car il n'a pas été possible de mesurer ces pertes de charge locales sur toute la plage des débits.

Une comparaison est cependant possible avec les pertes de charge totales expérimentales à condition de les normaliser par rapport à la longueur totale du canal (Figure V.32). Les trois portions de courbe du modèle, correspondant aux trois gammes de débits, ont été rajoutées dans le cas du revêtement neutre sur cette figure.

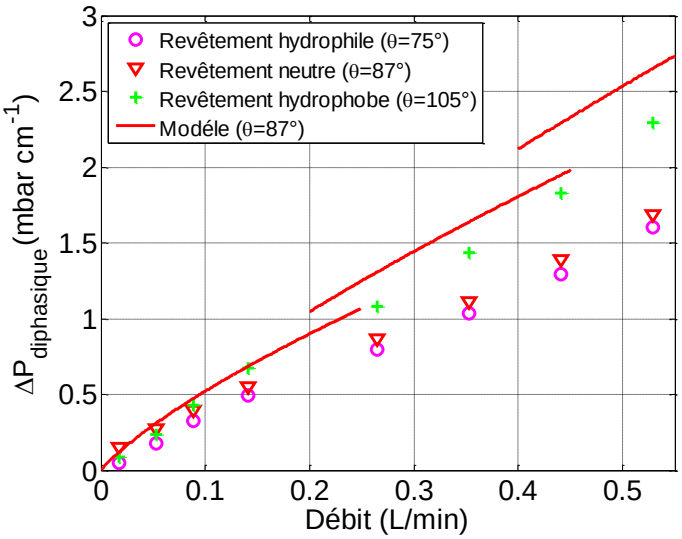


Figure V.32 : Pertes de charge diphasique par centimètre de canal expérimentales et résultats du modèle pour le revêtement neutre

Il est possible de voir que les tendances détaillées ci-dessus sont en bon accord avec les pertes de charge expérimentales (Figure V.32). Dans cette simulation elles sont néanmoins supérieures. L'explication réside dans le fait que les pertes de charges normalisées expérimentales sont obtenues en prenant en compte les pertes de charge sur tout le canal. Or dans les parties du canal non simulées ici, que ce soit en entrée ou en sortie, elles sont théoriquement inférieures à celles en écoulement de goutte. En effet, dans la première partie, il y a peu voire pas de gouttes et dans la troisième zone, un écoulement stratifié, dont les pertes de charge sont environ égales à celles en air sec, se produit (Figure V.33).

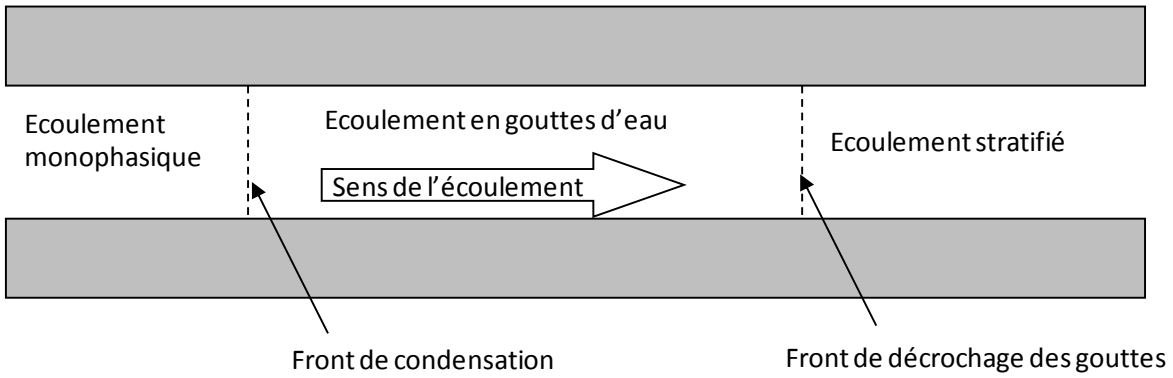


Figure V.33 : Différents types d'écoulement le long d'un canal

Pour finir, les résultats des coefficients de pertes de charge diphasique de 0 à 0.55 L min^{-1} sont représentés sur la figure ci-dessous pour les différents angles de contact.

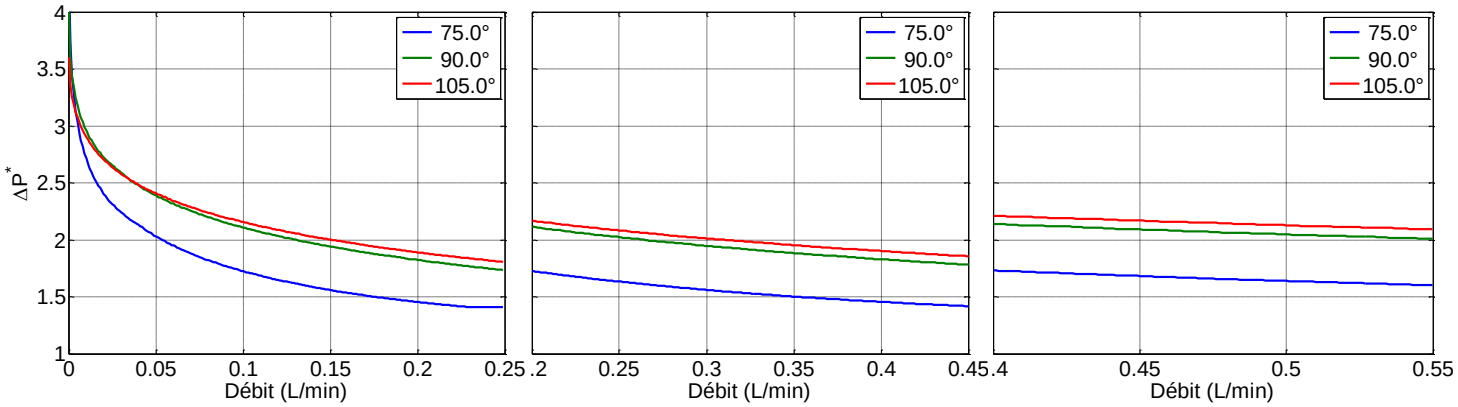


Figure V.34 : Coefficient de pertes de charge diphasique sur les trois gammes de débit : 0-0.25 L min^{-1} à gauche, 0.2-0.45 L min^{-1} au centre et 0.4-0.55 L min^{-1} à droite.

Ce coefficient décroit rapidement pour des débits faibles (inférieurs à 0.2 L min^{-1}) puis tend à se stabiliser vers une valeur comprise entre 1.6 et 2.1 en fonction de l'angle de contact. En effet, même si sur chaque domaine de débit les coefficients de pertes de charge diminuent, il ne faut pas oublier que les hystérésis y sont considérées constantes. Or, en réalité, elles augmentent régulièrement avec le débit. Cette augmentation s'accompagnant d'une légère

hausse des coefficients de pertes de charge diphasique, ceci compense donc, à débit élevé, cette faible décroissance apparente. En outre, plus le revêtement est hydrophobe et plus ce coefficient est élevé. Ces résultats sont supérieurs aux résultats expérimentaux de la Figure IV.16 ; les coefficients de pertes de charge diphasique y convergeant vers 1.35 pour le revêtement hydrophile et 1.65 pour l'hydrophobe. La raison est la même que celle évoquée précédemment sur les pertes de charge.

3.5. Conclusion sur l'écoulement en gouttes

En conclusion, ce type d'écoulement en gouttes a beaucoup plus d'impact que l'écoulement stratifié sur les pertes de charge diphasique dans un canal de pile à combustible. En effet, leurs coefficients de pertes de charge aux débits élevés sont environ deux fois plus élevés dans ce premier cas, avec des variations en fonction du revêtement. Le choix des propriétés de surface dans des canaux de pile à combustible aura une influence importante. Les coefficients de pertes de charge diphasique avec un revêtement hydrophobe sont supérieurs d'environ un tiers à ceux en hydrophile. De plus, ce type d'écoulement s'accompagne de fluctuations importantes des pertes de charge dues aux bouchages et aux débouchages des canaux incessants. Il est donc préférable d'utiliser des canaux hydrophiles dans une pile à combustible afin d'avoir un meilleur rendement énergétique du système.

Ce modèle de gouttes a cependant nécessité de définir, en partie arbitrairement, les variations de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction du débit et de l'angle de contact moyen. Toutefois ceci a été fait en se basant sur une plage de valeurs obtenue dans la littérature et en suivant une logique correspondant aux observations effectuées et aux résultats obtenus par Kumbur et al. [71]; à savoir que cette hystérésis augmente avec le débit et avec l'angle de contact moyen.

4. Conclusion

Le développement de deux modèles, en écoulement sous forme de gouttes et en écoulement stratifié a permis de décrire l'écoulement diphasique ayant lieu dans toutes les zones du canal d'une pile à combustible. Des résultats qualitatifs ont ainsi pu être donnés et ils s'avèrent être proches des résultats expérimentaux, à savoir que les coefficients de pertes de charge diphasique sont d'autant plus faibles que le débit est élevé et que le revêtement du canal est

hydrophile. La confrontation entre l'expérience et les calculs reste cependant difficile à obtenir dû d'une part aux difficultés expérimentales et d'autre part aux hypothèses des modèles.

Comme perspectives, ces modèles pourraient être étoffés afin de prendre en compte, par exemple, la coalescence des gouttes dans le modèle d'écoulement stratifié et l'impact des coins sur le modèle stratifié. Des expériences pourraient être réalisées afin de déterminer plus précisément les variations de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction du débit et du revêtement utilisé. Enfin, la connaissance de la variation des positions des fronts de condensation et de décrochage, évoqués précédemment, pourrait permettre de donner un modèle de l'écoulement ayant lieu dans tout le canal pour tous les revêtements et tous les débits.

Conclusion et perspectives

De nombreux paramètres régissent la quantité d'eau présente dans les canaux des piles à combustible à membrane échangeuse de protons ; certains sont associés aux conditions de fonctionnement de la pile tels que la stœchiométrie, le coefficient de partage de l'eau et l'intensité du courant produit par la pile ; d'autres concernent les canaux : le motif de leur agencement, leur dimensionnement, la forme de leur section et leur revêtement. Afin de maitriser tous ces paramètres une expérience hors pile a donc été inventée. Elle a eu pour but de simuler l'écoulement diphasique en pile en respectant la quantité d'eau produite par la réaction électrochimique. Le principe est d'envoyer de l'air saturé en eau dans un canal avec un gradient de température entre l'entrée et la sortie. Le débit d'air en entrée de canal, directement proportionnel au courant surfacique est imposé. Afin d'obtenir des renseignements sur ces écoulements, des mesures de pertes de charge dans ces canaux ont été réalisées et l'écoulement a été observé. Ceci est d'autant plus innovant que les pertes de charge n'ont pas été mesurées uniquement sur toute la longueur du canal, mais elles l'ont été aussi localement le long de celui-ci.

Une séquence de bouchages et de débouchages des canaux et différents types d'écoulements diphasiques ont été mis en évidence : entre le front de condensation en entrée de canal et le front de décrochage, un écoulement de type goutte est présent ; en aval de ce deuxième front un écoulement stratifié a lieu. Des outils ont été introduits afin de les caractériser. Il s'agit des pertes de charge en air sec et en écoulement diphasique, des coefficients normalisés, des écarts types normalisés et de la fréquence des bouchages et des débouchages.

Ces bouchages se manifestent par un grossissement et une coalescence progressive de petites gouttes d'eau associés à une augmentation progressive des pertes de charge. Puis ces dernières chutent brutalement, ce qui correspond au décrochage des gouttes.

L'étude des pertes de charge locales a montré que la zone d'écoulement stratifié ne participe pas à leur augmentation en écoulement diphasique. Ceci a été confirmé par le modèle analytique. Malheureusement il n'a été possible de mesurer ces valeurs locales qu'épisodiquement. Il serait intéressant de trouver une solution à cette limitation afin de mieux pouvoir caractériser ces deux zones d'écoulement pour tous les débits et tous les

paramètres, en particulier de déterminer les variations de l'emplacement des fronts de condensation et de décrochage.

Cette thèse a permis de mettre en évidence l'influence du débit sur ces écoulements. Ainsi plus il est élevé plus la période de ces bouchages et débouchages diminue puisque, comme le modèle analytique l'a montré, la force de cisaillement en est d'autant plus importante, les gouttes sont donc évacuées plus rapidement, évitant ainsi tout noyage de la pile à combustible. De plus les coefficients de pertes de charge diphasique diminuent lorsque le débit augmente jusqu'à converger pour des débits élevés (supérieurs à 0.3 L min^{-1}) donc à des courants surfaciques de l'ordre de ceux utilisés dans des piles à combustible en fonctionnement (supérieurs à 1.5 A cm^2). Selon le revêtement, la valeur obtenue est comprise entre 1,3 et 1,7. De même les écarts types normalisés sont plus faibles à hauts débits, ce qui signifie que l'écoulement est plus continu. Ces deux derniers points sont en faveur de l'utilisation d'intensités élevées ; cependant il ne faut pas oublier que plus celle-ci est importante plus les pertes de charge le sont aussi, ce qui nuit aux performances de l'ensemble du système. Il faut donc trouver un compromis.

Les expériences ont montré que l'utilisation d'une GDL diminue la fréquence des bouchages et des débouchages et augmente le coefficient de pertes de charge diphasique ; cependant sa présence en pile est essentielle afin de répartir de façon homogène les réactifs sur les électrodes. Il serait par contre possible de jouer sur les dimensions et sur le revêtement des canaux en utilisant des revêtements hydrophiles et des canaux profonds afin de diminuer les pertes de charge. Ainsi le compresseur en entrée de pile pourrait être moins puissant, consommant donc moins d'énergie. Comme les observations l'ont montré, en utilisant de telles canaux, l'écoulement à tendance à être stratifié avec des gouttes d'eau très étirées qui ont ainsi une hauteur faible, ce qui est en accord avec une réduction des écarts types. Cette tendance a été confirmée par un modèle déterminant la hauteur maximale des gouttes d'eau lorsqu'elles décrochent en comparant les forces de cisaillement et de pression à celle de capillarité. Toutefois afin de mieux visualiser ces tendances expérimentales, il serait intéressant de réaliser ces expériences avec des angles de contact statiques plus petits et plus grands. En même temps, il serait possible de donner des corrélations plus précises que celles utilisées dans cette thèse entre l'hystérésis de l'angle de contact, le débit et l'angle de contact statique.

Expérimentalement, à l'aide des observations et des pertes de charge, il a été montré que l'utilisation de canaux en parallèle conduit à des distributions de débits non uniformes. En effet l'un des canaux peut se boucher totalement pendant que les gaz circulent dans les autres. Ceci est néfaste pour la pile car une partie des électrodes n'est plus alimentée en réactifs. La

quantité d'eau liquide ne modifie que la période des bouchages et des débouchages des canaux.

Actuellement, de nombreuses piles à combustible fonctionnent avec une architecture des canaux en serpentin multicanaux. La réalisation d'une expérience ex situ avec une telle géométrie est donc une perspective majeure afin de vérifier ou non que ce motif est le plus intéressant en terme de rendement énergétique.

L'hydrogène, de part son utilisation dans les piles à combustible pourrait donc être un réel moyen de se dispenser de l'utilisation des ressources énergétiques fossiles très irrespectueuses de l'environnement. Il reste cependant encore des améliorations à apporter afin de rendre ce convertisseur électrochimique rentable. A moins que les gisements de gaz et d'huile de schiste, récemment découverts, et qui semblent susciter plus d'intérêts que les énergies renouvelables prennent le pas sur ces dernières. Dans ce cas, le XXIème siècle pourrait plutôt être un retour au XIXème au grand dam de l'environnement.

Bibliographie

[1] http://sciencesetavenir.nouvelobs.com/nature-environnement/20130424.obs6811/l-hydrogene-naturel-un-eldorado-energetique.html.

[2] http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/actualites/communiques-de-presse/l-hydrogene-naturel-une-contribution-au-mix-energetique-ifpen-etudie-le-potentiel-des-sources-d-hydrogene-naturel-a-terre.

[3] World population prospects: The 2010 revision.

[4] Analyse et perspectives energetiques mondiales, 2009.

[5] L'emergence d'une industrie francaise de la pac. *CLEFS CEA*, 50/51, Hiver 2004-2005.

[6] Daimler germany award for fuel cell bus. *The Hydrogen Journal*, Oct 02 2009.

[7] Dewan Hasan Ahmed and Hyung Jin Sung. Effects of channel geometrical configuration and shoulder width on pemfc performance at high current density. *Journal of Power Sources*, 162(1):327 – 339, 2006.

[8] G Alberti, M Casciola, L Massinelli, and B Bauer. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1):73 – 81, 2001.

[9] Francisco Alcaide, Pere-Lluis Cabot, and Enric Brillas. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Journal of Power Sources*, 153(1):47 – 60, 2006.

[10] Ryan Anderson, David P. Wilkinson, Xiaotao Bi, and L. Zhang. Two-phase flow pressure drop hysteresis in an operating proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(19):8031 – 8040, 2011.

[11] Ryan Anderson, Lifeng Zhang, Yulong Ding, Mauricio Blanco, Xiaotao Bi, and David P. Wilkinson. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(15):4531 – 4553, 2010.

[12] Hasan K. Atiyeh, Kunal Karan, Brant Peppley, Aaron Phoenix, Ela Halliop, and Jon 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(1):111 – 121, 2007.

[13] F. Barbir, H. Gorgun, and X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141(1):96 – 101, 2005.

[14] F. Barreras, A. Lozano, L. Valieo, C. Maren, and A. Pascau. Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell experiments and numerical simulation studies. *Journal of Power Sources*, 144(1):54 – 66, 2005.

[15] A. Bazylak. Liquid water visualization in pem fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9):3845–3857, 2009.

[16] 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 cm2 pemfc under operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12):3146–3149, 2008.

[17] Jerome BEDET. *Caracterisation du transport de l'eau dans les piles a combustible par imagerie et spectroscopie de resonance magnetique nucleaire*. PhD thesis, Universite Henri Poincare, Nancy 1, 2007.

[18] John D. Bernardin, Issam Mudawar, Christopher B. Walsh, and Elias I. Franses. Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(5):1017 – 1033, 1997.

[19] Torsten Berning, Madeleine Odgaard, and Siren Knudsen Ker. A study of multi-phase flow through the cathode side of an interdigitated flow field using a multi-fluid model. *Journal of Power Sources*, 195(15):4842–4852, 2010.

[20] Maxime BOTZUNG. Developpement de nouveaux modules de stockage d hydrogene sur hydrures metalliques. 2006.

[21] Maxime Botzung, Serge Chaudourne, Olivier Gillia, Christian Perret, Michel Latroche, Annick Percheron-Guegan, and Philippe Marty. Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1):98 – 104, 2008.

[22] Christophe BOYER. Hydrogene. Technical report, Techniques de l ingenieur, 10/02/2012.

[23] BP. Statistical review of world energy. Technical report, BP, 2007.

[24] E. Burkarter, C.K. Saul, F. Thomazi, N.C. Cruz, L.S. Roman, and W.H. Schreiner. Superhydrophobic electrosprayed ptfe. *Surface and Coatings Technology*, 202(1):194 – 198, 2007.

[25] P. Barricau F.-X. Vandernoot Y. Le Sant F. Champagnat G. Le Besnerais C. Brossard, J.-C. Monnier. Principles and applications of particle image velocimetry. *journal Aerospace Lab*, Issue 1 - December, 2009.

[26] Y.H. Cai, J. Hu, H.P. Ma, B.L. Yi, and H.M. Zhang. Effects of hydrophilic/hydrophobic properties on the water behavior in the micro-channels of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 161(2):843–848, 2006.

[27] M. Chatenet. Elaboration et caracterisations de nanoparticules de pt supportees sur des aerogels de carbone issus de cellulose. In *GDR PACS 3339*, 2010.

[28] Hickner-M.A. Noble D.R. Chen, K.S. Simplified models for predicting the onset of liquid water droplet instability at the gas diffusion layer/gas flow channel interface. *International Journal of Energy Research*, 29(12):1113–1132, 2005.

[29] Xuan Cheng, Zheng Shi, Nancy Glass, Lu Zhang, Jiujun Zhang, Datong Song, Zhong-Sheng Liu, Haijiang Wang, and Jun Shen. A review of pem hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2):739 – 756, 2007.

[30] Sung Chan Cho, Yun Wang, and Ken S. Chen. Droplet dynamics in a polymer electrolyte fuel cell gas flow channel: Forces, deformation, and detachment. i: Theoretical and numerical analyses. *Journal of Power Sources*, 206(0):119–128, May 2012.

[31] Helmut Kronemayer-Ralph Lindken Christof Schulz Christian Hecht, Nadine v. d. Schoot. Visualization of the gas flow in fuel cell bipolar plates using molecular flow tagging velocimetry and micro piv. In *15th Int. Symp. on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics Lisbon, Portugal, 05-08 July*, 2010.

[32] Hsin-Sen Chu, Chung Yeh, and Falin Chen. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 123(1):1 – 9, 2003.

[33] S. Chupin. *Comportement local et performances electriques d'une pile a combustible a membrane : vers un outil de diagnostic*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine et Universite du Quebec, 2009.

[34] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, and S. Besse. Experimental study on water transport coefficient in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 190(2):230 – 240, 2009.

[35] Carlos E. Colosqui, May J. Cheah, Ioannis G. Kevrekidis, and Jay B. Benziger. Droplet and slug formation in polymer electrolyte membrane fuel cell flow channels: The role of interfacial forces. *Journal of Power Sources*, 196(23):10057 – 10068, 2011.

[36] SGL Group companies. Sigracet gdl 10 series gas diffusion layer. Technical report, SGL Group companies, 2007.

[37] D. Conteau, C. Bonnet, D. Funfschilling, M. Weber, S. Didierjean, and F. Lapicque. Detection of liquid water in pemfuel cells channels: Design and validation of a microsensor. *FUEL CELLS*, 10:520–529, 2010.

[38] Delphine Conteau. *Developpement d outils pour l etude des ecoulements diphasiques dans les canaux d une pile a combustible de type PEM*. PhD thesis, INPL, 2011.

[39] Worl Energy Council. Energy scenario development analysis: Wec policy to 2050. 2007.

[40] C. Darras, M. Muselli, P. Poggi, C. Voyant, J.-C. Hoguet, and F. Montignac. Pv output power fluctuations smoothing: The myrte platform experience. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19):14015 – 14025, 2012.

[41] Ram Devanathan. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells. *ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE*, 1(1):101–119, 2008.

[42] Jerome Dillet, Olivier Lottin, Gael Maranzana, Sophie Didierjean, Delphine Conteau, and Caroline 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(9):2795–2799, 2010.

[43] Yulong Ding, Xiaotao Bi, and David P. Wilkinson. 3d simulations of the impact of two-phase flow on pem fuel cell performance. *Chemical Engineering Science*, 100(0):445–455, August 2013.

[44] Melinda L. Einsla, Yu Seung Kim, Marilyn Hawley, Hae-Seung Lee, James E. McGrath, Baijun Liu, Michael D. Guiver, and Bryan S. Pivovar. Toward improved conductivity of sulfonated aromatic proton exchange membranes at low relative humidity. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 20:5636–5642, 2008.

[45] JENS ELLER. *X-ray Tomographic Microscopy of PolymerElectrolyte Fuel Cells*. PhD thesis, ETH ZURICH, 2013.

[46] International energy agency. Hydrogen production and storage.

[47] X. G. Yang F. Y. Zhang and C. Y. Wang. Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 2:A225–A232, 2006.

[48] J. Fan, M.C.T. Wilson, and N. Kapur. Displacement of liquid droplets on a surface by a shearing air flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356(1):286 – 292, 2011.

[49] 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(1):646 – 655, 2006.

[50] Dr. Salman Saif Ghouri. Global energy outlook 2050 policy options.

[51] Jeffrey T. Gostick, Michael W. Fowler, Marios A. Ioannidis, Mark D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, and A. Sakars. Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156(2):375 – 387, 2006.

[52] Jean-Louis Laforte Guy Fortin. Evaluation d un critere de stabilite analytique pour predire la hauteur avant mouvement des gouttes de surface soumises aux forces aerodynamiques et gravitationnelle. Universite du Quebec Ã Chicoutimi, Chicoutimi, Quebec, Canada.

[53] Alex Hakenjos, Harald Muenter, Ursula Wittstadt, and Christopher 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.

[54] P. J. Hamilton and B. G. Pollet. Polymer electrolyte membrane fuel cell pemfc flow field plate design, materials and characterisation. *FUEL CELLS*, 10:489–509, 2010.

[55] Liang Hao and Ping Cheng. An analytical model for micro-droplet steady movement on the hydrophobic wall of a micro-channel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53:1243 – 1246, 2010.

[56] Guangli He, Pingwen Ming, Zongchang Zhao, Abuliti Abudula, and Yu Xiao. A two-fluid model for two-phase flow in pemfcs. *Journal of Power Sources*, 163(2):864 – 873, 2007.

[57] http://fr.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A9_thermique_massique.

[58] Guilin Hu, Jianren Fan, Song Chen, Yongjiang Liu, and Kefa Cen. Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells pemfcs with conventional and interdigitated flow fields. *Journal of Power Sources*, 136(1):1 – 9, 2004.

[59] Kenneth L Osborne III. *Temperature dependence of the contact angle of water on graphite, silicon and gold*. PhD thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2009.

[60] Bergman Lavine Incropera, Dewitt. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons Ltd, 2006.

[61] Gen Inoue, Yosuke Matsukuma, and Masaki Minemoto. Effect of gas channel depth on current density distribution of polymer electrolyte fuel cell by numerical analysis including gas flow through gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 157(1):136 – 152, 2006.

[62] Paul Scherrer Institut. Imagerie neutronique-comment les neutrons generent des images.

[63] Kui Jiao and Xianguo Li. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(3):221–291, 2011.

[64] L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, and M. Forsyth. Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(6):641–646, 2000.

[65] Jean-FranÃ§ois DESCHAMPS JÃ©rÃ´me PERRIN. L'hydrogene, vecteur energetique de l'avenir. *Le jaune et le rouge*, 597, 2004.

[66] Han Ju Lee and Sang Yong Lee. Pressure drop correlations for two phase flow within horizontal rectangular channels with small heights. *International Journal of Multiphase Flow*, 27(5):783–796, May 2001.

[67] S.G. Kandlikar, Z. Lu, W.E. Domigan, A.D. White, and M.W. Benedict. Measurement of flow maldistribution in parallel channels and its application to ex-situ and in-situ experiments in pemfc water management studies. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(7-8):1741–1752, 2009.

[68] Erin Kimball, Tamara Whitaker, Yannis G. Kevrekidis, and Jay B. Benziger. Drops, slugs, and flooding in polymer electrolyte membrane fuel cells. *AIChE Journal*, 54(5):1313–1332, 2008.

[69] Atul Kumar and Ramana G Reddy. Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 113(1):11 – 18, 2003.

[70] P. Manoj Kumar and Ajit Kumar Kolar. Effect of cathode channel dimensions on the performance of an air-breathing pem fuel cell. *International Journal of Thermal Sciences*, 49(5):844 – 857, 2010.

[71] E.C. Kumbur, K.V. Sharp, and M.M. Mench. Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel. *Journal of Power Sources*, 161(1):333–345, 2006.

[72] A. LAMIBRAC. *Etude des degradations dans les piles a combustible PEMFC pendant les phases de demarrage/arret*. PhD thesis, UniversitÃ© de Lorraine, 2013.

[73] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, and C. Moyne. Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(22):9451 – 9458, 2011.

[74] Chi Young Lee and Sang Yong Lee. Pressure drop of two-phase plug flow in round mini-channels influence of surface wettability. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32(8):1716 – 1722, 2008.

[75] Hui Li, Yanghua Tang, Zhenwei Wang, Zheng Shi, Shaohong Wu, Datong Song, Jianlu Zhang, Khalid Fatih, Jiujun Zhang, Haijiang Wang, Zhongsheng Liu, Rami Abouatallah, and Antonio Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(1):103–117, 2008.

[76] Xianguo Li and Imran Sabir. Review of bipolar plates in pem fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(4):359–371, 2005.

[77] Air liquide. *http://www.planete-hydrogene.com/fr/air-liquide-et-lhydrogene/lhydrogene-energie-1/ses-utilisations-pour-lenergie.html*.

[78] Air liquide. Hydrogene.

[79] S. Litster, D. Sinton, and N. Djilali. Ex situ visualization of liquid water transport in pem fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 154(1):95–105, 2006.

[80] Xuan Liu, Hang Guo, Fang Ye, and Chong Fang Ma. Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(11):3607–3614, 2007.

[81] Justo Lobato, Pablo Caizares, Manuel A. Rodrigo, F. Javier Pinar, Esperanza Mena, and Diego Abeda. Three-dimensional model of a 50 cm2 high temperature pem fuel cell. study of the flow channel geometry influence. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11):5510 – 5520, 2010.

[82] Pound G.M. Lothe J. Reconsiderations on nucleation theory. *Journal of Chemical Physics*, 36:2080–2085, 1962.

[83] Z. Lu, S.G. Kandlikar, C. Rath, M. Grimm, W. Domigan, A.D. White, M. Hardbarger, J.P. Owejan, and T.A. Trabold. Water management studies in pem fuel cells, part ii: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8):3445–3456, 2009.

[84] Zijie Lu, Cody Rath, Guangsheng Zhang, and Satish G. Kandlikar. Water management studies in pem fuel cells, part iv: Effects of channel surface wettability, geometry and orientation on the two-phase flow in parallel gas channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16):9864 – 9875, 2011.

[85] Garbie lvarez, Francisco Alcaide, Pere L. Cabot, Mara J. Lzaro, Elena Pastor, and Jos Solla-Gulln. Electrochemical performance of low temperature pemfc with surface tailored

carbon nanofibers as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1):393–404, 2012.

[86] S. Maharudrayya, S. Jayanti, and A.P. Deshpande. Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 138:1–13, 2004.

[87] S. Maharudrayya, S. Jayanti, and A.P. Deshpande. Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells. *Journal of Power Sources*, 144(1):94 – 106, 2005.

[88] Libeth Maldonado, Jean-Christophe Perrin, JÃ©rome Dillet, and Olivier Lottin. Characterization of polymer electrolyte nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 389(0):43–56, 2012.

[89] A.P. Manso, F.F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, and M. Garmendia Mujika. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a pem fuel cell. a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20):15256–15287, 2012.

[90] J. Fleming W. Lehnert-W. Vielstich H.A. Gasteiger A. Lamm M.F. Mathias, J. Roth. *Handbook of Fuel Cells Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2003.

[91] H. Russell Kunz Minkmas V. Williams and James M. Fenton. Influence of convection through gas-diffusion layers on limiting current in pem fcs using a serpentine flow field. *J. Electrochemical Society*, 151:A1617–A1627, 2004.

[92] P. Fischer E.J. Windhab M.R. Duxenneuner, O. Pust and J.J. Cooper-White. Flow visualization of a forming droplet in a micro channel with flexpiv. In *8TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PARTICLE IMAGE VELOCIMETRY - PIV09*, 2009.

[93] ELLER Jens ; ROSEN Tomas ; MARONE Federica ; STAMPANONI Marco ; WOKAUN Alexander ; BeCHI Felix N. Progress in in situ xray tomographic microscopy of liquid water in gas diffusion layers of pefc. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158:B963–B970, 2011.

[94] Gu-Gon Park, Young-Jun Sohn, Tae-Hyun Yang, Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee, and Chang-Soo Kim. Effect of ptfe contents in the gas diffusion media on the performance of pemfc. *Journal of Power Sources*, 131:182 – 187, 2004.

[95] Jaewan Park and Xianguo 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(2):853 – 863, 2007.

[96] K. Pehlivan, I. Hassan, and M. Vaillancourt. Experimental study on two-phase flow and pressure drop in millimeter-size channels. *Applied Thermal Engineering*, 26(14-15):1506–1514, 2006.

[97] A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, and L. Giorgi. Nafion degradation in pefcs from end plate iron contamination. *Electrochimica Acta*, 48(11):1543 – 1549, 2003.

[98] Peng Quan, Biao Zhou, Andrzej Sobiesiak, and Zhongsheng Liu. Water behavior in serpentine micro-channel for proton exchange membrane fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 152:131–145, 2005.

[99] V Ramani, H.R Kunz, and J.M Fenton. Investigation of nafionhpa composite membranes for high temperaturelow relative humidity pemfc operation. *Journal of Membrane Science*, 232:31 – 44, 2004.

[100] J. Ramousse. *Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile a combustible a membrane polymere*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.

[101] Prakash Rapolu and Sang Son. Characterization of wettability effects on pressure drop of two-phase flow in microchannel. *Experiments in Fluids*, 51:1101–1108, 2011.

[102] H. Reiss, A. Tabazadeh, and J. Talbot. Molecular theory of vapor phase nucleation: The physically consistent cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 92(2):1266–1274, 1990.

[103] Jean Loup Rouyer. Economie de l hydrogene. quelle place pour les energies renouvelables. *2eme Workshop International sur lâ€™Hydrogene*, 2007.

[104] RC Martinelli RW Lockhart. Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two component flow in pipes. *Chemical Engineering Progress*, 1949.

[105] I.L. Ryhming. *Dynamique des fluides*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1991.

[106] Inge L. Ryhming. *On viscous wedge-flow*. Aeronautical Research Institute of Sweden, 1968.

[107] Sira Saisorn and Somchai Wongwises. Flow pattern, void fraction and pressure drop of two-phase air water flow in a horizontal circular micro channel. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32(3):748 – 760, 2008.

[108] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9):1121–1140, 2007.

[109] J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Kappers, L. Jarissen, and W. Lehnert. Investigation on the influence of channel geometries on pemfc performance. *Journal of Power Sources*, 155(1):66 – 71, 2006.

[110] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J.W. Van Zee. Analysis of gdl flooding effects on pemfc performance. *Electrochimica Acta*, 52(24):6748 – 6754, 2007.

[111] Kazuhiro Teranishi Shohji Tsushimaz and Shuichiro Hirai. Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells. *The Electrochemical Society*, 2004.

[112] 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(7):A344–A348, 2006.

[113] Solvay. Solvay has successfully commissioned the largest pem fuel cell in the world at solvin's antwerp plant. 6 February 2012.

[114] B.C.H. Steele. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *Journal of Materials Science*, 36(5):1053–1068, 2001.

[115] Julie E. Steinbrenner, Carlos H. Hidrovo, Fu-Min Wang, Sebastien Vigneron, Eon Soo Lee, Theresa A. Kramer, Ching-Hsiang Cheng, John K. Eaton, and Kenneth E. Goodson. Measurement and modeling of liquid film thickness evolution in stratified two-phase microchannel flows. *Applied Thermal Engineering*, 27(10):1722 – 1727, 2007.

[116] Ay Su, Fang-Bor Weng, Chun-Ying Hsu, and Yen-Ming Chen. Studies on flooding in pem fuel cell cathode channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(8):1031–1039, 2006.

[117] Lan Sun, Patrick H. Oosthuizen, and Kim B. McAuley. A numerical study of channel-to-channel flow cross-over through the gas diffusion layer in a pem-fuel-cell flow system using a serpentine channel with a trapezoidal cross-sectional shape. *International Journal of Thermal Sciences*, 45(10):1021 – 1026, 2006.

[118] A. Theodorakakos, T. Ous, M. Gavaises, J.M. Nouri, N. Nikolopoulos, and H. Yanagihara. Dynamics of water droplets detached from porous surfaces of relevance to pem fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2):673–687, 2006.

[119] A. Thomas. *Transferts d'eau et de chaleur dans une pile a combustible a membrane : mise en evidence experimentale du couplage et analyse des mecanismes*. PhD thesis, Universite de Lorraine, 2012.

[120] Alexander L.; Foss John F. (Eds.) Tropea, Cameron; Yarin. *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer, 2007.

[121] Klaus Tuber, David Paecza, and Christopher Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124(2):403 – 414, 2003.

[122] A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer, and M.M. Mench. Passive control of liquid water storage and distribution in a pefc through flow-field design. *Journal of Power Sources*, 180(2):773–783, 2008.

[123] N.B. Vargaftik, Y.K. Vinogradov, and V.S. Yargin. *Handbook of Physical Properties of Liquids ans Gases*. Begell House, 1996.

[124] Mingtao Wang, Kirk W. Feindel, Steven H. Bergens, and Roderick E. Wasylishen. In situ quantification of the in-plane water content in the nafionÂ® membrane of an operating polymer-electrolyte membrane fuel cell using 1h micromagnetic resonance imaging experiments. *Journal of Power Sources*, 195(21):7316–7322, 2010.

[125] Xichen Wang and Biao Zhou. Liquid water flooding process in proton exchange membrane fuel cell cathode with straight parallel channels and porous layer. *Journal of Power Sources*, 196(4):1776–1794, 2011.

[126] Frank M. White. *Fluid Mechanics*. 1999.

[127] C.R. Wilke. a viscosity equation for gas mixtures. *the journal of chemical physics*, 18:517–519, 1950.

[128] T.C. Wu and N. Djilali. Experimental investigation of water droplet emergence in a model polymer electrolyte membrane fuel cell microchannel. *Journal of Power Sources*, 208(0):248 – 256, 2012.

[129] L Xiong, A.M Kannan, and A Manthiram. Pt-m (m=fe, co, ni and cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 4(11):898–903, 2002.

[130] D. Xue and Z. Dong. Optimal fuel cell system design considering functional performance and production costs. *Journal of Power Sources*, 76(1):69 – 80, 1998.

[131] Wei-Mon Yan, Ching-Hung Yang, Chyi-Yeou Soong, Falin Chen, and Sheng-Chin Mei. Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(1):284 – 292, 2006.

[132] S.Y. Yoon, J.W. Ross, M.M. Mench, and K.V. Sharp. Gas phase particle image velocimetry (piv) for application to the design of fuel cell reactant flow channels. *Journal of Power Sources*, 160(2):1017–1025, 2006.

[133] Zhigang Zhan, Jinsheng Xiao, Mu Pan, and Runzhang Yuan. Characteristics of droplet and film water motion in the flow channels of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(1):1 – 9, 2006.

[134] Lifeng Zhang, Hsiaotao T. Bi, David P. Wilkinson, Jorgen Stumper, and Haijiang Wang. Gas liquid two-phase flow patterns in parallel channels for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 183(2):643 – 650, 2008.

[135] Lifeng Zhang, Xiaotao T. Bi, David P. Wilkinson, Ryan Anderson, Jargen Stumper, and Haijiang Wang. Gas liquid two-phase flow behavior in minichannels bounded with a permeable wall. *Chemical Engineering Science*, 66(14):3377 – 3385, 2011.

[136] Lifeng Zhang, Wei Du, Hsiaotao T. Bi, David P. Wilkinson, Jargen Stumper, and Haijiang Wang. Gas liquid two-phase flow distributions in parallel channels for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 189(2):1023 – 1031, 2009.

[137] Xigui Zhang, Tao Wang, Dan Zheng, Jian Zhang, Yao Zhang, Ling Zhu, Cong Chen, Jian Yan, Haohan Liu, Yuwan Lou, Xinxin Li, and Baojia Xia. Design, fabrication and performance characterization of a miniature pemfc stack based on mems technology. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2:618–626, 2007.

[138] Xun Zhu, Qiang Liao, P.C. Sui, and Ned Djilali. Numerical investigation of water droplet dynamics in a low-temperature fuel cell microchannel: Effect of channel geometry. *Journal of Power Sources*, 195(3):801–812, 2010.

[139] Xun Zhu, P.C. Sui, and Ned Djilali. Dynamic behaviour of liquid water emerging from a gdl pore into a pemfc gas flow channel. *Journal of Power Sources*, 172(1):287–295, 2007.

Table des illustrations

Figures

Figure I.1 : Evolution de la population mondiale et ses perspectives [3] 19
Figure I.2 : Perspectives de la consommation d'énergie mondiale (en quadrillion btu, soit 1.055 10^{18} J) [50] 19
Figure I.3 : Les différents moyens de production de l'hydrogène [46] 20
Figure I.4 : Réservoir de 129 L d'hydrogène à 700 bars commercialisé par Quantum Technologies [22] 22
Figure I.5 : Réservoir d'hydrogène liquide composite de BMW [22] 22
Figure I.6 : Le plus grand réseau d'hydrogène par pipeline en Europe du nord, exploité par Air Liquide [78] 23
Figure I.7 : Schéma des différentes piles à combustible 25
Figure I.8 : Schéma d'une pile à combustible 26
Figure I.9 : Schéma de principe d'une PEMFC [119] 27
Figure I.10 : Canaux en parallèle [19] 28
Figure I.11 : a) Canaux en serpentin ; b) Serpentin en parallèle [86] 28
Figure I.12 : Débits d'air dans les différents canaux d'une plaque bipolaire de géométrie multicanaux dans une expérience in-situ en air sec (à gauche) et en air humide (à droite) à la cathode [67] 29
Figure I.13 : Simulation numérique de l'écoulement diphasique dans des canaux en parallèle d'une pile à combustible [125] 29
Figure I.14 : Géométrie des canaux interdigités et influence sur les échanges avec la GDL, à gauche [76] et à droite [19] 30
Figure I.15 : Zones stagnantes (en rouge) et chemins préférentiels (en bleu) des gaz dans une géométrie à plots [137] 31
Figure I.16 : Section des canaux dans l'ordre de facilité de décrochage des gouttes [138] 31
Figure I.17 : Différentes configurations géométriques des sections de canal (à gauche) et tensions de cellules associées pour une intensité de 2.4 A cm^{-2} (à droite) [7] 32
Figure I.18 : Structure chimique du Nafion® [63] 33

Figure I.19 : Représentation schématique des modes de transport de l'eau dans une PEMFC [75] 34
Figure I.20 : Photographie de la pile à combustible réalisée par les chercheurs et visualisation de l'eau liquide en sortie de canal [16] 35
Figure I.21 : Observation par RMN de la teneur en eau dans une pile à combustible en fonctionnement [16] 35
Figure I.22 : Vue en coupe diagonale de la distribution d'eau dans l'épaisseur d'une GDL ; a) après saturation en eau, b) après 2 min de purge [112] 37
Figure I.23 : Répartition de l'eau dans une GDL et dans un canal de plaque bipolaire par mesures tomographiques ; a) et d) : canal, GDL, membrane et eau liquide, b) et e) : GDL et eau liquide, c) et f) : eau liquide, à gauche : 0.5 A/cm² et $T_{fonctionnement}$=40°C, à droite : : 0.45 A/cm² et $T_{fonctionnement}$=30°C [93] 37
Figure I.24 : Principe d'imagerie neutronique [62] 38
Figure I.25 : Image neutronique des canaux d'une pile à combustible [122] 39
Figure I.26 : Schéma de principe de la technique PIV [25] 40
Figure I.27 : a) Géométrie d'un canal avec angle à 180° ; b) Mesure de la vitesse obtenue par PIV [132] 41
Figure I.28 : Champ de vitesse dans une goutte à l'extrémité d'un capillaire obtenu par fluorescence 41
Figure I.29 : Photographie des canaux de la plaque bipolaire recouverts d'une plaque en silice [31] 42
Figure I.30 : Champ de vitesse obtenu par PIV dans 2 canaux en parallèle [31] 42
Figure I.31 : Impact de l'engorgement en eau des canaux sur les performances de la pile [42] 43
Figure II.1 : Visualisation de l'eau liquide dans les canaux de l'anode (a) et de la cathode (b) à 35°C [80]. 51
Figure II.2 : Courbes de polarisation et pertes de charge pour une pile fonctionnant à 35°C (a) et à 75°C (b) [80]. 51
Figure II.3 : Tension (●) et pertes de charge (►) au cours du temps durant une séquence de bouchage et de débouchage ; les lignes en pointillés correspondant aux instants de prises de photographie. 51
Figure II.4 : Champ d'intensité, champ de température et visualisation des canaux d'une pile à combustible (de gauche à droite) pour différents débits d'air : a) 250 cm^3 min^{-1}, b) 500 cm^3 min^{-1}et c) 750 cm^3 min^{-1}. L'air entre dans la cellule par l'angle inférieur gauche et sort par l'angle supérieur droit. [53] 52
Figure II.5 : Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du principe du montage des électrodes de mesure [37] 53

Figure II.6 : Suivi synchronisé d'impédance et de tension [38] 54
Figure II.7 : Principe des simulations expérimentales [96] 55
Figure II.8 : Cartes de régimes d'écoulement pour un canal de revêtement neutre (a), hydrophile (b) et hydrophobe (c) [84] 55
Figure II.9 : Schématisation du transport de l'eau liquide dans une GDL de pile à combustible [79] 57
Figure II.10 : Schéma du montage expérimental permettant d'étudier les écoulements diphasiques par injection d'eau avec une seringue dans un canal [71] 57
Figure II.11 : Distribution d'eau et de vitesse dans un canal de section carré avec différents revêtements sur le canal et sur la MEA [138] 59
Figure II.12 : Evolution au cours du temps de la forme d'une goutte émergent d'un pore d'une GDL [139] 59
Figure II.13 : Champs de vitesse et de pression dans l'écoulement au contact de la goutte [139] 60
Figure II.14 : Schéma du principe de l'expérience hors pile de simulation 62
Figure III.1 : Canal avec position des prises de pression 66
Figure III.2 : Représentation CAD de la plaque et du canal 66
Figure III.3 : Représentation CAD de l'assemblage des pièces 66
Figure III.4 : Plaque avec ses prises de pression 67
Figure III.5 : Aiguilles de mesure des pressions 67
Figure III.6 : Schéma de l'assemblage avec les différentes températures 68
Figure III.7 : Armature et observation par en dessous ("travelling") 70
Figure III.8 : Image de la plaque et du canal 70
Figure III.9 : Schéma synoptique du montage expérimental avec les capteurs et les parties commande et acquisition 71
Figure III.10 : Température et débit au cours du temps 73
Figure III.11 : Section de conduite au niveau de la plaque thermorégulatrice d'entrée 74
Figure III.12 : Variations des températures normalisées de l'air sec et de l'air humide dans la portion de canal située au niveau de la plaque thermorégulatrice pour un débit de 0.5 L min^{-1} avec $Tge - Tp = 6°C$ (eq. (3.4)) 76
Figure III.13 : Echanges thermiques de la paroi du canal avec les fluides environnant 77
Figure III.14 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.1 L min^{-1} en air sec 79
Figure III.15 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.5 L min^{-1} en air sec 79
Figure III.16 : Echanges thermiques de la paroi du canal avec les fluides environnant 80

Figure III.17 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.1 L min^{-1} en air sec avec hi=146W m^{-1} K^{-1} 82
Figure III.18 : Profil des températures de la plaque et du gaz le long du canal pour un débit de 0.5 L min^{-1} en air sec avec hi=146W m^{-1} K^{-1} 82
Figure III.19 : Profil des températures et linéarisation 83
Figure III.20 : Comparaison des débits d'eau liquide en pile (0.5 A cm²) et dans l'expérience ex situ (0.1 L min^{-1}et α=0.5) 84
Figure III.21 : Vue en coupe d'une plaque bipolaire et représentation de la surface active 85
Figure III.22 : PDC en air sec pour le canal de 0.7 mm de profondeur 89
Figure III.23 : Zoom sur 2 débits (8 et 15 L h^{-1}) 89
Figure III.24 : PDC en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur ; les rectangles correspondent aux zooms observés sur la Figure III.25 et la Figure III.27 90
Figure III.25 : PDC en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur (zoom sur un débit faible : 0.026 NL min^{-1}durant 1 h) 90
Figure III.26 : observation à la caméra d'un bouchage et d'un débouchage à un débit de 0.026 L min^{-1} 91
Figure III.27 : PDC en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur (zoom sur un débit élevé : 0.46 NL min^{-1} durant 12 min) 91
Figure III.28 : Moyenne des pertes de charge pour chaque débit en air sec et en écoulement diphasique pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre et α=0.5 93
Figure III.29 : Coefficient de pertes de charge diphasique en fonction du débit pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre 94
Figure III.30 : Ecarts types en air sec et en air humide pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre et α=0.5 95
Figure III.31 : Période des bouchages/débouchages pour le canal de 0.7 mm de profondeur avec le revêtement neutre et α=0.5 97
Figure III.32 : Pertes de charge au cours du temps pour un débit d'air humide de 0,0166 L/min et le canal de 0,4 mm de profondeur 98
Figure III.33 : Photo de l'écoulement diphasique dans le canal avec différentes zones observables 99
Figure IV.1 : Comparaison des pertes de charge en air sec pour les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre) 102
Figure IV.2 : comparaison des pertes de charge en air humide pour les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre) 102
Figure IV.3 : Comparaison du coefficient de pertes de charge diphasique pour les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre) 103

Figure IV.4 : Comparaison des écarts types entre les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre)..... 103
Figure IV.5 : Comparaison des périodes des bouchages et débouchages entre les 2 expériences (profondeur 0,7 mm ; α=0,5 ; revêtement neutre) 104
Figure IV.6 : Pertes de charge en air sec (avec régression linéaire) et en air humide pour les 3 profondeurs de canal (α=0,5 ; revêtement Ni)..... 105
Figure IV.7 : Coefficient de pertes de charge diphasique pour les différentes profondeurs (α=0,5 ; revêtement Ni) 106
Figure IV.8 : Ecarts types pour les différentes profondeurs (α=0,5 ; revêtement Ni)..... 107
Figure IV.9 : Ecarts types normalisés pour les différentes profondeurs (α=0,5; revêtement Ni) 108
Figure IV.10 : Pertes de charge en air humide brutes pour les trois profondeurs à différents débits, environ 30 périodes, la ligne rouge représente la moyenne des pertes de charge (α=0,5 ; revêtement Ni) 109
Figure IV.11 : Equilibre de l'interface solide-liquide-gaz 112
Figure IV.12 : Représentation à l'échelle de la position statique d'une goutte sur une paroi pour les 3 angles considérés. 113
Figure IV.13 : Angles de contact d'une goutte dans un écoulement..... 113
Figure IV.14 : Pertes de charge en air sec pour les 3 revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5)..... 114
Figure IV.15 : Pertes de charge en écoulement diphasique pour les 3 revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5) 115
Figure IV.16 : Coefficient de pertes de charge diphasique pour les trois revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5) 115
Figure IV.17 : Ecarts types moyennés pour les trois revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5) 116
Figure IV.18 : Période des bouchages/débouchages pour les trois revêtements (profondeur 0,7 mm ; α=0,5) 117
Figure IV.19 : Pertes de charge en air sec pour différentes valeurs de α (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$) 120
Figure IV.20 : Viscosités dynamiques de l'air sec et de l'air humide $\alpha = 0.5$ en fonction de la température 120
Figure IV.21 : Pertes de charge en écoulement diphasique pour différentes valeurs de α (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$)..... 122
Figure IV.22 : Ecarts types pour les différentes valeurs de α (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$) 124

Figure IV.23 : Périodes des bouchages/débouchages en fonction du coefficient de partage de l'eau 126
Figure IV.24 : Courbes de polarisation pour une cellule avec une GDL traitée de manière hydrophobe et une autre sans traitement dans les mêmes conditions expérimentales [110] 127
Figure IV.25 : Schéma du canal et de la GDL 128
Figure IV.26 : Pertes de charge en air sec avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)..... 128
Figure IV.27 : Pertes de charge en air humide (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5) 130
Figure IV.28 : Coefficient de pertes de charge diphasique avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)..... 131
Figure IV.29 : Ecarts types normalisés avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)..... 131
Figure IV.30 : Période des bouchages/débouchages avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5) 132
Figure IV.31 : Pertes de charge en air sec en monocanal et multicanaux avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)..... 134
Figure IV.32 : Pertes de charge en air humide en monocanal et multicanaux avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)..... 134
Figure IV.33 : Coefficient de pertes de charge diphasique pour les deux géométries avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5) 135
Figure IV.34 : Ecarts types normalisés pour les deux géométries avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5)..... 136
Figure IV.35 : Plaque avec ses multicanaux ; certains sont bouchés tandis que d'autres complètement débouchés..... 136
Figure IV.36 : Période des bouchages/débouchages pour les deux géométries avec et sans GDL (profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$, α=0,5) 137
Figure V.1 : Comparaison des formules de Ryhming et de Sutherland [105] et valeurs expérimentales de Vargaftik [123] de la viscosité dynamique en fonction de la température 143
Figure V.2 : Viscosité dynamique de la vapeur d'eau et de l'air sec 144
Figure V.3 : Viscosité dynamique de l'air saturé en eau, de l'air sec et de la vapeur d'eau en fonction de la température (les trais pointillés verticaux correspondent à l'entrée/sortie du canal expérimental)..... 145
Figure V.4 : Vue en coupe (à gauche) et de profil (à droite) du canal dans la plaque 146
Figure V.5 : Mesures expérimentales et courbe théorique pour le canal de 0,38 mm de profondeur 148

Figure V.6 Mesures expérimentales et courbe théorique pour le canal de 0,66 mm de profondeur 148
Figure V.7 : Mesures expérimentales et courbe théorique pour le canal de 0,97 mm de profondeur 148
Figure V.8 : Mesures des pertes de charge locales..... 149
Figure V.9 : Pertes de charge en air sec mesurées pour le canal de 0.7 mm de profondeur .. 149
Figure V.10 : Pertes de charge expérimentales et théoriques pour l'air sec le long du canal 150
Figure V.11 : Vue en coupe (à droite) et de profil (à gauche) du canal dans la plaque 151
Figure V.12 : Débit d'eau condensée le long du canal normalisé par le débit d'air sec 154
Figure V.13 : Débit d'air total le long du canal normalisé par le débit d'air sec 154
Figure V.14 : Epaisseur réduite du film d'eau en fonction de l'abscisse avec un rayon du canal de 0.29 mm pour différents coefficients α..... 156
Figure V.15 : Pertes de charge en air sec (éq.(5.27)) et en diphasique (éq.(5.21)) pour un débit d'air sec en entrée de canal de 0.1 L min^{-1} (canal de 0,29 mm de rayon) 157
Figure V.16 : Coefficient de pertes de charge diphasique (éq.(5.29)) pour 0.1 L/min (canal de 0,29 mm de rayon)..... 157
Figure V.17 : Pertes de charge en air humide et pertes de charge locales (ΔP_5) en air sec et en air humide en écoulement stratifié obtenues sur le canal de 0.38 mm de profondeur et pour un débit d'air sec de 0.0176 L/min 158
Figure V.18 : Schémas d'une goutte sur une paroi en statique avec son angle de contact (a) et d'une goutte soumise à un écoulement avec une répartition aval/amont de son angle de contact (b) [52] (vue de profil en haut et de dessus en bas) 160
Figure V.19 : Angle α permettant de décrire la distribution de l'hystérésis de l'angle de contact le long du périmètre de la goutte de surface en contact avec la paroi..... 160
Figure V.20 : Nombre de Bond en fonction de la hauteur de la goutte..... 164
Figure V.21 : Schéma d'une goutte dans un canal et forces s'exerçant sur le gaz 164
Figure V.22 : Schéma d'une goutte dans un canal et forces s'exerçant sur celle-ci 165
Figure V.23 : Photographie d'une goutte dans le canal de 1 mm de profondeur avec un débit de 0,083 L min^{-1} et visualisation de ses angles de contact en aval et en amont 166
Figure V.24 : Schéma de la goutte et de ses angles de contact 166
Figure V.25 : Hystérésis de l'angle de contact d'une goutte de 1.9 mm de hauteur et de 1.7 mm de circonférence en fonction de la vitesse de l'air dans le canal pour différentes charge volumiques en PTFE [71]..... 167
Figure V.26 : Goutte dans le canal avec visualisation de la surface de projection 170
Figure V.27 : Schéma de la goutte dans le canal avec représentation de la force de capillarité 172
Figure V.28 : Revêtement hydrophobe avec une goutte ne touchant pas les parois du canal 174

Figure V.29 : Revêtement hydrophile avec une goutte ne touchant pas les parois du canal . 174
Figure V.30 : Hauteur de décrochage de la goutte sur les trois gammes de débit : 0-0.25 L min^{-1} à gauche, 0.2-0.45 L min^{-1} au centre et 0.4-0.55 L min^{-1} à droite. 175
Figure V.31 : Pertes de charge en air sec et en diphasique par centimètre de canal sur les 3 gammes de débit : 0-0.25 L min^{-1} à gauche, 0.2-0.45 L min^{-1} au centre et 0.4-0.55 L min^{-1} à droite. 176
Figure V.32 : Pertes de charge diphasique par centimètre de canal expérimentales et résultats du modèle pour le revêtement neutre 176
Figure V.33 : Différents types d'écoulement le long d'un canal 177
Figure V.34 : Coefficient de pertes de charge diphasique sur les trois gammes de débit : 0-0.25 L min^{-1} à gauche, 0.2-0.45 L min^{-1} au centre et 0.4-0.55 L min^{-1} à droite. 177

Tableaux

Tableau III.1 : Correspondance entre le débit d'air sec et la densité de courant avec $Sair$=2.5 86
Tableau III.2 : Températures de l'humidificateur et du gaz en entrée de canal en fonction du coefficient de partage de l'eau 87
Tableau III.3 : Valeurs des paramètres de l'écoulement diphasique 92
Tableau III.4 : Détermination à l' « œil nu » des périodes de bouchages/débouchages pour différents débits 96
Tableau IV.1 : Période des bouchages/débouchages pour les différents coefficients de partage de l'eau pour un débit d'air sec de 0.25 L min^{-1}(profondeur 0,7 mm ; $\theta = 87°$) 125
Tableau IV.2 : Influence des paramètres sur l'écoulement 139
Tableau V.1 : Largeurs obtenues par méthode d'estimation de ce paramètre et autres valeurs mesurées 147
Tableau V.2 : Méthodes de calcul des forces de trainée et de capillarité selon plusieurs chercheurs 162
Tableau V.3 : Relation entre proportion de PTFE dans le matériau et angle de contact 168
Tableau V.4 : Ecart entre l'angle de contact en aval et celui en amont (hystérésis) en fonction du débit et du revêtement statique 169

RESUME

L'objectif de cette étude est d'examiner les écoulements diphasiques liquide/gaz dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible afin de comprendre et de trouver des solutions au problème d'engorgement. L'influence de la section du canal et du matériau utilisé sur les pertes de charge (PDC) et sur la structure de l'écoulement d'eau liquide est plus particulièrement étudiée dans une expérience hors pile. Les mesures des PDC ont permis de mettre en évidence des séquences de bouchages et de débouchages, la fréquence de ces dernières augmentant avec le débit. Par ailleurs il est montré que le rapport des PDC diphasiques moyennées par les PDC en air sec décroit avec le débit et ceci indépendamment de la dimension du canal et qu'il est d'autant plus faible que le revêtement est hydrophile. Enfin différents régimes d'écoulements diphasiques (stratifié et de gouttes) ont pu être mis en évidence dans les différentes zones du canal et un modèle pour chacun d'eux a été établi, confirmant les résultats expérimentaux.

Mots-clés : transport eau, écoulement diphasique, condensation, pile à combustible, PEMFC, microcanaux.

ABSTRACT

This work focuses on the gas-liquid flows in the cathode plate, with the objective to observe their patterns, to understand their behavior, to estimate the pressure drops (PD) and eventually, to reduce clogging and its possible consequences in term of oxygen starvation downstream. A special emphasis is put on the effect of the channel section (typically between 0.5 and 1 mm²) and on the surface properties of the flow field plate materials. The experiments are performed ex-situ. The PD is measured locally along the channel as well as globally between the inlet and outlet, which put forward the existence of clogging/unclogging sequences. The characteristic frequency of these sequences increases with the air flow rate. The results show that the ratio of PD in two-phase flow to PD in dry flow decreases with the air flow rate while it does not seem to depend on the channel size (within the tested range). Moreover this ratio is lower with hydrophilic coating. Finally two main flow patterns (slug and annular flow) have been observed depending on the distance from the inlet and they have been simulated.

Keywords : water transport, two-phase flow, condensation, fuel cell, PEMFC, microchannel