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

THESE

présentée par

Julien Ramousse
Ingénieur ENSEM (Ecole Nationale Supérieure
d'Electricité et de Mécanique)

pour l'obtention du grade de

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

TRANSFERTS COUPLES MASSE-CHARGE-CHALEUR DANS UNE CELLULE DE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE POLYMERE

soutenue publiquement le 21/11/2005 devant le jury constitué de :

Rapporteurs :		
Y. Bultel	Maître de conférences,	LEPMI - INPG - Grenoble
M. Lallemand	Professeur,	CETHIL - INSA - Lyon
Jury :		
S. Didierjean	Maître de conférences,	LEMTA - INPL - Nancy
D. Maillet	Professeur,	LEMTA - INPL - Nancy
P. Nika	Professeur,	FEMTO - CREST - Univ. de Franche Comté
J. Pauchet	Ingénieur de recherche,	CEA - Grenoble
Jury :		
F. Lapicque	Directeur de recherches,	LSGC - CNRS - Nancy
O. Lottin	Maître de conférences,	LEMTA - UHP - Nancy

Laboratoire d'**E**nergétique et de **M**écanique **T**héorique et **A**ppliquée
CNRS UMR 7563
2, avenue de la Forêt de Haye - BP 160
54504 Vandoeuvre-lès-Nancy

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué sous la responsabilité de Denis Maillet au *L*aboratoire d'*E*nergétique et de *M*écanique *T*héorique et *A*ppliquée (*LEMTA*).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Denis Maillet, Professeur à l'*I*nstitut *N*ational *P*olytechnique de *L*orraine (*INPL*), et à l'équipe encadrante, Sophie Didierjean, Maître de conférence à l'*INPL*, et Olivier Lottin, Maître de conférence à l'*U*niversité *H*enry *P*oincaré (*UHP*) de Nancy, pour la confiance qu'ils m'ont portée en me confiant ce travail lors de l'émergence d'une nouvelle thématique de recherche au sein du laboratoire. Je leur adresse mes remerciements les plus vifs et les plus chaleureux.

Je remercie vivement Monsieur Phillipe Nika, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Madame Monique Lallemand, Professeur à l'*I*nstitut *N*ational des *S*ciences *A*ppliquées (*INSA*) de Lyon, et Monsieur Yann Bultel, Maître de conférence à l'*I*nstitut *N*ational *P*olytechnique de *G*renoble (*INPG*), pour avoir accepté d'étudier ce travail. Qu'ils sachent que je suis particulièrement sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je profite de l'occasion pour remercier également l'ensemble du personnel du *LEMTA*, et plus particulièrement :

- Christian Moyne, directeur du laboratoire, pour son aide précieuse concernant la description du transport de matière dans la membrane et ses explications sur le modèle de la double couche,
- Alain Chenu pour les nombreuses discussions constructives sur le fonctionnement réel d'une pile à combustible,
- Alain Degiovanni et Benjamin Remy pour leur savoir-faire sur les mesures expérimentales de conductivité thermique de couches minces,
- Bernard Antoine et Ludovic Buhler pour tous les services rendus en informatique,
- et les nombreuses secrétaires, Valérie Reichhart, Catherine Denis, Edith Lang, Dalida Simonigh, Marie-Hélène Zoberman et Christine Sartori sans qui rien n'eût été possible.

Il faut également remercier les collègues des autres laboratoires nancéens travaillant sur la même thématique : François Lapicque, Mathieu Boillot et Patrick Carré du *L*aboratoire des *S*ciences du *G*énie *C*himique (*LSGC*) ; Bernard Davat, Idris Sadli et Wolfgang Friede du *G*roupement de *R*echerche en *E*lectrotechnique et *E*lectronique de *N*ancy (*GREEN*).

Enfin, il me reste à souhaiter bonne chance à Thibaut Colinart pour la succession.

Table des Matières

Notations **vii**

Introduction **1**

I La pile PEMFC **5**

I.1 Les piles à combustible ... 6

I.1.1 La filière hydrogène 7

I.1.2 Les différentes types de piles à combustible 8

I.1.3 Applications 9

I.2 et la PEMFC 11

I.2.1 Principe de fonctionnement 11

I.2.2 Réalisations 12

I.3 Description détaillée des éléments du cœur de pile 15

I.3.1 Membrane 15

I.3.2 Electrodes 17

I.3.3 Diffuseurs 18

I.3.4 Plaques bipolaires 19

I.3.5 Systèmes & sous-systèmes 20

I.3.6 Auxiliaires 20

I.3.7 Assemblage modélisé 21

I.4 Problématiques scientifiques 21

I.4.1 Aspect système 21

I.4.2 Aspect matériaux 22

I.4.3 Etude phénoménologique du cœur de pile 22

I.4.4 Travaux de thèse 23
I.5 Conclusion 24

II Transport de matière **25**

II.1 Transport dans les diffuseurs poreux 27
II.1.1 Flux de matière 28
II.1.2 Diffusion des espèces 29
II.2 Transport dans la membrane 30
II.2.1 Caractérisation de l'hydratation de la membrane 31
II.2.2 Modèle de transport de type milieu poreux 34
II.2.3 Modèle phénoménologique 36
II.3 Modèle sélectionné et solutions analytiques 39
II.4 Résultats 42
II.4.1 Evolution des flux d'eau avec l'intensité 42
II.4.2 Transport dans les diffuseurs 45
II.4.3 Humidification de la membrane 46
II.5 Conclusions 47

III Transferts de charges **49**

III.1 Elements de thermodynamique 51
III.1.1 Puissance fournie 52
III.1.2 Puissance dégradée en chaleur 53
III.1.3 Puissance électrique idéale 55
III.1.4 Rendement énergétique réversible 58
III.2 Calcul de la tension en fonctionnement 58
III.2.1 Rappels électrochimiques 59
III.2.2 Equation de Nernst 62
III.2.3 Surtensions d'activation et de concentration 62
III.2.4 Surtension ohmique 64
III.2.5 Tension totale d'une cellule 66
III.3 Modèle de la GDE 67

III.3.1 Mise en place du modèle 67
III.3.2 Modélisation de l'anode 69
III.3.3 Modélisation de la cathode 72
III.4 Résultats 73
III.4.1 Comparaison des modèles d'électrodes 74
III.4.2 Caractéristiques courant-tension 75
III.4.3 Puissances dissipées 77
III.5 Conclusion 78

IV Transferts thermiques **79**
IV.1 Descriptions des transferts thermiques 81
IV.1.1 Phénomènes mis en jeu 81
IV.1.2 Hypothèses de travail 84
IV.1.3 Sources d'énergie thermique 85
IV.1.4 Propriétés thermo-physiques 89
IV.2 Modèle convecto-conductif mono-dimensionnel 92
IV.2.1 Mise en place du modèle 92
IV.2.2 Résultats 97
IV.3 Modèle conductif pur bidimensionnel dans une tranche de cellule 106
IV.3.1 Mise en place du modèle 107
IV.3.2 Résultats 109
IV.3.3 Saturation 116
IV.4 Conclusion 121

V Caractérisation expérimentale **123**
V.1 Description du milieu 124
V.2 Approche théorique 126
V.2.1 Conductivité de la phase solide 126
V.2.2 Conductivité thermique équivalente 128
V.3 Dispositif expérimental 131
V.4 Exploitation des mesures 132

V.4.1 Mesures multicouches 133
V.4.2 Estimation de la résistance de l'échantillon 134
V.5 Résultats 135
V.5.1 Résultats pour les échantillons multicouches 136
V.5.2 Mesures sur échantillons de même nature et d'épaisseurs différentes (***Quintech*** 190 μm et 280 μm) 138
V.6 Conclusion et perspectives 140

VI Transport de masse bidimensionnel **143**

VI.1 Influence du transport de masse dans les canaux d'alimentation sur les performances électriques de la pile 144
VI.1.1 Limite du modèle 1D 145
VI.1.2 Revue de la littérature 146
VI.1.3 Détermination des temps de séjour (DTS) 150
VI.2 Mise en place du modèle pseudo-2D 152
VI.2.1 Principe 152
VI.2.2 Transport de masse dans les canaux d'alimentation 154
VI.2.3 Hypothèse d'équipotentialité 155
VI.3 Résultats des simulations 156
VI.3.1 Comparaison avec le modèle 1D 156
VI.3.2 Analyse des puissances dissipées 159
VI.4 Perspectives 164
VI.4.1 Etude des transferts de chaleur 164
VI.4.2 Fonctionnement avec condensation de l'eau 167
VI.5 Conclusion 168

Conclusion et perspectives **171**

Paramètres de modélisation **175**

Diffusion de 4 composants **177**

B.1 Equations 177

B.2 Solutions 178

Discrétisation de l'équation de la chaleur **181**

C.1 Développement de Taylor 181

C.1.1 Développement aval 181

C.1.2 Développement amont 183

C.1.3 Développement centré 184

C.2 Discrétisation de l'équation de la chaleur 184

C.2.1 Dans le volume 185

C.2.2 A l'interface de deux milieux 186

C.2.3 Conditions aux limites 187

C.2.4 Coins intérieurs 189

Bibliographie **200**

Notations

Notations associées à une lettre

a	$(-)$	Activité de l'eau
b et b^*	(V)	Pente de Tafel dans le sens direct et indirect
c	(mol/m^3)	Concentration molaire totale du mélange
c_i	(mol/m^3)	Concentration molaire de l'espèce i
Cp	$(J/mol/K)$	Capacité calorifique
d_{pore}	(m)	Diamètre du pore
D_h	(m)	Diamètre hydraulique
$D_{i,j}$	(m^2/s)	Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j
$D_{i,j}^{eff}$	(m^2/s)	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce i dans l'espèce j
D_i^K	(m^2/s)	Coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i
D_i^T	(m^2/s)	Coefficient de diffusion thermodiffusionnel de l'espèce i
E^0	(V)	Tension réversible
E^{eq}	(V)	Tension à l'abandon
EW	(g/mol)	Poids équivalent de la membrane (Equivalent Weight)
F	(C)	Constante de Faraday ($F = 96485\ C$)
g	(m)	Accélération de la pesanteur
G	(J/mol)	Enthalpie libre de Gibbs
Gr	$(-)$	Nombre de Grashoff
h	$(J\ s)$	Constante de Planck ($h = 6.626\ 10^{-34}\ Js$)
h_i	$(W/m^2/K)$	Coefficent d'échange thermique
H	(J/mol)	Enthalpie
HR	$(-)$	Humidité relative
i	(A/m^2)	Densité de courant surfacique
i_f	(A/m^2)	Densité de courant faradique
i_{lim}	(A/m^2)	Densité de courant limite
i_0	(A/m^2)	Densité de courant d'échange
k	(J/K)	Constante de Boltzmann ($k = 1.381\ 10^{-23}$)
k_i	$(W/m/K)$	Conductivité thermique

k^T	$(-)$	Constante thermodiffusionnelle
$\vec{k}$	(s^{-1})	Constante de vitesse de réaction
K_P	$(m\ kg/s^2/Pa)$	Perméabilité hydraulique
K_E	$(m\ kg/s^2/V)$	Perméabilité électrocinétique
L	(m)	Epaisseur de la couche considérée
L^v	(J/mol)	Chaleur latente de vaporisation de l'eau
$\dot{m}_i$	(kg/s)	Débit massique de l'espèce i dans le canal d'alimentation
M	(kg/mol)	Masse molaire
n_i	(mol)	Quantité de l'espèce i
N_i	$(mol/m^2/s)$	Densité de flux de matière de l'espèce i, ou source de matière surfacique
N_i^T	$(mol/m^2/s)$	Densité de flux molaire thermodiffusionnel de l'espèce i
Nu	$(-)$	Nombre de Nusselt
P	(Pa)	Pression du système
P_{sat}	(Pa)	Pression de saturation du système
P_b	(Pa)	Pression de la solution à l'équilibre thermodynamique (bulk)
P_{elec}	(W/m^2)	Puissance électrique
Pe	$(-)$	Nombre de Péclet
q	(C)	Charge
Q	(J/mol)	Chaleur dégagée
Q_J	(J/m^3)	Source de chaleur due à l'effet Joule
R	$(J/mol/K)$	Constante des gaz parfaits ($R = 8.34\ J/mol/K$)
R_J	$(\Omega\ m^2)$	Résistance de la membrane
R_m	$(K\ m^2/W)$	Résistance au transfert thermique dans le milieu
R^c_{Cu}	$(K\ m^2/W)$	Résistance de contact entre le milieu et le dispositif
R^c_{ech}	$(K\ m^2/W)$	Résistance de contact entre échantillons
S	$(J/mol/K)$	Entropie
St	$(-)$	Coefficient stœchiométrique pour l'alimentation
ΔS	(m^2)	Surface d'une tranche
T	(K)	Température du système
T_{moy}	(K)	Température moyenne
u	(m/s)	Vitesse locale de l'eau
$\langle u \rangle$	(m/s)	Vitesse moyenne de l'écoulement
U	$(-)$	Taux d'enchevêtrement
$\vec{v}$	$(mol/m^2/s)$	Vitesse de réaction
V	(V)	Potentiel électrique
W_{Pt}	(g/m^2)	Charge en platine
W_{rev}	(J/mol)	Travail électrique réversible
x	(m)	Abscisse dans l'épaisseur de l'électrode
y_i	$(-)$	Titre molaire de l'espèce i
z	(m)	Abscisse dans l'épaisseur de l'AME

α	$(-)$	Facteur géométrique de la réaction
α	$(-)$	Paramètre de constriction
β	$(-)$	Coefficient de dilatation
γ	$(-)$	Facteur de rugosité
δ	(m)	Diamètre de l'agglomérat
ε	$(-)$	Porosité du milieu considéré
ε_i	$(-)$	Fraction volumique occupée par l'espèce i
ϕ	(V)	Potentiel électrique
φ	(J/m^2)	Densité de flux de chaleur
η	$(-)$	Rendement
η	(V)	Surtension
λ	$(-)$	Teneur en eau de la membrane
μ	$(kg/m/s)$	Viscosité
$\tilde{\mu}_i$	(m)	Potentiel électrochimique de l'espèce i
ν	$(-)$	Coefficient stœchiométrique
ρ_{dry}	(g/m^3)	Masse volumique de la membrane sèche
σ	(K^{-1})	Coefficient de Soret
σ_{H^+}	(S/m)	Conductivité protonique de la membrane
τ	$(-)$	Tortuosité
ξ	$(-)$	Coefficient de transport électro-osmotique
ξ_0	$(-)$	Paramètre de transport électro-osmotique
ρ	(g/m^3)	Masse volumique
ρC_p	$(J/m^3/K)$	Chaleur massique spécifique

Notations associées aux indices et exposants

$_a$	à l'anode
$_c$	à la cathode
$_d$	pour le diffuseur
$_m$	pour la membrane
$_{el}$	pour l'électrode
$_{pore}$	dans les pores de l'électrode
$_{agg}$	dans l'agglomérat
$_s$	pour la phase solide
$_f$	pour la phase fluide
$_{H_2}$	pour l'hydrogène
$_{O_2}$	pour l'oxygène
$_{H_2Oliq}$	pour l'eau liquide
$_{H_2Ovap}$	pour la vapeur d'eau
$_{N_2}$	pour l'azote
$_{H^+}$	pour les protons
$_{e^-}$	pour les électrons
$_{SO_3^-}$	pour les sites actifs (groupements sulfonates)
$_{Air}$	pour l'air

$_{eau}$	pour l'eau de refroidissement
$_{e}$	en entrée de pile
$_{s}$	en sortie de pile
*	à l'équilibre
$_{ox}$	pour l'oxydation
$_{red}$	pour la réduction
$_{tot}$	total
$_{Prod}$	pour la production d'eau
$_{ohm}$	pour l'effet Joule
$_{conc}$	(surtensions) de concentrations
$_{act}$	phénomènes d'activations
$_{reac}$	phénomènes réactionnels
$_{sorp}$	phénomènes de sorption/désorption

Introduction

Face à l'explosion de la consommation énergétique mondiale, les réflexions sur la maîtrise de l'énergie foisonnent, d'autant plus que les principales ressources d'origine fossile diminuent de manière inquiétante. La récente flambée des prix du pétrole ne fait que confirmer ces observations alarmantes. Il est alors important de définir une politique énergétique respectueuse de l'environnement et assurant un équilibre entre les besoins, les ressources et les réserves énergétiques. Il est aussi absolument nécessaire de limiter les dépenses et d'économiser l'énergie.

La pile à combustible, convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, peut être un des éléments de diversification des ressources énergétiques. Elle assure la conversion de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique. L'hydrogène, principal combustible de cette technologie, n'existe pas sous forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de sources énergétiques diverses.

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible a été mis en évidence en 1839 par Sir William Grove, avocat, philosophe et chimiste anglais. La première expérience avec une pile à combustible est illustrée sur la figure (1). Il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Toutefois, les coûts prohibitifs ont rapidement fait tomber cette découverte dans l'oubli jusqu'aux années 1930, où cette technologie connaît un nouvel essor, grâce aux travaux de Francis T. Bacon à l'université de Cambrigdge. En 1959, un premier système de pile alcaline hydrogène/oxygène de 6 kW fut développé. Il démontra l'intérêt de ces convertisseurs d'énergie pour la production d'électricité. Les projets spatiaux américains de la *NASA* (*National Aeronautics and Space Administration*) conduisirent à de nombreuses réalisations pour le programme GEMINI, puis pour les missions APOLLO.

Depuis cette période, les réussites technologiques de ces programmes encouragèrent un grand nombre de recherches, principalement aux Etats-Unis, mais aussi en Europe et au Japon, sur la mise au point de piles utilisant aussi bien l'hydrogène que d'autres combustibles (méthanol, hydrocarbures saturés...) en vue d'applications terrestres (figure (2)). Les impressionnants progrès réalisés sont en partie dus aux travaux de recherches de la com-

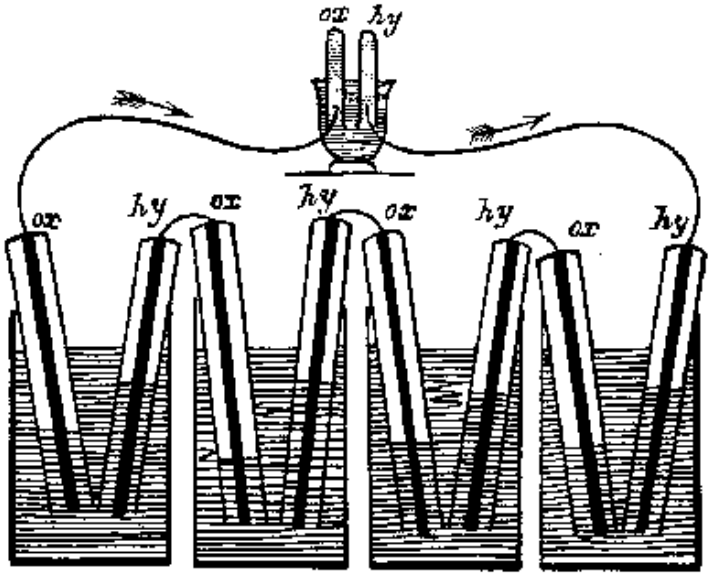


Fig. 1 – Prinicipe de fonctionnement d'une pile à combustible, mis en évidence par Sir William Grove en 1839.

pagnie canadienne *Ballard Power System*, qui conçoit et fabrique divers systèmes de pile à combustible (les *NECAR I-V* et le *NEBUS* pour la traction automobile, des générateurs portables de puissance de $1.2kW$ (*AirGen*) jusqu'à des applications stationnaires de 250 kW).

Les nombreux avantages de cette technologie (rendement théorique élevé, compacité, absence de pollution directe...) pour de larges gammes de puissances d'utilisation laissent augurer une prochaine mise sur le marché à large échelle. Cependant, de nombreux aspects scientifiques et technologiques doivent être optimisés pour une production délocalisée d'énergie. L'objet de ce travail concerne un de ces aspects : la compréhension et la description des phénomènes de transfert dans le cœur de pile. Ces phénomènes doivent en effet être maîtrisés pour permettre l'analyse des performances électriques d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Le modèle présenté dans ce rapport a pour objectif de décrire le comportement électrique d'une pile PEMFC selon les conditions fluidiques et thermiques de fonctionnement envisagées.

Le premier chapitre est une présentation générale des systèmes de piles à combustibles et de leurs applications. La pile PEMFC, étant l'objet de cette étude, une description détaillée de chaque élément constituant une cellule permet de préciser la composition d'un cœur de pile. Ce chapitre se termine sur les différentes thématiques de recherche qui doivent permettre de proposer des améliorations au système. L'étude des phénomènes de transferts dans le cœur de pile proposée dans ce travail est finalement introduit.

Le chapitre II propose la description des phénomènes de transport des gaz réactifs et



Fig. 2 – Protoype proposé en 1970 par Kordesch-Austin.

de l'eau dans une cellule. Les deux principales descriptions du transport de l'eau dans la membrane de la littérature sont présentées puis comparées. Le modèle sélectionné pour la suite de notre étude est alors détaillé et quelques résultats de simulation sont présentés dans le but d'illustrer l'influence de l'humidification des gaz en entrée de pile et de la densité de courant sur la répartition de l'eau dans le cœur de pile. Ce chapitre constitue la base des modélisations suivantes des transferts de charge et de chaleur dans la cellule.

Une modélisation des transferts de charge dans la cellule est présentée dans le chapitre suivant III. Dans un premier temps, des considérations thermodynamiques permettent de définir la tension à vide d'une cellule PEMFC. Ce chapitre continue sur l'étude de la tension d'une cellule en fonctionnement. Une modélisation des phénomènes de transfert de charges dans l'épaisseur de l'électrode permet d'estimer les surtensions aux électrodes. Il est alors possible de caractériser le comportement électrique d'une cellule selon les conditions de fonctionnement envisagées. Des courbes de polarisation issues de nos simulations sont présentées puis analysées. Enfin, il est possible de caractériser les puissances thermiques générées dans le cœur de pile.

Il est alors possible de mettre en place une modélisation des transferts de chaleur dans la cellule dans le chapitre IV. Un premier modèle unidimensionnel a permis de valider l'approche envisagée et a débouché sur la mise en place d'une modélisation bidimensionnelle dans une tranche de cellule afin de mieux décrire les échanges de chaleur au niveau de la plaque bipolaire. Les simulations permettent d'engager une discussion sur la distribution et la quantification des sources de chaleur dans le cœur de pile en fonction des conditions d'alimentation. Ce chapitre se conclut sur un examen des conditions de condensation de la vapeur d'eau dans les diffuseurs.

Les conductivités thermiques des matériaux sont des paramètres fondamentaux pour l'étude des transferts thermiques. Celle des feutres de carbone utilisés en tant que diffuseurs

est encore source de discussions. Ce matériau poreux, constitué de fibres de carbone, présente une forte anisotropie pour le transfert de la chaleur. Les valeurs proposées dans la littérature peuvent être largement différentes, ce qui nous a poussé à réaliser des mesures de la conductivité dans le sens de l'épaisseur. La méthode utilisée et les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre V.

Enfin, le chapitre VI est consacré à la description du transport de matière dans les canaux d'alimentation des plaques bipolaires. Les variations de concentrations dans les canaux observées dans la littérature sont responsables d'une répartition non homogène des réactifs, et par conséquent des densités de courant sur la surface de la cellule. Les phénomènes de transport dans les canaux méritent alors d'être inclus dans notre modélisation. Dans ce chapitre, une approche du transport de matière dans les canaux est proposée. Une comparaison des résultats de simulations entre les modèles monodimensionnels présentés auparavant et cette approche bidimensionnelle permet de mettre en évidence la forte influence du transport dans les canaux d'alimentation.

I

La pile PEMFC : Présentation et applications

Sommaire

I.1 Les piles à combustible ... 6
I.1.1 La filière hydrogène 7
I.1.2 Les différentes types de piles à combustible 8
I.1.3 Applications 9
I.2 et la PEMFC 11
I.2.1 Principe de fonctionnement 11
I.2.2 Réalisations 12
I.3 Description détaillée des éléments du cœur de pile 15
I.3.1 Membrane 15
I.3.2 Electrodes 17
I.3.3 Diffuseurs 18
I.3.4 Plaques bipolaires 19
I.3.5 Systèmes & sous-systèmes 20
I.3.6 Auxiliaires 20
I.3.7 Assemblage modélisé 21
I.4 Problématiques scientifiques 21
I.4.1 Aspect système 21
I.4.2 Aspect matériaux 22
I.4.3 Etude phénoménologique du cœur de pile 22
I.4.4 Travaux de thèse 23
I.5 Conclusion 24

Depuis sa découverte en 1839 par Sir William Grove, la pile à combustible n'a pu être pleinement développée à échelle industrielle du fait des coûts de production élevés. Cependant, les récents progrès sur cette technologie associés à l'épuisement des ressources énergétiques fossiles peuvent favoriser sa mise sur le marché. On peut dénombrer plus de six principaux types de pile, ce qui montre bien l'intérêt croissant pour ce type d'applications. De plus, les larges gammes de puissances visées permettent d'envisager son utilisation pour des applications variées, allant de la production centralisée d'énergie électrique à l'alimentation de systèmes portatifs (téléphone, agenda électronique, ordinateur...). Enfin, ces dispositifs présentent un rendement théorique élevé qui, bien qu'il ne soit pas encore atteint, laissse espérer une forte progression des performances électriques par rapport aux machines thermodynamiques, limitées par le rendement de Carnot.

Dans un premier temps, une discussion est engagée sur les différents facteurs laissant augurer une commercialisation prochaine de cette technologie. Face aux problèmes de stockage de l'énergie et à la disparition de certains carburants, notamment les carburants fossiles, l'hydrogène apparaît comme le vecteur énergétique du futur. Une présentation générale des différents types de piles à combustible est alors donnée et les avantages respectifs de ces technologies sont discutés en fonction de l'application visée.

Le fonctionnement des piles à électrolyte membrane échangeuse de protons PEMFC, sujet du présent rapport, est ensuite décrit. Quelques exemples de réalisations sont donnés par la suite pour démontrer l'intérêt de ce type de pile dans de nombreux domaines d'applications.

Cette approche est complétée par une approche plus détaillée de chaque élément constituant un assemblage de pile. Leurs caractéristiques et leurs rôles dans la pile sont alors exposés. Cette partie se termine par la description de l'assemblage étudié dans ce travail.

Enfin, il est possible de dégager les principales problématiques scientifiques qui font l'objet de recherches intenses. Les thématiques soulevées permettent de situer la contribution de cette thèse dans un contexte scientifique pluridisciplinaire.

I.1 Les piles à combustible ...

Avant de présenter les différents types de piles à combustibles et leurs applications potentielles, l'intérêt de cette technologie pour la diversification des ressources énergétiques est présenté.

I.1.1 La filière hydrogène

La maîtrise de la consommation énergétique fait partie des principales préoccupations actuelles des pays industrialisés. Ces réflexions sont sous-jacentes à une politique énergétique respectueuse de l'environnement. La forte consommation énergétique mondiale nécessite la mise en place d'une stratégie de limite des dépenses et d'économie de l'énergie.

Malgré les efforts de recherche, les problèmes du stockage et du transport de l'électricité restent à l'origine de pertes énergétiques non négligeables. Les performances actuelles des accumulateurs restent encore médiocres et les pertes résistives dans les fils électriques sont toujours objets de travaux de recherche.

L'hydrogène peut en effet constituer une solution envisageable [Tam05]. Les différentes techniques de stockage de l'hydrogène (hydrogène comprimé ou liquide, nanotubes, charbons actifs, hydrures...) couplé à une pile à combustible permettent le stockage de l'énergie (contenu dans l'hydrogène) et la production délocalisée d'énergie électrique. Ces technologies sont donc en compétition avec les batteries pour les applications embarquées (automobile et portable).

Toutefois, l'hydrogène n'existant pas naturellement, il ne constitue pas une source d'énergie et devra être produit à partir d'autres sources énergétiques, telles que le nucléaire ou le solaire. Sa production pourrait être rentable par électrolyse, thermoproduction ou bioproduction, même si les rendements restent à améliorer. On parle alors de vecteur énergétique.

L'utilisation de l'énergie dans les transports est également confrontée à deux problèmes majeurs : la disparition des carburants actuels et la nécessité de limiter la pollution. La production d'essence artificielle à partir du charbon est actuellemnt possible mais peu souhaitable du fait de sa forte contribution à l'effet de serre. Là aussi, l'hydrogène peut constituer une solution.

Selon Alain Le-Douaron, chef du département Systèmes Energétiques de Renault [LD05], l'industrie automobile ne basculera pas brutalement vers le combustible hydrogène. Les problèmes de distribution, d'implantation, de sécurité et de formation du personnel devront être résolus de concert avec les évolutions techniques du véhicule dans ce domaine. La mise en place de la filière hydrogène requiert de nombreuses évolutions. Pour Renault, l'évolution passera probablement à titre transitoire par le reformage embarqué, permettant la production de l'hydrogène sur le lieu de sa consommation.

Les coûts encore élevés de production des piles à combustibles, notamment pour les applications transport, nécessitent la mise en place d'une politique d'aide à l'insertion sur le marché par le biais d'aides aux premiers utilisateurs. Ceci permettrait la vente de quelques véhicules (même à prix élevés) afin de débuter une production en série qui impliquerait sans doute une baisse considérable des prix.

Il faut toutefois noter que le développement des piles à combustibles n'est pas directement dépendant de la mise en place d'une économie de l'hydrogène. Le carburant utilisé en pile, généralement de l'hydrogène, peut être directement produit sur place par réformage à partir de gaz naturel ou d'hydrocarbures saturés par exemple. A l'opposé, *BMW* propose des moteurs

à combustion interne alimentés en hydrogène.

I.1.2 Les différentes types de piles à combustible

Les piles à combustible présentent de nombreux avantages pour aider à la diversification des ressources énergétiques. Les recherches ont mené au développement de six différentes technologies de piles à combustible classées selon le type d'électrolyte utilisé [SNCH$^+$] :

- ***SOFC*** (Solid Oxid Fuel Cell),
- ***MCFC*** (Molten Carbonate Fuel Cell),
- ***AFC*** (Alkaline Fuel Cell),
- ***DMFC*** (Direct Methanol Fuel Cell),
- ***PAFC*** (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- ***PEMFC*** (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice $LiAlO_2$	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime (?)	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime (?)

Fig. I.1 – Présentation des différentes filières de piles à combustibles.

Le tableau (I.1) rassemble les principales caractéristiques de chaque assemblage (nature de l'électrolyte, réactifs consommés, température de fonctionnement...). Les différents électrolytes utilisés nécéssitent des architectures et des températures de fonctionnement variées. Les mêmes réactifs sont utilisés pour ces différentes applications : de l'hydrogène (pur ou réformé) et de l'air (ou de l'oxygène pur pour les AFC), à l'exception des piles DMFC qui permettent la combustion directe du méthanol et des SOFC et MCFC capables d'oxyder également l'oxyde de carbone CO.

Les températures de fonctionnement ($\geq 600\ ^oC$) des piles dites « hautes températures » (SOFC, MCFC) demandent des installations importantes pour assurer la montée en température. Ces piles sont alors plus adaptées à la production centralisée d'énergie avec cogénération. En revanche, les piles « basses températures » peuvent être envisagées pour des applications portables et automobiles, comme nous l'expliquons dans la section suivante (I.1.3).

Enfin, dans l'état actuel de développement, les filières PEMFC et SOFC présentent l'avantage d'un électrolyte solide et restent les principales architectures envisagées respectivement pour les applications portables et comme source auxiliaire de puissance en stationnaire.

I.1.3 Applications

Les espoirs de commercialisation rapide des piles à combustibles sont fondés sur les différents avantages présentés par cette technologie pour la production délocalisée d'électricité [Cor03].

L'ensemble des piles à combustibles présentent des rendements électriques élevés : de 40% à 70%. Cependant, la prise en compte du système dans son intégralité (avec les humidificateurs, compresseurs et autres auxiliaires de fonctionnement décrits dans la section (I.3.6)) peut parfois réduire considérablement le rendement électrique global.

Le principe d'assemblage des piles permet une construction modulaire. Pour obtenir des puissances électriques plus importantes, deux voies sont exploitables :

- augmenter la surface de la cellule pour intensifier les échanges électroniques et donc augmenter l'intensité délivrée par chaque cellule,
- ou connecter plusieurs cellules en série afin d'accroître la tension totale délivrée par l'empilement.

Ces techniques d'assemblage, particulièrement adaptées aux PEMFC, simples de principe, offrent une large gamme d'utilisation : de $1W$ pour les petites applications jusqu'à plusieurs centaines de kW, pour les applications importantes. Nous avons regroupé les domaines d'application en trois classes : applications stationnaires, automobiles et portables.

Applications stationnaires

Parmi les applications stationnaires, il faut distinguer la production centralisée d'électricité pour l'industrie et la production décentralisée, avec en particulier les applications stationnaires de faibles puissances et la cogénération de moyennes puissances pour le résidentiel ou pour des postes de secours.

En ce qui concerne la production centralisée d'électricité, certaines études envisagent de remplacer les centrales thermiques trop polluantes par des systèmes de piles à combustibles. Cependant, les installations actuelles ne dépassent que rarement la puissance de 1 MW. Pour ces applications importantes, la cogénération, qui permet une valorisation de la chaleur produite, est souvent utilisée afin d'améliorer le rendement électrique global de l'installation.

Pour la production décentralisée, les puissances types sont de l'ordre du kW. En plus de l'électricité, la chaleur produite par les piles à combustibles peut être utilisée pour la production d'eau chaude, le chauffage ou la réfrigération... Ainsi, ces dispositifs sont particulièrement adaptés aux applications domestiques et industrielles légères. De plus, la production délocalisée permet d'envisager ces applications pour des lieux isolés où l'acheminement de l'électricité peut être difficile et très coûteux. Enfin, les systèmes de secours ou de sécurité requérant une

grande fiabilité peuvent être alimentés par une pile à combustible indépendamment du réseau électrique.

Après les premiers essais réalisés avec des pile à acide phosphorique (PAFC) dans les années 1990, le marché s'est orienté vers les piles MCFC, SOFC et PEMFC. Les piles hautes températures, c'est-à-dire les MCFC et SOFC, sont plus particulièrement adaptées aux applications de moyennes ou fortes puissances. Leur température de fonctionnement élevée (supérieure à 600 ^oC) permet une conversion de la chaleur produite en électricité à l'aide d'une turbine à vapeur ou à gaz. On peut les opposer aux PEMFC dont les faibles températures de fonctionnement rendent difficile la valorisation de cette énergie. Ce type de pile ne présente qu'un intérêt réduit pour les applications en cogénération (électricité et chaleur) mais peut assurer l'alimentation en électricité de postes de secours et de sécurité.

Application automobile

Pour la traction automobile, seules les PEMFC sont pressenties. Leur température de fonctionnement relativement faible (proche de 80 ^oC) permet d'assurer une plus grande souplesse de fonctionnement. La montée en température de la pile est plus facile et plus rapide pour les piles « basses températures » que pour les piles « hautes températures » nécessitant un système de préchauffe important. Un démarrage rapide « à froid » est alors envisageable.

Au niveau environnemental, les nuisances sonores sont faibles car les applications envisagées ne possédent pas de pièces mobiles. Seuls les différents auxiliaires du système peuvent être source de bruit. Il faut également noter que les produits de réaction des piles sont non polluants et par conséquent les émissions de gaz nocifs de la pile seule sont nuls. Cependant, il faut également considérer la fabrication de combustible. L'utilisation d'un reformeur produit des émissions de CO_2, de particules et de NO_x non nulles mais souvent inférieures à celles des véhicules à moteur thermique. Remarquons toutefois que les émissions de gaz polluants varient fortement avec le procédé de production de l'hydrogène.

Les piles à combustibles peuvent être utilisées en complément d'une motorisation quelconque pour l'alimentation en électricité des appareils de bords (climatisation, appareils électroniques, confort...) en tant qu'APU (Auxiliary Power Unit). Pour ces applications embarquées, les PEMFC sont en concurrence avec les piles SOFC et AFC.

Application portable

Le marché des appareils électroniques portatifs (téléphones, ordinateurs, camescopes, agendas électroniques...) en constante croissance peut également être conquis par les piles à combustibles. Ces appareils, d'une gamme de puissance comprise entre 0.1 et 10 W, souffrent actuellement de leur faible autonomie. En revanche, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol).

La grande modularité des piles permet de créer des piles de petites puissances ne comportant que quelques cellules de faibles surfaces. Toutefois, la miniaturisation du système pour obtenir des puissances inférieures au W semble avoir ses limites. La création de micro piles passe par la miniaturisation de l'ensemble des composants [RML$^+$02, MM02] (pile, pompe,

convertisseur de courant... (section I.3.6).

I.2 et la PEMFC

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux piles de type PEMFC. Ce type de pile est actuellement très étudié car les applications sont multiples autant dans le domaine stationnaire que dans le domaine automobile et portable. Toutefois, certains problèmes scientifiques tels que la gestion de l'eau et de la chaleur dans le cœur de pile restent à surmonter. Les différents atouts de ces dispositifs et leur robustesse restent encore à être démontrés pour convaincre les principaux acteurs de l'intérêt du développement d'une économie de l'hydrogène (production, distribution, stockage...) [DLL$^+$03].

I.2.1 Principe de fonctionnement

Les piles PEMFC fonctionnent selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène est utilisé comme carburant et l'oxygène (ou l'air) sert de comburant. Le principe de fonctionnement des piles consiste à récupérer l'énergie de combustion de l'hydrogène pour la convertir en énergie électrique. La réaction globale se produisant dans la pile peut s'écrire [LD] :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad + \Delta H^{reac} \tag{I.1}$$

Afin de récupérer l'énergie dégagée par la réaction, il est nécessaire de dissocier la réaction totale en deux demi-réactions, séparées spatialement par un électrolyte. L'électrolyte d'une pile PEMFC est une membrane polymère imperméable aux gaz, isolant les réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode. Cet électrolyte permet le passage de protons sans être conducteur électronique, donc sans passage d'électrons. Les groupements acides présents dans sa structure, généralement SO_3H ou $COOH$, assurent le transfert des protons entre l'anode et la cathode.

Les électrodes (anode et cathode) sont les lieux de demi-réactions électrochimiques suivantes :

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

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \tag{I.3}$$

Ces demi-réactions sont catalysées, à l'aide de platine en général, pour augmenter les cinétiques de réactions, relativement lentes aux faibles températures de fonctionnement de la pile. A l'anode, l'hydrogène se dissocie en protons et électrons. Les protons traversent alors l'électrolyte pour se recombiner à la cathode avec les molécules d'oxygène, et ainsi former de l'eau. Les électrons circulent dans un circuit externe pour boucler le circuit électrique. Un schéma de fonctionnement est donné sur la figure (I.2).

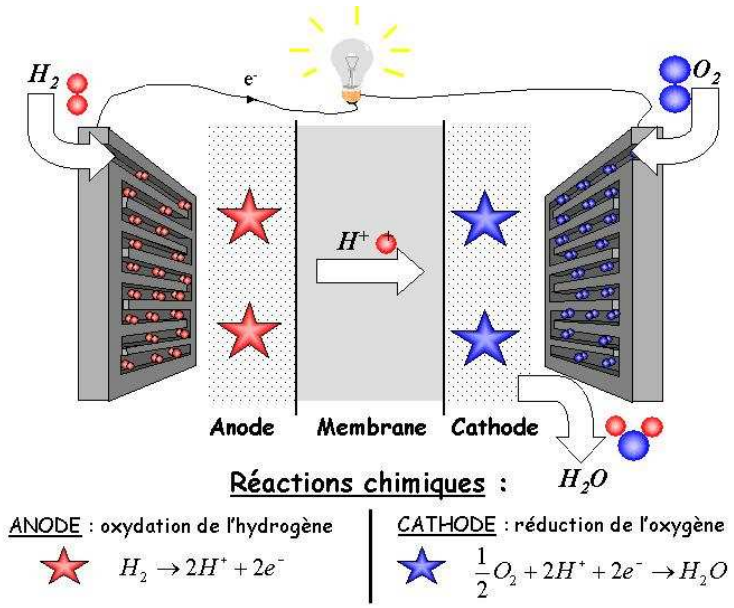


Fig. I.2 – Principe de fonctionnement d'une pile PEMFC.

Pour compléter l'Assemblage Membrane Electrodes (AME), des diffuseurs poreux sont accolés de chaque côté afin d'assurer une répartition uniforme des réactifs sur toute la surface des électrodes. Les plaques bipolaires permettent également l'alimentation en gaz du système et son refroidissement. Elles assurent également le contact électrique entre plusieurs cellules connectées en série, afin de disposer d'une puissance plus importante. Une description détaillée des éléments constituant un assemblage typique de cellules de pile PEMFC est donnée dans la section (I.3).

I.2.2 Réalisations

Bien que les piles à combustibles ne soient pas encore vraiment compétitives, l'espoir de leur commercialisation a poussé les constructeurs à proposer rapidement sur le marché différents démonstrateurs. Quelques exemples sont recensés dans cette section.

Automobile

Les piles peuvent être envisagées en tant que système principal de fourniture d'énergie pour la traction via un moteur électrique, ou comme APU (Auxiliary Power Unit) fournissant l'électricité nécessaire au fonctionnement des organes secondaires (système de contrôle, air conditionné...) [Mos].

Pour la traction automobile, les PEMFC sont les premières candidates et il existe déjà de nombreux prototypes. La société *DaimlerChrysler*, qui travaille en collaboration avec *Ballard*, est une des plus avancées dans ce domaine. En 1994, elle lance la construction de son premier véhicule à pile à combustible *NECAR* (*New Electric CAR*). Celui-ci est suivi de 4 autres prototypes *NECAR II*, *III*, *IV* et *V*. Les protoypes *NECAR II* et *V* fonctionnent au

méthanol converti en hydrogène par vaporéformage, tandis que les autres utilisent de l'hydrogène (gazeux ou liquide). Parallèlement, elle développe des bus, et propose en 1997 le *NEBUS* (*New Electric BUS*) fonctionnant à l'hydrogène. Ces bus sont peu à peu introduits partout dans le monde pour des tests en ville.

DaimlerChrysler n'est plus le seul constructeur automobile à s'intéresser aux piles pour les applications transport. Les constructeurs automobiles du monde entier se sont engagés dans cette voie :

- En France, *Renault* (allié à *Nissan*) et *PSA* ont respectivement présenté *FEVER* en 1996 et *HydroGen* en 2001.
- *General Motors*, au travers de sa marque allemande *Opel*, a construit plusieurs démonstrateurs à pile à combustible dont le plus récent est *HydroGen3* (2001).
- Au Japon, *Toyota* a lancé en 2001 les prototypes *FCHV-3*, *4* et *5* et *Honda* propose le *FCX-V3* la même année.
- Aux Etats-Unis, *Ford*, fort de son partenariat avec *Ballard*, a également construit plusieurs protypes, dont le dernier est la *Ford Focus FCV* en 2000.

Tous ces démonstrateurs fonctionnent à l'hydrogène ou au méthanol, mais l'utilisation d'autres combustibles avec reformage est toujours d'actualité.

La phase de transition nécessaire au passage du moteur thermique traditionnel à la pile à combustible dans l'automobile peut être assurée par les véhicules hybrides. Le principe de cette motorisation est de combiner les caractéristiques du moteurs thermique à essence et du moteur électrique alimenté par des batteries. Cette technologie permet de réduire la pollution (par rapport au moteur thermique) et d'augmenter l'autonomie du véhicule (par rapport au moteur électrique).

Les constructeurs japonais *Toyota* et *Honda*, conscients de l'enjeu, ont respectivement lancé sur le marché la *Prius* et l'*Insight* qui connaissent déjà un certain succès.

Stationnaire

Du côté des applications stationnaires, viennent d'abord les applications domestiques avec des puissances de l'ordre de 1 à 5 kW. En france, le projet *EPACOP* de *GDF* a permis l'installation de cinq piles PEMFC (2 à Dunkerque, Nancy, Sophia-Antipolis et Limoges) pour la caractérisation de leur performances dans des conditions réelles de fonctionnement. Ces piles utilisées en stationnaire comme source d'énergie sont alimentées en gaz de ville qui est réformé en hydrogène avant sa consommation dans la pile. La puissance électrique nette produite est de 4 kW (pouvant supporter des pics de 10 kW pendant 15 minutes) pour une puissance thermique de 5.6 kW.

Des installations plus importantes, en cogénération, peuvent atteindre des puissances allant jusqu'à 1 MW. Toutefois, les applications de cette taille en test (250 kW à Berlin) ne permettent pas d'avoir un recul suffisant.

Application portable

Enfin, il ne faut pas négliger les applications pour des appareils électroniques portatifs (téléphone, ordinateur portable...). Si de nombreux constructeurs s'intéressent de près à

l'émergence de ce marché, ils se montrent discrets sur les performances atteintes par leurs prototypes. Néanmoins, les prototypes présentés démontrent la faisabilité de telles applications.

Au Japon, *Toshiba* a développé la première pile directement liée à un ordinateur portable. Cette pile, alimentée en méthanol, présente une puissance de 12 W (20 W maximum). On obtient alors une autonomie de 5 heures avec une recharge.

Ballard a aussi développé un système pile pour ordinateur portable. De plus, grâce à sa collaboration avec l'entreprise *Coleman Powermate*, un système pour recharger les ordinateurs portables a pu être proposé : l'*Airgen*. L'hydrogène est stocké dans un résevoir d'hydrure métallique suffisant pour fournir une énergie de 1 kWh nécessaire à l'alimentation d'un ordinateur pendant 20 heures.

Coûts

Le principal frein à la commercialisation des piles est le coût de fabrication. Les différents éléments d'un tel système requièrent des matériaux dont la fabrication est complexe. Trois éléments en particulier sont responsables du coût important :

- ***La membrane*** est un polymère aux caractéristiques complexes : bon conducteur protonique, isolant électronique, non perméable aux gaz et ayant une bonne tenue mécanique. Ces différents critères expliquent le prix élevé d'un tel composant qui n'est commercialisé que par quelques rares sociétés (Dupont de Nemours, Dow Chemical, Asashi Chemical et, plus récemment, Gore). Le coût actuel d'une membrane est compris entre 300 et 500 euros par mètre carré. Pour être viable économiquement, il faudrait diminuer ce coût d'un facteur 10.
- ***Le catalyseur*** couramment employé au niveau des électrodes est le platine (Pt). Bien que de nombreux progrès aient été réalisés dans ce domaine (réduction d'un rapport 20 de la quantité utilisée), l'utilisation de cet élément chimique reste très coûteux. Actuellement la teneur en platine dans les électrodes reste de l'ordre de 0.2 mg/cm^2. Des recherches sur de nouveaux catalyseurs pouvant remplacer le platine sont également en cours (section I.4).
- ***Les plaques bipolaires*** assurant l'alimentation en gaz et le refroidissement de la pile sont généralement réalisées à partir de plaques de graphite. Elles doivent présenter une bonne conductivité électronique et une bonne résistance aux corrosions, acide de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Leur perméabilité aux gaz (notamment à l'hydrogène) doit être faible pour limiter les fuites de gaz et leur poids et encombrement doivent être limités. De plus, le réseau de micro-canaux gravé dans la plaque qui permet l'alimentation en gaz doit être réalisé avec soin. De cette fabrication délicate résultent des prix élevés.

Actuellement le prix du kW pour une pile à combustible est compris entre 3000 et 6000 dollars [Vou02]. Pour être concurrentiel, ce coût devrait être inférieur à 1000 dollars par kilowatt.

Une description plus détaillée de chaque élément constituant une pile PEMFC est donnée dans la section suivante.

I.3 Description détaillée des éléments du cœur de pile

Bien que le principe de fonctionnement des PEMFC soit relativement simple, les différents éléments utilisés pour former une cellule sont très spécifiques. Chaque élément a un rôle précis et doit satisfaire à de nombreuses exigences (mécanique, chimique, électrique...).

Un assemblage typique d'une cellule élementaire est donné sur la figure (I.3). On retrouve au centre l'électrolyte, ou membrane, sur lequel sont déposées les électrodes anodiques et cathodiques. Les diffuseurs assurent une répartition uniforme des réactifs aux électrodes. Enfin, à l'extérieur de l'empilement, les plaques bipolaires assurent la tenue mécanique de l'ensemble et le contact électrique avec les cellules adjacentes.

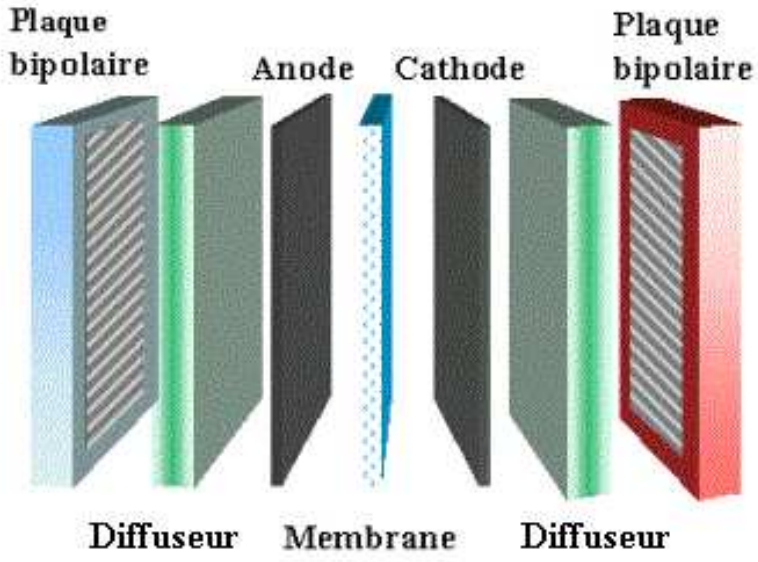


Fig. I.3 – Vue éclatée de l'assemblage type de pile PEMFC.

Dans cette section, le rôle et les caractéristiques des matériaux mis en jeu sont discutés élement par élément.

I.3.1 Membrane

L'électrolyte, ou membrane, constitue un des éléments principaux de la pile PEMFC. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle assure notamment la séparation des deux compartimements anodique et cathodique.

Après de nombreux essais infructueux, les recherches se sont rapidement orientées vers des membranes polymères à structure perfluorée pour assurer une bonne stabilité chimique en milieu oxydo-réducteur. Cette couche joue également le rôle de support mécanique des

électrodes sur chacune de ses faces.

La structure de la membrane Nafion, principal type de membrane commercialisé par *Dupont de Nemours*, est donnée sur la figure (I.4). Cet électrolyte est un polymère présentant des groupements acides sulfonates SO_3^- [Ker01] qui permettent le transfert des protons de l'anode à la cathode. La quantité de groupements ioniques dans les membranes est généralement traduite en terme de poids équivalent (EW) de polymère. Le paramètre EW est défini comme le poids de la membrane par mole de sites actifs. Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique (IEC), représentant la quantité de groupements ioniques introduite par gramme de polymère. Les membranes sulfonnées doivent présenter un poids équivalent compris entre 1100 et 1350 g/mol, soit entre 0.714 10^{-3} et 0.909 10^{-3} mol/g, pour les applications envisagées [YY85].

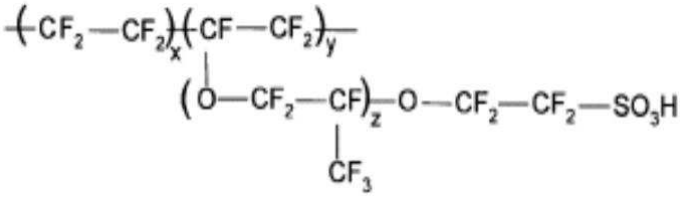


Fig. I.4 – Structure de la membrane Nafion.

Les ions négatifs (SO_3^-) sont liés à la structure même de la membrane, contrairement aux ions hydrogènes qui vont transporter la charge positive de l'anode à la cathode. Ce mouvement, associé au transfert des électrons dans le circuit extérieur, est à l'origine du courant produit. Il faut noter que la conductivité protonique de la membrane est fortement dépendante de la température de fonctionnement, de la répartition et de la concentration en groupes acides et de son état d'hydratation. Ce dernier point joue un rôle crucial car la traversée des protons est facilitée par leur solvation dans l'eau. Une bonne humidification de la membrane est alors nécessaire pour augmenter sa conductivité protonique et par conséquent diminuer les pertes ohmiques du système. Le Nafion a l'avantage d'emprisonner des molécules d'eau grâce aux régions hydrophiles (groupements sulfonates) présentes dans un matériau hydrophobe (squelette carboné de la molécule) et dispose d'une bonne conductivité ionique.

Afin de limiter les pertes de rendement, les membranes doivent être imperméables aux gaz (notamment à l'hydrogène, de petite taille moléculaire) et isolants électroniques. En effet, si les gaz peuvent migrer par perméation d'un compartiment à l'autre, les deux demi-réactions (I.2) et (I.3) sont localisées au même endroit. Les électrons ne sont alors plus obligés de circuler dans le circuit externe pour se recombiner à l'autre électrode. De même, tout électron pouvant traverser directement la membrane se traduit également par une consommation de réactifs sans production de courant (toute l'énergie est dégradée en chaleur). Ces phénomènes engendrent une consommation de réactifs sans production d'énergie électrique qui réduit le rendement électrique global.

Les températures de fonctionnement des membranes polymères sont limitées à 90 ^oC pour des raisons d'hydratation et de tenue mécanique. En effet, à des températures supérieures, l'eau n'est plus retenue dans la membrane et le transfert des protons devient fortement limitant. L'assèchement total de la membrane se traduit par l'apparition de fissures qui la rendent perméable aux gaz. Ce court-circuit est également responsable d'un échauffement local important qui la dénature encore plus. Les membranes percées doivent alors être changées.

Il serait pourtant intéressant de pouvoir augmenter la température de fonctionnement de la membrane pour améliorer l'activité des catalyseurs aux électrodes et réduire le risque d'empoisonnement de l'anode au monoxyde de carbone [KPK$^+$01]. Cette augmentation de température permettrait aussi de diminuer les difficultés liées à la condensation de la vapeur d'eau dans les plaques bipolaires et les diffuseurs et à l'évacuation de l'énergie thermique. C'est pourquoi des recheches intensives sont menées sur de nouveaux matériaux polymères pouvant remplacer le Nafion, tels que les polyéther-éther-cétones (PEEKs) [LWL$^+$05].

Les épaisseurs des membranes actuelles sont comprises entre 50 et 200 μm et les surfaces utilisées sont fonction de la puissance désirée.

D'autres matériaux alternatifs pour l'électrolyte, tels que les membranes *Dow* ou *Gore*, sont disponibles mais ces polymères, plus récents, ne sont encore que peu utilisés.

I.3.2 Electrodes

Les électrodes anodique et cathodique sont les lieux des réactions électrochimiques.

A l'anode, l'hydrogène est oxydé à l'aide du catalyseur (généralement du platine). La molécule d'hydrogène se scinde en protons et électrons :

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

A la cathode, les protons se recombinent avec les molécules d'oxygène pour former de l'eau. La réduction de l'oxygène se traduit par l'équation :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \tag{I.5}$$

Les mécanismes réactionnels, à l'anode [CT02] et à la cathode [ABD01] sont en réalité composés d'étapes intermédiaires faisant intervenir le platine, catalyseur de la réaction et les espèces adsorbées.

La complexité du mécanisme réactionnel à la cathode se traduit par des surtensions cathodiques nettement plus importantes que les surtensions anodiques.

Les électrodes doivent pouvoir assurer le transfert des protons depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites de réduction de l'oxygène via la membrane. De même, les électrons produits à l'anode doivent pouvoir être évacués puis redistribués à

la cathode par le circuit extérieur. Ainsi, les électrodes doivent assurer une bonne conductivité ionique et électronique. Pour cela, elles sont constituées d'un mélange intime de carbone (conducteur électronique), d'électrolyte (conducteur protonique) et de platine (catalyseur). Ces zones de triple contact, comme illustré sur la figure (I.5), sont nécessaires à leur bon fonctionnement.

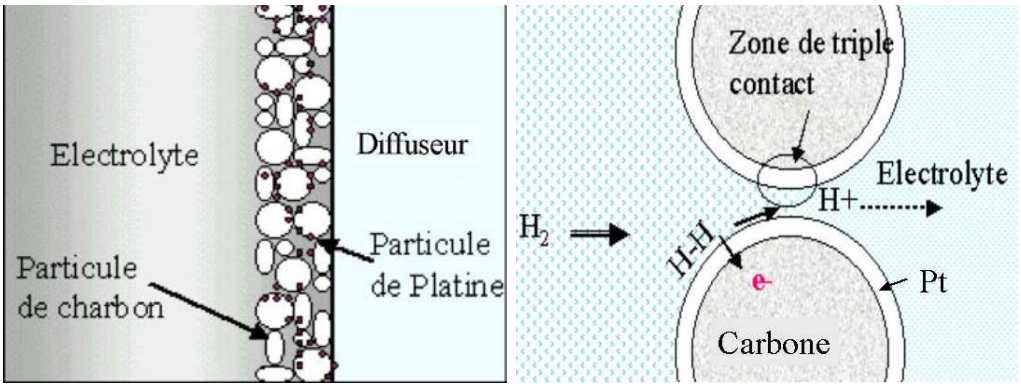


Fig. I.5 – Structure des électrodes (à gauche) et point triple (à droite).

Elles sont réalisées par dépôt d'un mélange de poudre de carbone platinée, de particules de PTFE et d'électrolyte polymère sur un tissu de carbone actif, puis généralement déposées par pressage à chaud sur la membrane. Les conditions de fabrication de ces composants, et par conséquent leur différence de structure [Mid02], déterminent largement leur performances [EAP97]. L'épaisseur des électrodes poreuses ne dépasse pas quelques dizaines de μm.

Avec le temps, on peut assister à une baisse d'activité des particules de catalyseurs qui, bien qu'elles ne soient pas consommées lors de la réaction, s'effritent progressivement et n'assurent plus le contact avec l'électrolyte. De plus, les électrodes sont très sensibles au monoxyde de carbone qui peut être un des produits du reformage de l'hydrogène. Quelques ppm de CO suffisent à empoisonner les sites actifs, avec pour conséquence une chute du potentiel.

Le fonctionnement en oxygène pur ou air enrichi en oxygène permet d'améliorer sensiblement les performances de la pile. La diffusion de l'oxygène dans les diffuseurs et surtout dans les pores de l'électrode est facilitée. Toutefois, ces progrès sont à comparer aux surcoûts et aux difficultés relatifs à la complexification du système.

I.3.3 Diffuseurs

Les couches de diffusion de quelques centaines de μm ont un rôle double : assurer une répartition uniforme des réactifs sur la surface des électrodes et permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit externe. Ces couches doivent donc être conductrices et poreuses. Des feutres de carbone [ZS02] ou des mousses métalliques sont généralement utilisées.

De plus, afin de faciliter l'évacuation de l'eau produite en pile, ces couches sont traitées au Téflon. Ce traitement hydrophobe réduit les risques d'accumulation d'eau liquide qui peut réduire l'accès des gaz aux électrodes.

Une description plus détaillée de la structure de ces couches de diffusion est donnée dans la section (V). Cette partie fournit des éléments de discussion sur les caractéristiques thermiques des diffuseurs, notamment sur leur conductivité thermique.

I.3.4 Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires servent à la distribution des gaz, à la collecte des électrons et à l'évacuation des produits de la réaction (l'eau à la cathode). Elles sont généralement usinées à partir de plaques de graphite haute densité. Ce matériau présente une forte conductivité électronique et une bonne résistance aux corrosions, acide de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Une description technique des plaques bipolaires produites par Nedstack est donnée dans [MKV$^+$03].

Ces plaques sont dites bipolaires car elles assurent simultanément l'alimentation en gaz des deux cellules les encadrant dans le cas d'empilement de cellules (section I.3.5). Ainsi, une plaque apporte l'oxygène du côté cathodique et l'hydrogène du côté anodique de la cellule suivante. Ces plaques permettent alors l'alimentation en parallèle des deux pôles d'une pile.

Les canaux d'alimentation gravés dans la plaque doivent pouvoir assurer une alimentation uniforme en gaz sur toute la surface de la pile et une évacuation efficace de l'eau liquide. A ce jour, plusieurs conceptions de micro-canaux[1] sont testées afin d'obtenir une alimentation optimale [SP04, YRS01]. Des exemples de plaques bipolaires sont donnés en illustration sur les photos (I.6).

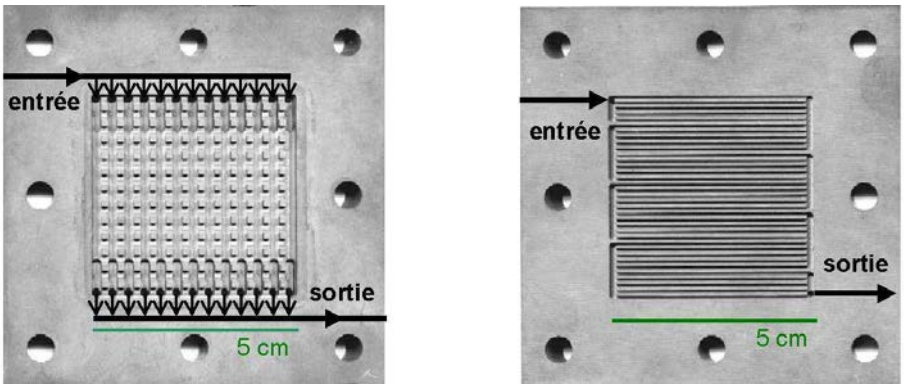


Fig. I.6 – Designs de plaques bipolaires (de type « serpentins » à droite, et de type « plots » à gauche).

Afin d'assurer le refroidissement du cœur de pile, un circuit interne peut être inséré dans

[1] ou plus exactement de mini-canaux (de l'ordre du millimètre).

son épaisseur. La circulation du liquide de refroidissement, en général de l'eau, permet de limiter l'échauffement du cœur de pile qui pourrait engendrer des lésions irréversibles.

L'ensemble de ces circuits internes rend l'épaisseur des plaques importante (supérieure à 1 mm). La compacité et le poids sont encore des facteurs à améliorer pour une réduction de l'encombrement et de l'inertie de la pile. Actuellement, les recherches s'orientent vers des plaques composites pour gagner en densité et compacité. Cependant, les plaques métalliques sont toujours l'objet d'études.

I.3.5 Systèmes & sous-systèmes

Le cœur de pile est communément appelé ***Assemblage Membrane-Electrodes (AME)***. Cet ensemble comprend la membrane, les électrodes anodique et cathodique et les diffuseurs. L'ensemble des phénomènes de transport gouvernant les performances électriques de la pile est conditionné par les caractéristiques de l'AME.

On appelle ***cellule élémentaire*** l'assemblage constitué de l'AME et des plaques bipolaires. Cet ensemble permet de prendre en compte l'alimentation en gaz du cœur de pile et le refroidissement par le circuit interne aux plaques bipolaires.

En réalité, les piles sont formées de plusieurs cellules connectées en série afin d'obtenir des puissances plus élevées. Les empilements de cellules élémentaires formant une pile sont aussi appelés ***stack***. Les stacks peuvent être composés au maximum d'une centaine de cellules. Une augmentation du nombre de cellules engendre des difficultés pour l'alimentation en gaz et la gestion thermique nécessitant des modifications de l'architecture du stack [JC01].

I.3.6 Auxiliaires

Pour son bon fonctionnement, la pile PEMFC nécessite différents systèmes auxiliaires : approvisionnement, refroidissement, contrôle et régulation.

Les circuits de gaz sont ***contrôlés en débit et pression***. Ces systèmes de régulation permettent de maîtriser les conditions d'approvisionnement de la pile. Pour améliorer les performances, il est possible de travailler à des débits en air importants afin d'évacuer l'eau produite et de limiter les effets de la faible pression partielle en oxygène de l'air. Toutefois, l'utilisation de ***compresseurs*** entraîne un coût énergétique important. Du côté anodique, l'intérêt d'augmenter la stochiométrie en hydrogène est limité et nécessite d'intégrer un ***recirculateur d'hydrogène*** pour récupérer l'hydrogène non consommé en sortie et le réinjecter en entrée.

L'***humidification des gaz*** en entrée de pile est nécessaire pour diminuer la résistance protonique de la membrane. Elle est généralement réalisée par le passage des gaz dans des colonnes d'eau portées à la température de saturation désirée.

Paramètre		Membrane	Diffuseurs	Plaque bipolaire (au total)	canaux d'alimentation et de refroidissement
L	(m)	$175\ 10^{-6}$	$230\ 10^{-6}$	$3\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-3}$

TAB. I.1 – Epaisseurs des milieux considérés.

Enfin, on trouve le ***dispositif de stockage (ou de production) de l'hydrogène***. La tolérance aux impuretés dans les gaz combustibles est un paramètre important. Certains poisons tels que le soufre ou le monoxyde de carbone peuvent endommager gravement la pile. Dans le cas de piles prototypes, l'hydrogène utilisé est généralement un gaz très pur. Une alimentaion en hydrogène issu de reformage va nécessiter l'emploi d'***accessoires de purification***.

I.3.7 Assemblage modélisé

Pour notre étude, nous nous intéresserons à un assemblage typique de pile PEMFC. L'électrolyte utilisé est du Nafion 117 et les plaques bipolaires présentent des canaux de forme « serpentins » à section carrée. Les diffuseurs modélisés sont des feutres de carbone fournis par Quintech, comme les électrodes.

La surface de la cellule n'est pas définie car nous travaillons en densité de courant (A/m^2 ou mA/cm^2). Il est alors possible de comparer ces résultats à d'autres (littérature ou expériences) indépendamment de la surface de la cellule considérée.

Les épaisseurs mises en jeu sont données dans le tableau (I.1).

I.4 Problématiques scientifiques

Le développement des piles à combustibles PEMFC nécessite encore des études approndies pour mieux appréhender le fonctionnement du système et améliorer ses performances. Parmi les nombreux travaux de la littérature, on peut dégager quatres principaux axes de recherche [CS01] :

- Optimisation du système dans son intégralité (stack et auxiliaires).
- Développement de nouveaux matériaux pour la pile.
- Etude phénoménologique des phénomènes de transferts dans le cœur de pile.
- Conversion électrique et automatisation du fonctionnement d'une pile.

Quelques éléments faisant l'objet de recherches intensives sont donnés dans la suite.

I.4.1 Aspect système

Une pile PEMFC ne pouvant fonctionner sans auxiliaire, il est nécessaire d'étudier l'impact de ces éléments sur le rendement total du système. L'optimisation du système dans son intégralité (pile et auxiliaires) nécessite alors un couplage des modèles spécifiques à chaque élément utilisé pour l'alimentation et le contrôle de la pile. Nous avons vu que les performances électriques d'une pile PEMFC sont fortement dépendantes des conditions de fonctionnement désirées, et par conséquent, les auxiliaires mis en jeu peuvent présenter des caractéristiques

spécifiques à chaque installation pour limiter les dépenses énergétiques internes au système.

L'objectif d'une telle approche est d'optimiser le rendement électrique total du système. Les pertes dues à la consommation électrique des auxiliaires doivent être évaluées puis minimisées. On peut dégager les trois principaux postes de pertes énergétiques :

- les pertes électriques dues à l'alimentation des auxiliaires de la pile,
- les pertes de puissance dans les convertisseurs électriques en sortie de pile,
- et les pertes de matière dues au conditions de fonctionnement (excès en gaz, purge...).

I.4.2 Aspect matériaux

Les spécificités de chaque élément constituant le cœur de pile ont été mises en évidence dans la section I.3. Bien qu'il existe déjà des matériaux appropriés à la constitution d'une pile, des recherches intensives sont en cours pour améliorer les performances et diminuer le coût de fabrication.

A l'heure actuelle, le Nafion reste le principal matériau utilisé en tant qu'électrolyte dans les piles PEMFC. Toutefois, quelques concurrents sont déjà présents sur le marché, avec notamment les membranes GORE [LRR01], généralement plus fines (épaisseur inférieure à 50 μm pour les membranes GORE contre quelques centaines de μm pour les membranes Nafion). Cette amélioration de la tenue mécanique est due à la nature composite micro-renforcée de ces membranes. D'autre part, des recherches intensives sont menées sur la production de nouveaux matériaux polymères pouvant remplacer le Nafion [GJL$^+$04]. Les polymères de type poly-éther-éther-cétones semblent pouvoir répondre aux exigences mécaniques et électriques requises pour un électrolyte de PEMFC [LWL$^+$05].

Le coût des électrodes est majoritairement conditionné par la quantité de platine utilisée. De gros progrès ont été réalisés faisant passer la teneur de 4 mg/cm^2 à 0.2 mg/cm^2, mais il semblerait que cette teneur ne puisse plus être encore beaucoup diminuée. Des recherches sont menées sur une répartition volumique du catalyseur afin d'augmenter la surface spécifique, puisqu'il a été montré que seulement 20 à 30% de ce métal est vraiment actif [ABOD00]. Des recherches sont également en cours sur des alliages de métaux à base de platine (ruthénium, étain et molybdène pour l'anode [LJ05], et chrome, nickel, fer et ruthénium pour la cathode [XKM02, GHCCSF05]) pour diminuer les quantités de platine et réduire la sensibilité du catalyseur à la pollution du monoxyde de carbone (présent dans l'hydrogène de réformage).

Il faut noter que les plaques bipolaires font également l'objet de récentes recherches dans le but d'améliorer la distribution des gaz et l'évacuation de l'eau produite. Différentes configurations des canaux de distribution des gaz sont testées et comparées [YRS01, SP04]. Ces progrès sont réalisés avec la volonté supplémentaire de réduire le volume et le poids de ces éléments.

I.4.3 Etude phénoménologique du cœur de pile

La caractérisation des phénomènes de transport dans le cœur de pile est primordiale pour proposer des stratégies de gestion de l'eau et de la chaleur adaptées aux besoins de la pile. Une récente revue des différentes modélisations proposées dans la littérature est donnée dans l'article de Biyikoglu [Biy05].

Les performances électriques sont majoritairement conditionnées par la résistance protonique de la membrane. Celle-ci dépend de différents facteurs tels que la température, la concentration en groupements ioniques, le mode de préparation de la membrane et sa teneur en eau [SZG91]. Ce dernier paramètre est d'une importance capitale. Une membrane Nafion parfaitement hydratée offre une conductivité maximale ($\sigma_{H^+} \cong 7S/m$) qui peut être plus de 20 fois inférieure pour une membrane quasi sèche ($\sigma_{H^+} < 0.5S/m$). Un assèchement total de la membrane peut entraîner sa rupture. Ainsi les gaz sont préalablement humidifiés pour maintenir un état d'hydratation convenable. Parallèlement, l'eau produite à la cathode doit être évacuée pour éviter tout risque d'engorgement des électrodes, réduisant alors l'accès des gaz réactifs aux sites catalytiques et se traduisant par une forte chute des performances électriques. Il est alors nécessaire de trouver un compromis entre l'apport et l'évacuation de l'eau dans la pile [LD].

En fonctionnement nominal, une part équivalente à la puissance électrique produite est dissipée en chaleur. Il est alors nécessaire de l'évacuer pour éviter un échauffement trop important et réduire les contraintes thermiques dans les éléments du cœur de pile. Il faut également noter que le transport de l'eau (notamment pour la saturation) est fortement dépendant du champ de température dans la pile. Le fonctionnement à des températures importantes permet de réduire les risques de condensation de la vapeur d'eau dans le système et de faciliter la conversion électrochimique. Toutefois, à ces températures, les risques d'assèchement de la membrane sont importants. L'influence de la température sur les performances électriques de la pile ont été mises en évidence par Wang et col. [WHZL03].

I.4.4 Travaux de thèse

Cette thèse constitue le démarrage d'une nouvelle thématique de recherche au LEMTA. Les compétences cumulées en mécanique, énergétique et thermodynamique du laboratoire permettent une approche des phénomènes de transferts dans le cœur de pile. Ce travail a été effectué en étroite collaboration avec d'autres laboratoires, notamment le GREEN (Groupement de Recherche en Electricité et Electrotechnique de Nancy) pour les aspects électriques et le LSGC (Laboratoire de Sciences du Génie Chimique) pour les phénomènes électrochimiques. Cette première approche exploratoire a vocation à être poursuivie par une étude plus détaillée des mécanismes de transport diphasique dans le cœur de pile.

Ce travail s'articule plus particulièrement autour des phénomènes de transport de masse, de charge et de chaleur dans le cœur de pile. L'objectif est de pouvoir analyser et modéliser les différents mécanismes mis en jeu dans une pile afin de prévoir les conditions de fonctionnement optimales en fonction des puissances désirées. La description des phénomènes de transfert dans le cœur permet notamment de formuler quelques recommandations techniques pour de meilleures performances électriques.

Pour débuter, l'équilibre en eau de la membrane doit être connu afin de pouvoir ensuite estimer les pertes par effet Joule. Nous avons alors tout d'abord mis en place une description des phénomènes de transport de masse dans le cœur de pile à partir de modélisations issues de la littérature (Chapitre II). A partir des concentrations en gaz aux électrodes et en eau dans la membrane, il est possible de décrire finement les phénomènes de transfert de charges afin d'estimer les surtensions en fonctionnement (Chapitre III). Enfin, les précédentes modé-

lisations permettent d'évaluer les sources de chaleur internes à la pile. La quantification et la localisation de ces sources de chaleur rendent possible une représentation des transferts de chaleur dans une cellule (Chapitre IV). Ces approches monodimensionnelles dans l'épaisseur de l'empilement sont finalement couplées à une description du transport des gaz dans les canaux d'alimentation(Chapitre VI). Cette dernière modélisation met en évidence la répartition non uniforme des gaz sur la surface de l'électrode.

I.5 Conclusion

Cette première partie nous a permis de définir le fonctionnement d'un système électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC. Le contexte énergético-économique et les récentes avancées technologiques laissent espérer une mise sur le marché prochaine. De nombreux avantages énergétiques et environnementaux sont attribués à cette technologie, qui prendrait toute sa valeur avec une politique plus avancée sur le développement de la filière hydrogène.

Toutefois, ces avantages sont contrebalancés par les coûts encore conséquents pour débuter la commercialisation. A cela s'ajoutent encore quelques verrous technologiques, qui empêchent la réduction de ces coûts et l'augmentation de la durée de vie des piles. Le platine, trop cher, tend à être remplacé par différents alliages. Les techniques de fabrication des électrolytes solides sont également l'objet de nombreuses recherches. Enfin, une compréhension fine des mécanismes de transfert gouvernant les performances électriques de la pile doit permettre d'optimiser les conditions de fonctionnement de ces systèmes (alimentation et humidification des gaz, gestion thermique du cœur de pile...).

II

Description du transport de masse dans l'AME

Sommaire

II.1 Transport dans les diffuseurs poreux 27
II.1.1 Flux de matière 28
II.1.2 Diffusion des espèces 29
II.2 Transport dans la membrane 30
II.2.1 Caractérisation de l'hydratation de la membrane 31
II.2.2 Modèle de transport de type milieu poreux 34
II.2.3 Modèle phénoménologique 36
II.3 Modèle sélectionné et solutions analytiques 39
II.4 Résultats 42
II.4.1 Evolution des flux d'eau avec l'intensité 42
II.4.2 Transport dans les diffuseurs 45
II.4.3 Humidification de la membrane 46
II.5 Conclusions 47

Une alimentation correcte en gaz et le contrôle de l'hydratation de la membrane nécessitent la mise en place d'une description des transferts de matière dans l'ensemble AME. Dans le chapitre précédent, nous avons notamment abordé la nécessité de proposer une stratégie de gestion de l'eau dans la cellule adaptée aux conditions de fonctionnement. La consommation des réactifs gazeux et la production d'eau à la cathode sont à l'origine de différents modes d'évacuation de l'eau dépendant de l'intensité et de l'humidification des gaz. La répartition en eau dans l'Assemblage Membrane Electrodes (AME) mérite d'être caractérisée pour traduire les différents comportements de la cellule. Ce chapitre constitue l'étape initiale nécessaire pour la description à venir des transferts de charges et de chaleur dans une cellule PEMFC (Chapitres III et IV).

La résistance protonique de la membrane est fortement dépendante de son état d'hydratation car sa conductivité ionique augmente avec sa teneur en eau. Il peut être intéressant pour cela d'humidifier les gaz en entrée de pile. Cependant, par les jeux des différents modes de transport de l'eau, il existe un risque de noyer les électrodes et d'empêcher alors les réactions de se produire.

L'objectif de ce chapitre est donc de mettre en place une description du transport de matière dans l'épaisseur de l'AME. Seul le régime permanent est considéré et les modèles décrits sont monodimensionnels. Le schéma de la figure (II.1) représente l'AME étudiée dans ce chapitre.

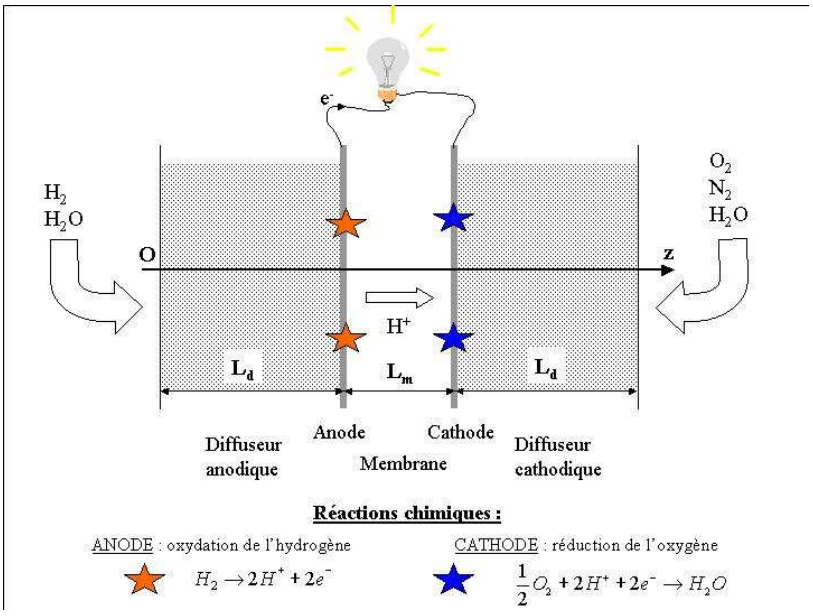


Fig. II.1 – Schéma représentatif de l'AME considérée.

Dans un premier temps, le transport de la phase gazeuse dans les diffuseurs anodique et cathodique est décrit. A l'aide des équations de demi-réactions électrochimiques, il est facile de montrer que les flux de matière sont directement imposés par la densité de courant débitée par la pile. La littérature s'accorde à traduire la diffusion des mélanges gazeux (binaire à l'anode et ternaire à la cathode) par les équations de Stefan-Maxwell. Les deux systèmes d'équations différentielles couplées sont alors présentés pour l'anode et la cathode.

Par la suite, nous nous intéresserons au transport de l'eau dans la membrane. Pour cela, certaines caractéristiques du comportement de la membrane, telles que le gonflement et les isothermes de sorption, sont introduites. Deux des principaux modèles de la littérature sont présentés : le premier modèle, pour lequel la membrane est considérée comme un milieu poreux, permet d'identifier les mécanismes de transport au niveau macroscopique à partir d'une description microscopique des phénomènes de transfert dans les pores ; le second modèle découle d'une approche phénoménologique basée sur des observations expérimentales.

Le modèle choisi pour la suite de notre étude est ensuite présenté ainsi que les valeurs des paramètres utilisés pour les simulations. La résolution analytique des équations du modèle permet de calculer les variations de concentration en gaz dans les diffuseurs et en eau dans la membrane. L'utilisation des isothermes de sorption pour faire le lien entre les deux descriptions aux interfaces diffuseur/membrane est expliquée.

Enfin, nous pouvons présenter quelques résultats sur le transport de l'eau dans la cellule. Différents modes d'évacuation de l'eau peuvent alors être mis en évidence et quelques recommandations peuvent être formulées à propos de l'humidification des gaz. Ces résultats ont pour objectif de mettre en évidence les différents mécanismes du transport de l'eau dans la cellule, mécanismes dont la connaissance est nécessaire pour les modélisations ultérieures des transferts de charges et de chaleur dans la pile.

II.1 Transport dans les diffuseurs poreux

Les diffuseurs poreux ont pour rôle d'assurer une répartition la plus homogène possible des réactifs sur la surface de l'électrode. Dans ces couches poreuses les mécanismes de transport sont purement diffusionnels.

Rappelons que les diffuseurs sont traités à l'aide de Teflon de manière à les rendre hydrophobes, afin que l'eau liquide soit évacuée rapidement en cas de condensation dans les pores du milieu [Iss03]. Pour notre modèle, nous supposerons qu'il n'y a pas d'eau liquide dans les diffuseurs. De cette manière, il ne reste qu'une phase gazeuse à considérer pour la diffusion.

Nous considérons une pile alimentée en hydrogène côté anodique et en air côté cathodique. Des deux côtés les gaz sont humidifiés avant leur entrée en pile afin de réduire la résistance protonique de la membrane. Il s'agit de diffusion multiconstituants (binaire à l'anode : H_2 et H_2O_{vap} ; et ternaire à la cathode : O_2, N_2 et H_2O_{vap}) dans l'épaisseur du matériau poreux.

II.1.1 Flux de matière

Nous nous plaçons dans toute la suite de ce chapitre dans un cas de transfert unidirectionnel en z. En régime permanent, les densités de flux de matière sont directement liées à la densité de courant débitée par la pile. En effet, la consommation (ou production pour l'eau) des réactifs est fonction du flux d'électrons traversant le circuit externe, donc de l'intensité, par le biais des réactions électrochimiques.

Soit i la densité de courant. Elle est liée à la densité de flux molaire d'électrons par la relation :

$$N_{e^-} = \frac{i}{F} \tag{II.1}$$

où la constante de Faraday $F = 96485\ C$, est la charge d'une mole d'électrons.

Rappelons les équations de réactions :

$$\begin{array}{rcl} H_2 & \rightarrow & 2H^+ + 2e^- \\ 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- & \rightarrow & H_2O \end{array} \tag{II.2}$$

En respectant les coefficients stoechimétriques, les quantités de matière produites et consommées aux électrodes par unité de surface et de temps s'écrivent comme suit, en fonction de la densité de courant :

$$\begin{array}{lllll} \text{Consommation :} & N_{H_2} = \frac{i}{2F} & \text{en } z = L_d, & N_{O_2} = \frac{i}{4F} & \text{en } z = L_d + L_m, \\ \text{Production :} & N_{H_2O}^{Prod} = \frac{i}{2F} & \text{en } z = L_d + L_m. & & \end{array} \tag{II.3}$$

où L_d et L_m correspondent aux épaisseurs respectives des diffuseurs et de la membrane, données dans le tableau (I.1).

L'hypothèse du régime permanent suppose l'absence d'accumulation d'espèces :

$$\forall j,\ \forall z \qquad \frac{dN_j}{dz} = 0 \tag{II.4}$$

Pour notre modélisation, les flux sont comptés positivement quand ils sont dirigés de l'anode vers la cathode. Ainsi, la localisation des puits (et sources) de matière impose les densités de flux de matière suivantes :

– Côté anodique :

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F}, \tag{II.5}$$

– Dans la membrane :

$$N_{H^+} = \frac{i}{F}, \tag{II.6}$$

– Et côté cathodique :

$$N_{O_2} = -\frac{i}{4F}, \qquad N_{N_2} = 0. \tag{II.7}$$

Le flux d'azote est nul parce qu'il n'intervient pas dans les réactions et que l'on suppose la membrane imperméable à ce gaz.

Aux interfaces membrane/diffuseur, on doit écrire qu'il y a continuité du flux d'eau. Soit :

$$\begin{array}{lrcll} & N^m_{H_2O} & = & N^a_{H_2O} & \text{à l'anode (en } z = L_d\text{),} \\ \text{et} & N^c_{H_2O} & = & N^m_{H_2O} + N^{Prod}_{H_2O} & \text{à la cathode (en } z = L_d + L_m\text{).} \end{array} \tag{II.8}$$

Ainsi, toutes les densités de flux de matière sont connues en fonction de la densité de courant, sauf le flux d'eau $N^m_{H_2O}$. Ce flux d'eau est principalement imposé par les mécanismes de transfert dans la membrane décrits dans la section suivante (II.2). Il dépend également des humidités relatives des gaz en entrée de pile.

II.1.2 Diffusion des espèces

Pour décrire la diffusion des gaz dans les diffuseurs poreux, la majorité des auteurs [SZG91, BV91, FN93, GLK98, Cos01, DL02] utilise le modèle de Stefan-Maxwell qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus [BSL02]. Il permet d'exprimer les variations de concentrations molaires c_i des constituants du mélange gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires N_i ($i = 1...n$). En introduisant les fractions molaires des composés dans le mélange $y_i = c_i/c$, la relation de Stefan-Maxwell pour un transfert monodimensionnel suivant $\vec{z}$ en régime permanent s'écrit :

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{cD^{eff}_{i,j}} (y_i N_j - y_j N_i) \tag{II.9}$$

où c est la concentration molaire totale du mélange ($c = \sum_{i=1}^{n} c_i$),
et $D^{eff}_{i,j}$ est le coefficient de diffusion effectif en milieu poreux de l'espèce i dans l'espèce j.

Le coefficient de diffusion effectif $D^{eff}_{i,j}$, généralement plus faible que le coefficient de diffusion intrinsèque en phase exclusivement fluide $D_{i,j}$, est fonction de la porosité ε et parfois de la tortuosité τ du milieu. En effet la structure poreuse est responsable de l'allongement du trajet des particules se traduisant alors par une diminution du coefficient de diffusion. En général, on considère que le coefficient effectif suit une loi de type [Sou93] :

$$D^{eff}_{i,j} = \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_{i,j} \tag{II.10}$$

Djilali et Lu [DL02] corrigent de plus les équations de Stefan-Maxwell par un terme de diffusion supplémentaire dit de Knudsen, traduisant une diffusion en espace confiné. Cette loi n'est pas utilisée pour la description du transport de masse dans les diffuseurs, car les pores présentent une taille suffisamment grande (supérieure au μm) pour négliger les interactions avec les parois des pores dans le transport des espèces gazeuses, traduites par le terme additionnel de Knudsen. Elle est en revanche utilisée pour décrire le transport de matière dans les couches actives, présentant des tailles de pores significativement plus faibles (Chapitre III).

La description d'un mélange binaire à l'anode et ternaire à la cathode demande la résolution d'un sytème de deux (à l'anode) ou trois (à la cathode) équations différentielles couplées. Dans les deux cas, ce système se simplifie si on suppose que le système est isobare. Les fractions molaires des constituants vérifient en tout point z :

$$\sum_{i=1}^{n} y_i = 1 \tag{II.11}$$

A l'anode

Dans le diffuseur anodique, le mélange gazeux est binaire : les espèces en jeu sont l'hydrogène et la vapeur d'eau. Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\boxed{\begin{array}{rcl} y_{H_2} + y^a_{H_2O} & = & 1 \\ \frac{dy_{H_2}}{dz} & = & \frac{1}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \left[y_{H_2} \left(N^a_{H_2O} + N_{H_2} \right) - N_{H_2} \right] \end{array}} \tag{II.12}$$

Les conditions aux limites en entrée des diffuseurs se déduisent de l'humidité relative HR du mélange gazeux apporté dans les canaux des plaques bipolaires :

$$\begin{array}{rcl} y^{ae}_{H_2O} & = & \mathrm{HR}_a \, \frac{Psat}{P} \\ y^{e}_{H_2} & = & 1 - \mathrm{HR}_a \, \frac{Psat}{P} \end{array} \tag{II.13}$$

où l'indice ^{e} se rapporte aux conditions d'alimentation en entrée de pile.

A la cathode

A la cathode, le mélange oxygène, azote et vapeur d'eau mène au système d'équations suivant :

$$\boxed{\begin{array}{rcl} y_{O_2} + y_{N_2} + y^c_{H_2O} & = & 1 \\ \frac{dy_{N_2}}{dz} & = & \frac{1}{c} \left(\frac{N_{O_2}}{D^{eff}_{O_2,N_2}} + \frac{N^c_{H_2O}}{D^{eff}_{H_2O,N_2}} \right) y_{N_2} \\ \frac{dy_{O_2}}{dz} & = & \frac{1}{c} \left[\frac{N_{O_2}+N^c_{H_2O}}{D^{eff}_{O_2,H_2O}} y_{O_2} + \left(\frac{1}{D^{eff}_{O_2,H_2O}} - \frac{1}{D^{eff}_{O_2,N_2}} \right) N_{O_2} y_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D^{eff}_{O_2,H_2O}} \right] \end{array}} \tag{II.14}$$

Avec pour conditions aux limites en entrée du diffuseur cathodique :

$$\begin{array}{rcl} y^{ce}_{H_2O} & = & \mathrm{HR}_c \, \frac{Psat}{P} \\ y^{e}_{O_2} & = & 0.21 \, (1 - \mathrm{HR}_c \, \frac{Psat}{P}) \\ y^{e}_{N_2} & = & 0.79 \, (1 - \mathrm{HR}_c \, \frac{Psat}{P}) \end{array} \tag{II.15}$$

II.2 Transport dans la membrane

Le transport de l'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. En effet, les effets résistifs au transport des espèces en pile sont bien plus

importants dans l'électrolyte (diffusion d'une phase liquide) que dans les diffuseurs (phases gazeuses, assurant une meilleure diffusion). Pour s'en assurer, on peut dans un premier temps calculer les résistances à la diffusion dans chaque milieu en négligeant les effets convectifs. Pour la diffusion de l'eau dans les diffuseurs, nous avons choisi le plus faible des coefficients de diffusion effectifs utilisés pour notre modélisation ($D^{eff}_{H_2O,O_2}$). Les résistances au transfert diffusif dans les diffuseurs et dans la membrane ont alors pour valeurs (pour $L_d = 230\ \mu m$ et $L_m = 175\ \mu m$) :

$$\begin{aligned} D^{diff}_{H_2O} &\approx 3.10^{-5}\ (m^2/s) & R^{diff} &= \frac{L_d}{D^{diff}_{H_2O}} \approx 7.7\ (s/m) \\ D^{memb}_{H_2O} &\approx 3.10^{-9}\ (m^2/s) & R^{memb} &= \frac{L_m}{D^{memb}_{H_2O}} \approx 6.10^4\ (s/m) \end{aligned} \tag{II.16}$$

Il apparaît donc clairement que le transport dans la membrane sera plus limitant que celui dans les diffuseurs. Cette remarque est confirmée en fin de chapitre à l'aide des résultats des simulations. La caractérisation des phénomènes de transport dans l'électrolyte mérite alors notre attention, d'autant que ses performances électriques, et donc celles de la cellule, en sont fortement dépendantes. Les différentes modélisations trouvées dans la littérature sont détaillées puis discutées.

II.2.1 Caractérisation de l'hydratation de la membrane

Teneur en eau

Les descriptions suivantes font intervenir la teneur en eau de la membrane λ. Cette variable représente le nombre de molécules d'eau par site actif (SO_3^-) :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \qquad (-) \tag{II.17}$$

Avec l'introduction du poids équivalent EW ($g/mol_{SO_3^-}$), introduit au chapitre (Chapitre I), et de la masse volumique de la membrane sèche ρ_{dry} (g/m^3), on montre que la teneur en eau est directement liée à la concentration en eau dans la membrane c_{H_2O} (mol/m^3) par :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} c_{H_2O} \tag{II.18}$$

Dans cette relation on néglige la variation de volume liée à la variation de concentration en eau. La variable λ est couramment utilisée dans la littérature car elle permet de traduire l'état d'hydratation de la membrane par rapport à un paramètre maîtrisé, la quantité de sites actifs. De plus, l'électroneutralité impose un nombre égal de charges positives (protons) et négatives (sites actifs). Le rapport du nombre de molécules d'eau par sites actifs traduit alors le nombre potentiel de molécules d'eau au voisinage de chaque proton.

Structure et gonflement

L'accumulation de l'eau dans la structure de la membrane, peu contrainte mécaniquement, est responsable de son gonflement. Selon le modèle morphologique de Gierke et col.

[GH82] donné sur la figure (II.2), la membrane est constituée d'un squelette carboné hydrophobe et d'une zone hydrophile formée par les groupes sulfoniques. La zone hydrophile est constituée de clusters sphériques de forte concentration ionique dont le diamètre, compris entre 30 et 40 $\dot{A}$, dépend principalement de la teneur en eau de la membrane, du type d'ion et du pré-traitement de la membrane. Ces clusters sont supposés connectés entre eux par de fins canaux de 10 à 20 $\dot{A}$ de diamètre, de plus faible concentration ionique. Selon Weber et Newmann [WN03] ces canaux d'interconnections sont capables de s'ouvrir et de se refermer en fonction de l'état d'hydratation de la membrane. Lorsque la membrane est suffisamment hydratée, les clusters sont tous interconnectés de telle sorte qu'ils forment un réseau de percolation. La dilatation des pores de la membrane avec l'accumulation d'eau entraîne une augmentation de son volume total. Ces effets de gonflement ne sont pas pris en compte dans notre modélisation.

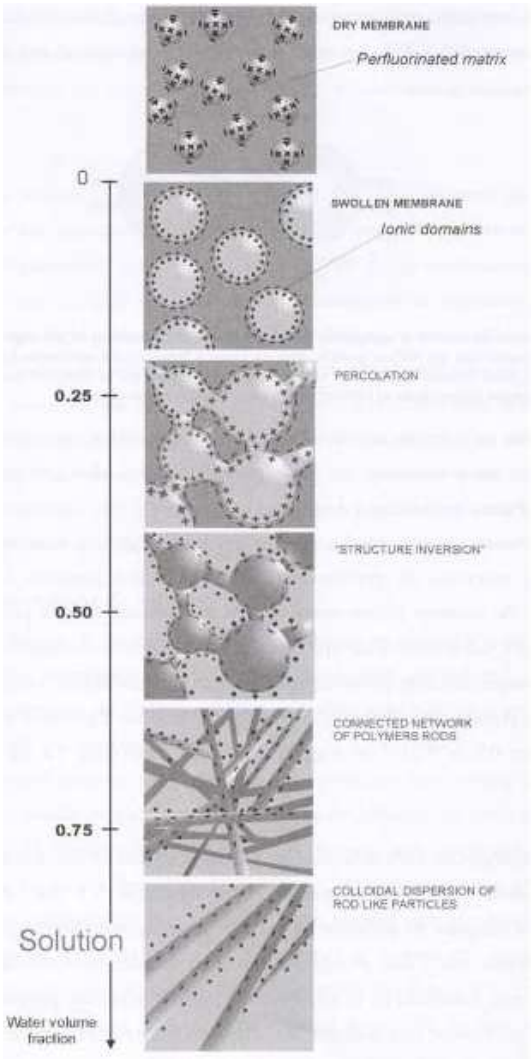


Fig. II.2 – Modèle morphologique de la structure du Nafion [GH82].

Isotherme de sorption

L'eau, liquide dans la membrane et à l'état vapeur dans les diffuseurs, subit un changement de phase aux interfaces membrane/diffuseurs (au niveau des électrodes en réalité). Pour cela, les molécules d'eau vapeur vont se lier à la structure de la membrane où elle va se condenser. Ce phénomène est appellé ***adsorption*** (ou simplement sorption) ; et le phénomène inverse, ***désorption*** [RRS02]. Comme le mécanisme de condensation d'un fluide, le mécanisme de sorption est responsable d'un dégagement de chaleur dont la valeur est discutée dans le chapitre (Chapitre IV).

Face à la complexité d'une description détaillée des mécanismes de sorption (dépendant fortement du fluide et du solide considérés), il reste la détermination expérimentale des variations de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'activité de la vapeur d'eau à son contact [HMT94, SZG91] :

$$\begin{array}{rcl} \lambda_{30\ ^\circ C} & = & 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \\ \lambda_{80\ ^\circ C} & = & 0.3 + 10.8a - 16a^2 + 14.1a^3 \end{array} \tag{II.19}$$

où les activités a sont calculées à partir du titre molaire en eau et de la pression de saturation, comme suit :

$$a = y_{H_2O}^{a,c} \frac{P}{P_{sat}(T)} \tag{II.20}$$

et la valeur de P_{sat} est fonction de la température selon la corrélation suivante :

$$\frac{\mathrm{P^{sat}}}{\mathrm{P}} = \exp\left(13.669 - \frac{5096.23}{\mathrm{T_{moy}}}\right) \tag{II.21}$$

Avec T_{moy} exprimée en K.

Ces isothermes de sorption sont tracées sur la figure II.3.

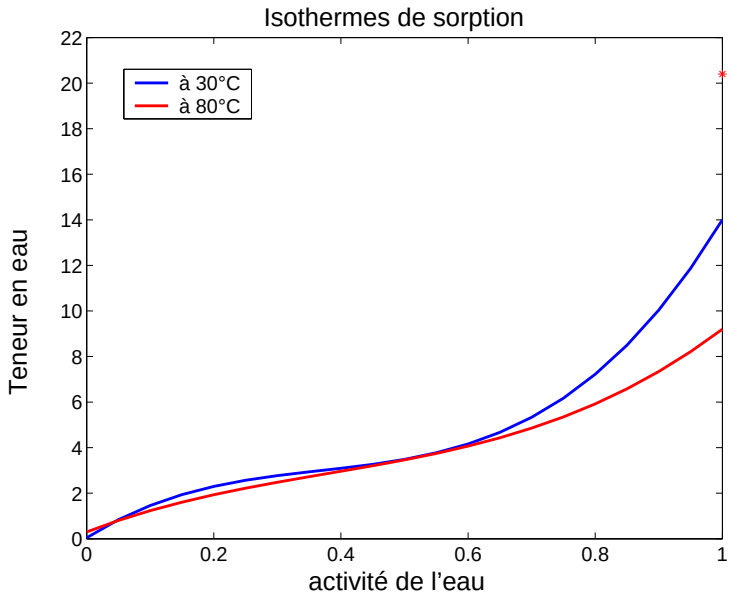


Fig. II.3 – Isothermes de sorption de la membrane Nafion à 30 $^\circ C$ [SZG91], et à 80 $^\circ C$ [HMT94].

Ces courbes traduisent l'équilibre entre l'eau vapeur qui baigne la membrane et l'eau liquide qu'elle contient. Nous avons également placé sur cette courbe le point corespondant à la teneur en eau d'une membrane baignée dans de l'eau liquide ($a = 1$, contact membrane/liquide à l'interface) mesuré par Hinatsu et col. [HMT94].

Paradoxe de Schroeder

Les valeurs relevées expérimentalement présentent une forte discontinuité entre les cas d'une membrane baignée par de la vapeur d'eau saturée et par de l'eau liquide saturée. Lorsque la membrane est plongée dans de l'eau liquide, son contenu en eau augmente considérablement. Par exemple à 80 $^{\circ}C$, on note une teneur en eau $\lambda = 20.4$ dans l'eau liquide et seulement $\lambda = 9.2$ dans de la vapeur saturante. Choi et Datta [CD03] expliquent cet écart par les tensions superficielles à l'interface entre les phases vapeur et liquide qui réduisent les quantités d'eau vapeur adsorbées. Ce paradoxe apparent est peut être dû à l'absence de mesures correspondant à une phase fluide partiellement saturée en liquide (avec $a = 1$).

La discontinuité de la quantité d'eau dans la membrane au voisinage de la saturation se traduit par une discontinuité du flux d'eau dans la membrane qui n'est pas compensée par l'évolution continue de la production. Nous éviterons ce problème dans nos simulations en supposant toujours que l'eau n'est présente que sous la forme vapeur (éventuellement saturée) dans les diffuseurs.

II.2.2 Modèle de transport de type milieu poreux

Ce modèle s'appuie sur la description de Gierke [GH82] : la membrane est considérée comme étant constituée de canaux aux parois imperméables chargées négativement dans lesquels circulent l'eau liquide et les protons. L'eau liquide et les protons forment une solution chargée qui est soumise à des gradients de potentiel électrique et de pression hydraulique. Le principe de cette modélisation consiste à lier la répartition de potentiel électrique aux profils de concentration en ions dans les pores de la membrane [CC92]. La distribution du potentiel électrique et le transport des ions et de l'eau sont respectivement décrits par les équations de Poisson-Boltzmann, Nernst-Planck et Navier-Stokes. Les coefficients de transport, perméabilité hydraulique, perméabilité électrocinétique et conductivité ionique, sont généralement issus de mesures expérimentales ou peuvent être évalués à partir de données telles que le gonflement, la capacité d'échange ionique, la taille des pores et les propriétés physiques de la solution qui baigne la membrane [Kot02]. La plage de validité de ce type de description est fixée à une taille de pore de l'ordre de 10 fois la taille d'une molécule d'eau, soit environ 30 $\dot{A}$.

Cette approche, basée sur une description microscopique des phénomènes de transport dans les pores (de type double couche), permet la modélisation des mécanismes de transport à l'échelle macroscopique par l'application d'une méthode de changement d'échelle, comme la prise de moyenne, par exemple. Ce type de modèle est utilisé depuis de nombreuses années pour le transport dans les argiles et les membranes dont une synthèse est présentée dans le travail de Lemaire [Lem04], et est récemment appliquée au cas d'une membrane Nafion en particulier par Bernardi et Verbrugge [BV91] et Singh et Djilali [SLD99].

Transport de l'eau

La solution d'eau et de protons dans la membrane présente une faible vitesse d'écoulement. Pour décrire le transport de l'eau dans la membrane, on peut alors utiliser les équations de Stokes où les forces de pesanteur sont négligées par rapport aux forces électriques. La vitesse moyenne de la phase fluide $\langle u \rangle$ est donnée en fonction des gradients de pression et de potentiel, dans un cas macroscopique multidimensionnel par :

$$\langle u \rangle = -\frac{K_P}{\mu} \nabla P_b - \frac{K_E}{\mu} \nabla \phi \tag{II.22}$$

où K_P et K_E sont respectivement les perméabilités hydraulique et électrocinétique,
μ est la viscosité de la solution,
$\langle u \rangle$ la vitesse moyenne de l'écoulement,
ϕ le potentiel électrique macroscopique,
et P_b la pression de la solution (eau et protons) à l'équilibre thermodynamique (sans gradient de pression et de potentiel électrique).

Dans cette équation, nommée équation de Schlögl, en plus du terme de Darcy pour le gradient de pression, on trouve un terme traduisant les effets d'un gradient de potentiel électrique sur la solution chargée (eau + protons). Il s'agit de l'électro-osmose.

Transport des ions

Dans la membrane, les protons migrent par convection (mouvement global de la solution) et par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrochimique[1]. A l'échelle microscopique, on utilise alors les relations de Nersnt-Planck pour déterminer le flux de proton N_{H^+} :

$$N_{H^+} = c_{H^+} u - D_{H^+,H_2O} \nabla \tilde{\mu_{H^+}} \tag{II.23}$$

où D_{H^+,H_2O} est le coefficient de diffusion effectif des protons dans l'eau des pores de la membrane,
c_{H^+} est la concentration en protons,
u est la vitesse microscopique de l'eau dans les pores de la membrane,
et $\tilde{\mu_{H^+}}$ est le potentiel électrochimique des protons.

Ce potentiel chimique s'écrit pour une particule chargée placée dans un champ électrique :

$$\tilde{\mu_{H^+}} = F\phi + RT \ln c_{H^+} \tag{II.24}$$

On peut montrer alors qu'en régime permanent, la densité de courant moyenne à travers la membrane $\langle i \rangle = F \langle N_{H^+} \rangle$ est donnée par [BV91] :

$$\langle i \rangle = -\frac{K_E}{\mu} \nabla P_b - \sigma_{H^+} \nabla \phi \tag{II.25}$$

avec K_E la perméabilité électrocinétique,
et σ_{H^+} la conductivité ionique de la membrane.

[1] Dans tout le rapport nous parlerons par la suite de potentiel chimique qu'il faudrait nommer potentiel électro-chimique en toute rigueur.

Relation de réciprocité d'Onsager

Les deux lois de transport macroscopiques précédemment formulées pour le transport de charge (II.25) et de matière (II.22) dans la membrane vérifient les relations de réciprocité d'Onsager :

$$\begin{pmatrix} \langle u \rangle \\ \langle i \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{K_P}{\mu} & \frac{K_E}{\mu} \\ \frac{K_E}{\mu} & \sigma_{H^+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla P_b \\ \nabla \phi \end{pmatrix} \tag{II.26}$$

En revanche, les équations utilisées par Bernardi et Verbrugge [BV91] ne respectent pas ces relations. En effet, les auteurs sont partis d'une écriture moyenne de la relation de Nernst-Planck sous la forme :

$$\langle N_{H^+} \rangle = \langle c_{H^+} \rangle \langle u \rangle - D_{H^+,H_2O} \nabla \langle \tilde{\mu_{H^+}} \rangle \tag{II.27}$$

alors que les méthodes de changement d'échelle imposent d'exprimer le terme de transport convectif de la façon suivante $\langle c_{H^+} u \rangle$, avec $\langle c_{H^+} u \rangle \neq \langle c_{H^+} \rangle \langle u \rangle$.

II.2.3 Modèle phénoménologique

Cette description développée par Springer et col. [SZG91] et Okada [OXM98] repose sur une vision homogène de la membrane. Elle est ainsi assimilée à une solution électrolytique où le transport de l'eau est gouverné par deux contributions :

- Un flux diffusif de type Fick, engendré par les gradients de concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être indifféremment dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement selon les conditions d'humidification de la membrane.
- Un flux électro-osmotique traduisant le cortège de molécules d'eau emporté par chaque proton lors de sa traversée de la membrane. Ce flux, proportionnel au flux de protons i/F (II.1.1), est donc toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

Selon Okada et col. [OXM98], le transport par électro-osmose est le résultats de deux effets simultanés :

- un effet électrostatique assurant la solvation des protons en hydronium (H_3O^+) voir $(H_2O)_n H^+$,
- et un effet volumique dû à la taille des molécules solvatées qui vont pousser les molécules d'eau dans leur mouvement.

Le flux d'eau s'écrit alors :

$$N_{H_2O} = \xi \frac{i}{F} - D^m_{H_2O} \frac{dc_{H_2O}}{dz} \tag{II.28}$$

où ξ est le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose, correspondant au nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton,
$D^m_{H_2O}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane.

La chute de potentiel aux bornes de la membrane est estimée à partir de la loi d'Ohm :

$$\frac{d\phi}{dz} = R_J i \tag{II.29}$$

où R_J est la résistance protonique de la membrane. L'estimation de cette résistance est détaillée dans le chapitre (Chapitre III).

La confrontation des résultats du modèle aux résultats expérimentaux permet de juger de sa pertinence. Cette tâche a été effectuée par l'équipe de Springer [SWG93] qui a pu valider cette seconde approche pour plusieurs conditions de fonctionnement de la pile.

Cette modélisation est relativement simple à mettre en place, mais elle fait intervenir un coefficient de transport de l'eau par électro-osmose et un coefficient de diffusion, généralement évalués expérimentalement. Ces coefficients, difficiles à évaluer, déterminent largement le transport de l'eau dans la membrane et sont encore l'objet de discussions [XO96, OXG$^+$98, CPK$^+$00, ME04, Hic03]. Quelques éléments sur les valeurs sont repris dans la suite.

Equivalence des modèles

On peut montrer l'équivalence des deux précédents modèles (Bernardi et Springer), en combinant l'équation de Schlögl (II.22) et celle de Nernst-Planck (II.25) où le gradient de pression est négligé. On peut alors exprimer le potentiel aux bornes de la membrane comme suit :

$$\nabla\phi = -\frac{1}{\sigma_{H^+}}\langle i\rangle \tag{II.30}$$

Et la vitesse moyenne de l'écoulement s'écrit :

$$\langle u\rangle = \frac{K_E}{\mu}\frac{1}{\sigma_{H^+}}\langle i\rangle - \frac{K_P}{\mu}\nabla P_b \tag{II.31}$$

Il est ensuite facile de relier la vitesse moyenne du fluide $\langle u\rangle$ à la densité de flux d'eau $N^m_{H_2O}$ et la pression P_b de la solution à l'activité de l'eau par la relation de Kelvin, traduisant l'équilibre liquide-vapeur :

$$\ln\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) = -\frac{2\gamma Vm}{rRT}\cos\theta \tag{II.32}$$

avec γ la tension superficielle du liquide,
r le rayon du pore supposé cylindrique,
Vm le volume molaire du gaz,
et θ l'angle de mouillage. Si le liquide mouille la surface $\cos\theta = 1$.

On retrouve alors le même type d'équations pour le transport dans la membrane que celles proposées par Springer et col. (II.28) (II.29). Les deux descriptions sont alors équivalentes si les gradients de pression sont faibles. En revanche, le possible transport des protons sous l'effet du seul gradient de pression n'est pas décrit dans le modèle phénoménologique, contrairement au modèle de type milieu poreux par le biais de l'équation de Nernst-Planck.

Cependant, il existe des écarts entre ces deux modélisations dus aux valeurs sélectionnées pour les paramètres de transport [EKKV98]. Les deux modèles convergent alors qualitativement mais pas quantitativement. Ces différences montrent bien la difficulté d'estimer les valeurs des paramètres mis en jeu dans les équations.

Coefficient de transport électro-osmotique

Les valeurs du coefficient électro-osmotique ξ varient sensiblement dans les différentes études de la littérature. Quelques-unes sont présentées sur la figure (II.4) extraite du travail

de Zawodzinski et col. [ZDVG95] pour une membrane Nafion. On peut distinguer deux cas :

- ξ constant (avec une valeur comprise entre 0.9 et 1.4),
- ξ variable en fonction de la teneur en eau λ. En général la variation retenue est linéaire [Cos01, OXM98, SZG91], $\xi = \xi^0\lambda = 2.5/22\lambda$, issue d'une mesure de 2.5 molécules d'eau de solvation des protons pour une membrane parfaitement hydratée ($\lambda = 22$), mais peut-être plus complexe comme proposée par Fuller et Newmann [FN92].

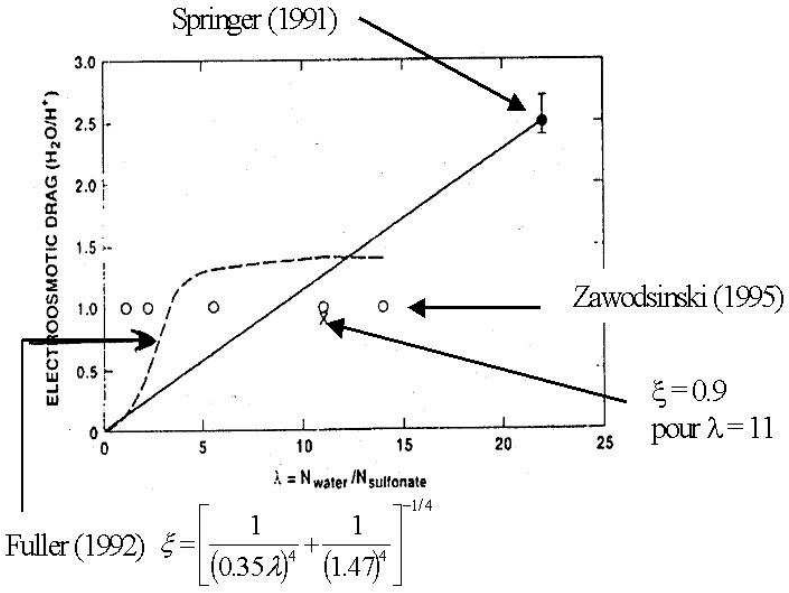


Fig. II.4 – Valeurs de la littérature pour le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose (d'après [ZDVG95]).

La disparité des résultats proposés montre bien la difficulté de caractériser le transport électro-osmotique dans une membrane. Le nombre de molécules d'eau mises en jeu dans la solvation des protons dépend fortement des conditions expérimentales pour lesquelles il est relevé. Certains auteurs ont notamment observé une dépendance du coefficient de tranport électro-osmotique avec la teneur en eau de la membrane.

Coefficient de diffusion de l'eau

De même que le coefficient électro-osmotique, les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane $D^m_{H_2O}$ sont variées. On a pu relever que ce coefficient dépend fortement de la teneur en eau de la membrane et de sa température de fonctionnement. Quelques relations proposées dans la littérature sont données ci-dessous (en m^2/s) :

- Fuller et Newmann [FN93] :

$$D^m_{H_2O} = 3.5\ 10^{-6}\frac{\lambda}{14}\exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \tag{II.33}$$

- Costamagna [Cos01] :

$$D^m_{H_2O} = (5.1 - 0.66\lambda + 5.2\ 10^{-2}\lambda^2 - 1.3\ 10^{-3}\lambda^3)\ 10^{-10}\exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{II.34}$$

– Okada [OXM98] :

$$D^m_{H_2O} \quad = \quad \begin{array}{ll} 5\ 10^{-10} & \text{à } T = 25\ ^\circ C \quad \text{pour } \lambda = 14 \\ 1.25\ 10^{-9} & \text{à } T = 80\ ^\circ C \end{array} \tag{II.35}$$

De même que pour le coefficient électro-osmotique, on peut observer une large disparité des valeurs du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane. La valeur de ce coefficient fait encore l'objet de recherches dans le but de l'estimer à partir de mesures par RMN[2] [ZNSG91, GBT+01, RJD+01]. On peut toutefois signaler que plus ce paramètre est important, plus le transport par électro-osmose devient négligeable face au transport diffusif et plus le profil de teneur en eau dans la membrane se rapproche du profil linéaire.

Les profils de teneur en eau dans la membrane obtenus pour les différentes valeurs des coefficients de tranport électro-osmotique et de diffusion ne permettent pas de valider telle ou telle modélisation. Il faut noter toutefois que l'utilisation de coefficients de transports ξ et $D^m_{H_2O}$ constants conduit à un profil de teneur en eau linéaire, peu en accord avec les observations expérimentales [MGP96].

II.3 Modèle sélectionné et solutions analytiques

L'ensemble des données utilisées pour notre modélisation unidimensionnelle, isobare et isotherme, en régime permanent des transferts de masse dans l'AME est répertorié dans le tableau (II.1). L'eau est sous forme liquide dans la membrane et vapeur dans les diffuseurs.

Paramètre		Unité	Valeur
Température	T	(K)	353 (80 $^\circ C$)
Pression	P	(Pa)	1.013 10^5
Porosité des diffuseurs	ε	(-)	0.8
Coefficient de diffusion binaire effectif de H_2 dans H_2O	$D^{eff}_{H_2,H_2O}$	(m^2/s)	1.61 10^{-4}
Coefficient de diffusion binaire effectif de O_2 dans H_2O	$D^{eff}_{O_2,H_2O}$	(m^2/s)	3.16 10^{-5}
Coefficient de diffusion binaire effectif de N_2 dans H_2O	$D^{eff}_{N_2,H_2O}$	(m^2/s)	3.31 10^{-5}
Coefficient de diffusion binaire effectif de O_2 dans N_2	$D^{eff}_{O_2,N_2}$	(m^2/s)	2.38 10^{-5}
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	$D^m_{H_2O}$	(m^2/s)	3 10^{-10}
Poids équivalent	EW	(g/mol)	1100
Masse volumique de la membrane sèche	ρ_{dry}	(kg/m^3)	2020
Coefficient de transport électro-osmotique	ξ_0	$(-)$	2.5/22

TAB. II.1 – Valeurs des paramètres utilisés pour notre modélisation.

Transport dans les diffuseurs

La diffusion des gaz dans les diffuseurs est représentée par les équations de Stefan-Maxwell sans le terme de Knudsen.

[2]Sujet en cours d'étude au LEMTA avec la thèse en cours de Jérome Bedet.

A partir d'une valeur $N^m_{H_2O}$ du flux d'eau dans la membrane, les équations de Stefan-Maxwell peuvent être résolues analytiquement en régime permanent :

- A l'anode, l'équation (II.12) admet pour solution :
  - Si $N_{H_2} + N^a_{H_2O} \neq 0$:

$$y_{H_2}(z_a) = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} + \left(y^e_{H_2} - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} \right) \exp(k_a z_a) \tag{II.36}$$

    avec $k_a = \frac{N_{H_2} + N_{H_2O}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}}$ et $c = \frac{P}{RT}$.
  - Sinon (si $N_{H_2} + N^a_{H_2O} = 0$) :

$$y_{H_2}(z_a) = -\frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} z_a + y^e_{H_2} \tag{II.37}$$

    Et :

$$y^a_{H_2O}(z_a) = 1 - y_{H_2}(z_a) \tag{II.38}$$

- Et à la cathode (Equations (II.14)), on a :

$$y_{N_2}(z_c) = y^e_{N_2} \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} \tag{II.39}$$

  avec $k_n = \frac{N_{H_2Oc}}{cD^{eff}_{N_2,H_2O}} + \frac{N_{O_2}}{cD^{eff}_{N_2,O_2}}$.
  - Si $k_n - k_c \neq 0$:

$$\begin{aligned} y_{O_2}(z_c) &= \left[y^e_{O_2} - \frac{N_{O_2}}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} \frac{1}{k_c} - y^e_{N_2} \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left(\frac{1}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} - \frac{1}{cD^{eff}_{O_2,N_2}} \right) \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} \\ &+ y^e_{N_2} \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left(\frac{1}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} - \frac{1}{cD^{eff}_{O_2,N_2}} \right) \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} \frac{1}{k_c} \end{aligned} \tag{II.40}$$

    avec $k_c = \frac{N_{H_2Oc} + N_{O_2}}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}}$.
  - et sinon ($k_n - k_c = 0$) :

$$\begin{aligned} y_{O_2}(z_c) &= \left[y^e_{O_2} - \frac{N_{O_2}}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} \frac{1}{k_c} - \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} \\ &+ y^e_{N_2} N_{O_2} \left(\frac{1}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} - \frac{1}{cD^{eff}_{O_2,N_2}} \right) \frac{(z_c - L_c)\exp(k_c z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD^{eff}_{O_2,H_2O}} \frac{1}{k_c} \end{aligned} \tag{II.41}$$

    On en déduit le titre molaire en vapeur d'eau :

$$y^c_{H_2O}(z_c) = 1 - y_{O_2}(z_c) - y_{N_2}(z_c) \tag{II.42}$$

Les solutions analytiques des équations de Stafen-Maxwell dans le cas d'un mélange de 4 composants à l'anode (pour de l'hydrogène issu du vapo-réformage du méthane : H_2, H_2O, CO_2, N_2) sont données en annexe (Annexe VI.5).

Transport dans la membrane

Pour notre étude, les transferts de matière dans la membrane sont décrits par le modèle phénoménologique de Springer présenté précédemment. Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane est considéré constant ($D^m_{H_2O} = 3\ 10^{-10}\ m^2/s$) et le coefficient électro-osmotique est supposé varier linéairement avec la teneur en eau de la membrane, comme proposé dans le travail de Springer et col. [SZG91] :

$$\xi = \xi_0 \lambda = \frac{2.5}{22}\lambda \tag{II.43}$$

L'équation de transport (II.28) peut s'écrire en fonction de la teneur en eau comme suit :

$$\boxed{N_{H_2O} = \frac{2.5}{22}\frac{i}{F}\lambda - D^m_{H_2O}\frac{\rho_{dry}}{EW}\frac{d\lambda}{dz}} \tag{II.44}$$

On reconnaît ici une équation de type convection-diffusion.

Soient λ_a et λ_c les teneurs en eau aux interfaces membrane/diffuseurs. La variation $\lambda(z)$ de la teneur en eau de la membrane est alors donnée par :

$$\frac{\lambda(z) - \lambda_a}{\lambda_c - \lambda_a} = \frac{1 - \exp(k_m z)}{1 - \exp(k_m L_m)} \tag{II.45}$$

$$\text{avec } k_m = \frac{EW}{\rho_{dry} D_m}\frac{2.5}{22}\frac{i}{F}. \tag{II.46}$$

Et le flux d'eau dans la membrane $N^m_{H_2O}$ est alors :

$$N^m_{H_2O} = \frac{2.5}{22}\frac{i}{F}\left[\lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(k_m L_m)}\right] \tag{II.47}$$

Transport dans l'AME

Les solutions des équations dans les diffuseurs et dans la membrane sont couplées : la connaissance du flux d'eau pour une densité de courant i imposée est nécessaire à la résolution des équations de Stefan-Maxwell et les concentrations en gaz, notamment en vapeur d'eau, aux interfaces avec la membrane doivent être connues pour évaluer le flux d'eau dans la membrane. Une procédure itérative est donc mise en place : un flux d'eau $N^m_{H_2O}$ arbitraire est choisi pour la résolution dans les diffuseurs qui permet le calcul des conditions aux limites de la membrane et l'estimation d'un nouveau flux d'eau membranaire. Le calcul est répété jusqu'à convergence des flux d'eau dans le diffuseur anodique et dans la membrane.

Le schéma synoptique sur la figure (II.5) permet une meilleure compréhension.

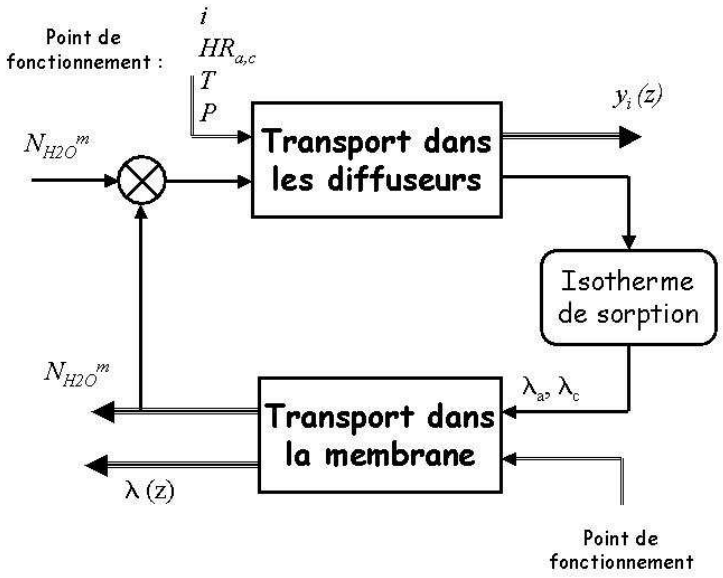


Fig. II.5 – Schéma synoptique de l'assemblage des modèles de transport dans la membrane et dans les diffuseurs.

II.4 Résultats

La mise en place d'un tel modèle permet le calcul des flux de matière dans une cellule de pile à combustible. En particulier, la répartition de l'eau dans la pile, point clef du fonctionnement d'une PEMFC, peut être estimée. Nous avons notamment pu montrer que le flux d'eau dans la membrane est fortement dépendant de la densité de courant et de l'état d'humidification des gaz. Dans cette section, les hypothèses du modèle engagé sont discutées et nous nous attacherons à mettre en évidence les différentes caractéristiques du transport de l'eau.

II.4.1 Evolution des flux d'eau avec l'intensité

Les variations des flux d'eau (côté anodique, côté cathodique et la production surfacique cathodique), qui dépendent des équilibres hydriques des gaz d'alimentation, sont présentées sur la figure (II.6) en fonction de la densité de courant, pour des humidités relatives des gaz en entrée fixées à $\mathrm{HR}_a = 33$ % à l'anode et $\mathrm{HR}_c = 66$ % à la cathode. Ces résultats sont à comparer avec la répartition des flux d'eau dans la cellule proposée par Singh et Djilali [SLD99] (figure (II.7)) simulée à l'aide d'une représentation bidimensionnelle de la cellule. Dans leur modèle, le transport dans la membrane est décrit par l'approche proposée par Bernardi.

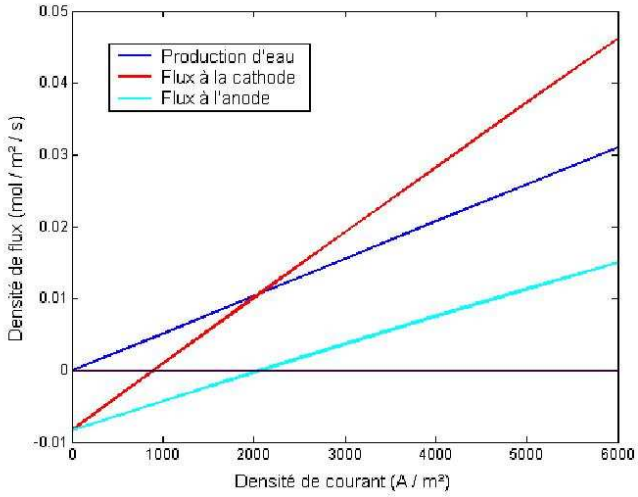


Fig. II.6 – Variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant avec $HR_a = 33$ % et $HR_c = 66$ %.

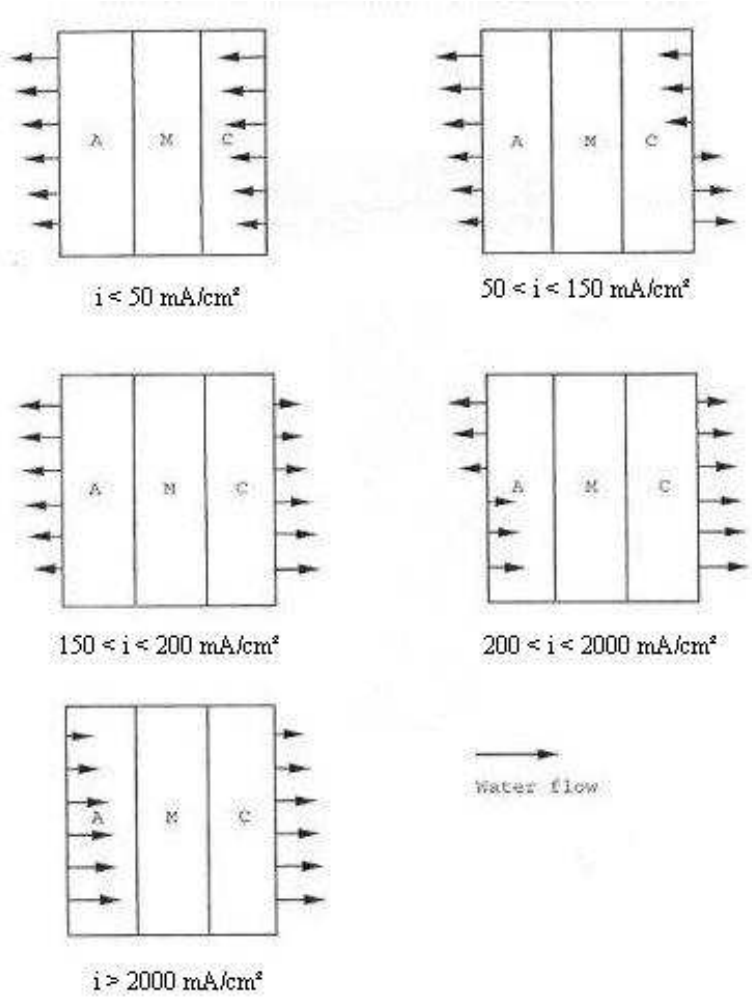


Fig. II.7 – Variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant proposée par Singh et Djilali [SLD99].

Les flux sont comptés positivement de l'anode vers la cathode. Le flux d'eau à la cathode est la somme du flux d'eau dans la membrane et de la production cathodique par la réaction (équation (II.8)).

A intensité nulle, la production d'eau est nulle et le flux d'eau est directement imposé par le flux diffusif (le flux électro-osmotique est nul). Les flux anodiques et cathodiques sont alors égaux et négatifs (dirigés de la cathode vers l'anode), comme l'imposent les humidités relatives des gaz en entrée ($\mathrm{HR}_a < \mathrm{HR}_c$).

Trois modes d'évacuation de l'eau ont pu être mis en évidence sur la figure (II.6) :
- Aux faibles densités de courant ($i < 0.1\ A/cm^2$), les flux d'eau sont orientés de la cathode vers l'anode. Le flux d'eau membranaire est imposé par le flux diffusif prédominant aux faibles densités de courant (le flux électro-osmotique est faible).
- En augmentant l'intensité, le transport de l'eau par électro-osmose vient compenser les effets diffusifs. L'eau produite est alors évacuée simultanément à l'anode et à la cathode ($0.1\ A/cm^2 < i < 0.2\ A/cm^2$). En général, on considère que ce comportement, où l'eau produite est évacuée (en partie) à l'anode, garantit une bonne humidification de la membrane.
- En revanche, aux densités de courant plus importantes ($i > 0.2\ A/cm^2$), le flux électro-osmotique prédomine et l'eau est alors transportée de l'anode vers la cathode. Dans ce cas, l'hydratation de la membrane par l'eau produite à la cathode n'est plus assurée et celle-ci risque de s'assécher à l'interface avec l'anode et de se noyer à la cathode. Il est alors nécessaire d'humidifier correctement les gaz (notamment à l'anode) en entrée de pile.

Pour caractériser la répartition de l'eau dans les cellules de pile PEMFC, certains auteurs utilisent le coefficient de partage χ [PMBR98], représentant la quantité d'eau recueillie après condensation à l'anode sur la quantité d'eau produite par la réaction. Le paramètre χ prend la valeur suivante dans le cas d'une alimentation en gaz secs :

$$\begin{array}{rcll} \chi & = & 0 & \text{si } N^a_{H_2O} > 0, \\ \chi & = & \frac{-N^a_{H_2O}}{N^{Prod}_{H_2O}} & \text{si } N^a_{H_2O} < 0. \end{array} \tag{II.48}$$

Ce paramètre ne permet pas de décrire totalement la répartition de l'eau dans la cellule, mais donne cependant une information sur l'état d'hydratation de la membrane. Un coefficient de partage positif signifie qu'une part de l'eau produite traverse la membrane pour être évacuée côté anodique, assurant ainsi son hydratation. En revanche, quand ce paramètre est nul, les flux d'eau sont globalement dirigés de l'anode vers la cathode augmentant alors les risques d'assèchement à l'anode et de noyage à la cathode.

Pour notre étude, nous avons préféré garder les grandeurs brutes du transfert de masse (flux et concentrations de matière) pour conserver leur signification physique.

Ce graphique nous a permis de souligner les implications de la densité de courant sur les modes d'évacuation de l'eau. Suivant la densité de courant débitée en pile, l'eau peut être transportée de l'anode vers la cathode ou inversement. Il faut également noter que la répartition de l'eau dans la cellule est fortement dépendante des humidités relatives des gaz en entrée de pile et des paramètres de transport utilisés. Il est alors nécessaire de mettre en

place une stratégie appropriée d'humidification des gaz en fonction de la plage donnée de fonctionnement de la pile. Ce point est discuté dans la partie suivante.

II.4.2 Transport dans les diffuseurs

L'observation des variations de concentrations dans le mélange gazeux au niveau des diffuseurs montre leur faible influence sur le transport de l'eau. Un exemple de variations du titre molaire en eau dans les diffuseurs (anodique et cathodique) est donné sur la figure (II.8) pour deux cas de fonctionnement : hydrogène faiblement humidifié $\mathrm{HR}_a = 10$ % et air très humide $\mathrm{HR}_c = 90$ % ; et le cas inverse : $\mathrm{HR}_a = 90$ % et $\mathrm{HR}_c = 10$ %. Les écarts d'humidification entre l'anode et la cathode sont volontairement choisis grands afin d'illustrer l'influence du flux diffusif.

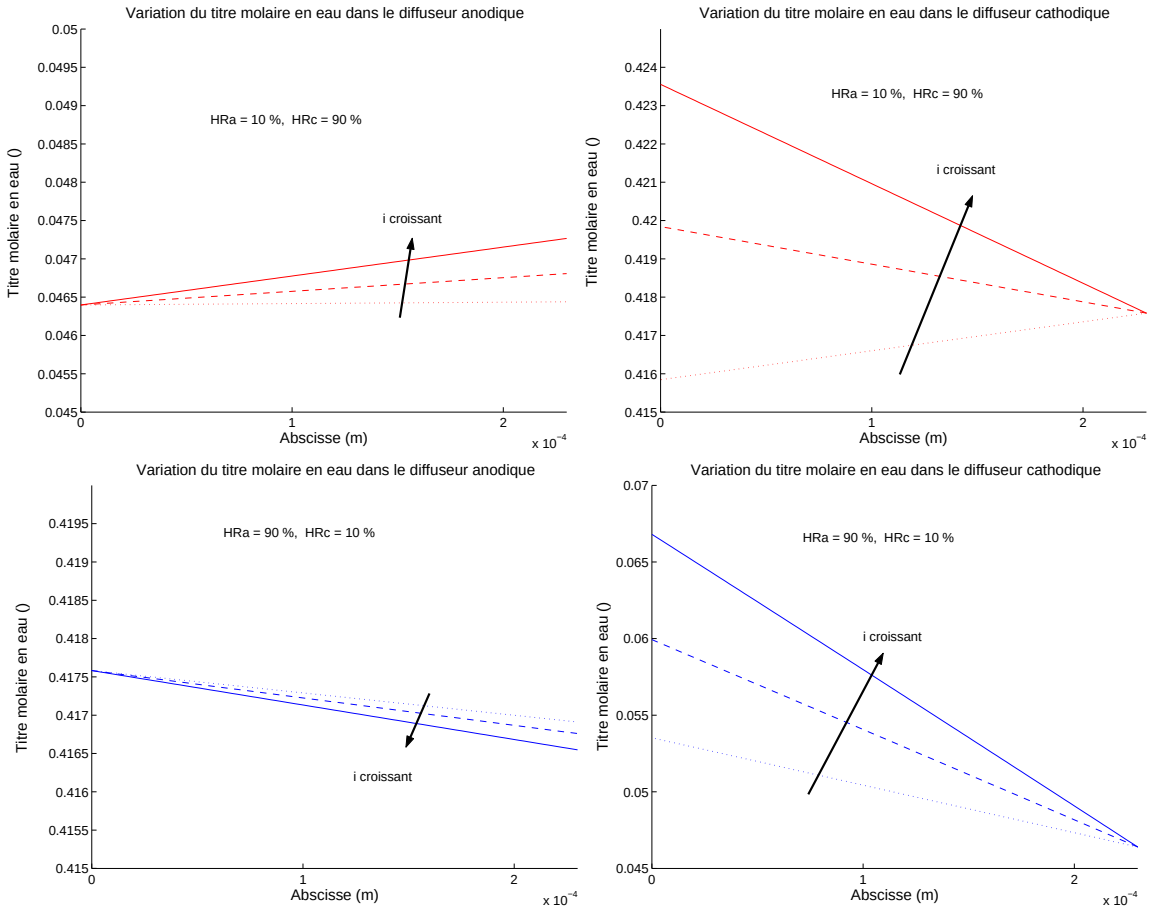


Fig. II.8 – Variation des titres molaires en eau dans les diffuseurs anodique et cathodique pour différentes densités de courant (trait pointillé : $i = 0.1\ A/cm^2$, discontinu $i = 0.3\ A/cm^2$ et plein $i = 0.5\ A/cm^2$.

Les variations de concentrations des gaz dans les diffuseurs sont quasi nulles pour ce modèle 1D isotherme permanent sans condensation. Ces profils confirment les observations formulées à partir du calcul préliminaire des résistances de diffusion. En effet, il s'agit d'un

transport purement diffusif de gaz sans consommation (ou production) d'espèces. On peut également observer que ces variations sont plus importantes dans le diffuseur cathodique que dans le diffuseur anodique. En effet, le faible titre molaire en oxygène côté cathodique, dû à la présence de l'azote dans l'air, permet d'expliquer les variations plus importantes du titre molaire en eau. Enfin, il faut noter que ces variations sont légèrement dépendantes de la densité de courant, bien que l'influence de celle-ci reste faible.

On peut alors en conclure que les concentrations en eau aux interfaces membrane / diffuseurs, c'est à dire les teneurs en eau déduites par les isothermes de sorption, sont globalement imposées par les humidités relatives des gaz en entrée de pile.

II.4.3 Humidification de la membrane

Une bonne humidification de la membrane est primordiale pour réduire la résistance au transport des protons (Chapitre III) et ainsi obtenir de bonnes performances électriques. Il est alors intéressant d'observer les profils de teneur en eau dans l'épaisseur de la membrane en fonction des conditions de fonctionnement (densité de courant et humidités relatives des gaz en entrée).

La précédente remarque et l'analyse des profils de teneur en eau dans la membrane permettent de formuler quelques recommandations pour l'humidification des gaz. Les profils de teneur en eau dans la membrane pour les deux cas de fonctionnement précédents sont donnés sur la figure (II.9).

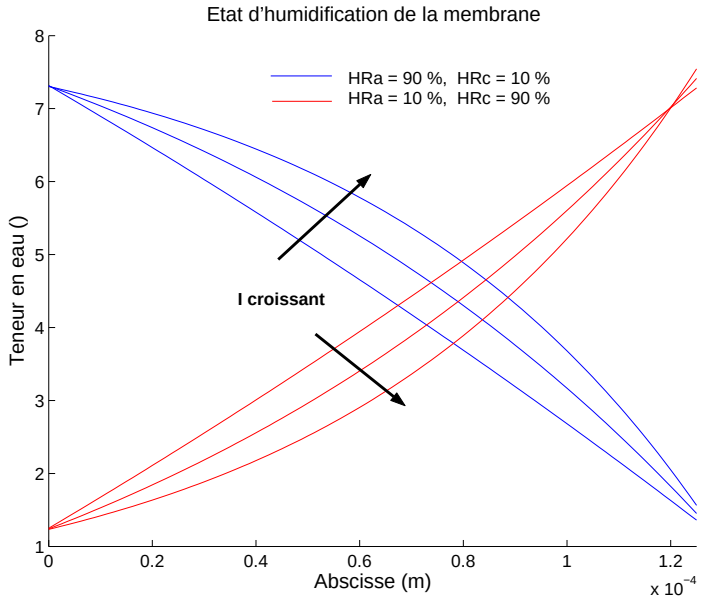


Fig. II.9 – Variation de l'humidification de la membrane en fonction des conditions de fonctionnement (pour $i = 0.1\ ;\ 0.3\ ;\ 0.5\ A/cm^2$).

On peut observer sur cette figure l'influence du transport par électro-osmose sur l'état

d'humidification de la membrane [NW93]. Aux faibles densités de courant, le profil de teneur en eau dans la membrane se rapproche du profil linéaire imposé par le flux diffusif. En revanche, aux plus fortes densités de courant, le flux électro-osmotique tend à transporter l'eau par convection de l'anode vers la cathode : les profils présentent alors une courbure.

Si l'anode est suffisamment hydratée, cet effet assure alors une bonne hydratation de la membrane [OXT96]. Il faut cependant vérifier que l'évacuation de l'eau à la cathode est possible sous peine de noyer l'électrode. Ce point est discuté plus en détail dans le chapitre (Chapitre IV), à l'aide de la connaissance des champs de température dans l'AME.

En revanche, si l'anode n'est pas suffisament humidifiée, celle-ci risque de s'assécher davantage lorsque la densité de courant augmente. Les profils de teneur en eau dans la membrane présentent alors une valeur moyenne plus faible que dans le cas inverse et les résistances électriques en résultant sont largement plus importantes. Il est alors préférable d'humidifer fortement les gaz du côté anodique et plus faiblement à la cathode, côté où l'eau est produite. Il faut remarquer que ces résultats traduisent seulement le transport de matière dans l'épaisseur de l'AME. Dans la pratique, les piles à combustibles sont majoritairement alimentées avec de l'hydrogène sec (seul l'air ou l'oxygène sont humidifiés). Une discussion sur ce point est donnée dans le chapitre (Chapitre VI) où les transferts de matière dans les canaux d'alimentation sont étudiés.

II.5 Conclusions

Le transport de l'eau dans la membrane, dont dépend fortement l'ensemble du comportement thermo-électrique du système, a pu être modélisé grâce à l'analyse des descriptions proposées dans la littérature. L'équivalence entre les deux principales descriptions (modèle de type mileu poreux et modèle phénoménologique) a pu être montrée si on néglige le transport des protons par les gradients de pression dans le modèle en milieu poreux. Toutefois, les paramètres mis en jeu dans les équations sont difficiles à mesurer et la discussion sur leurs valeurs est encore ouverte.

Différents modes d'évacuation de l'eau ont pu être observés en fonction de la densité de courant et des humidités relatives. L'eau produite en pile peut être évacuée des deux côtés à la fois ou exclusivement à l'anode ou à la cathode. Le flux d'eau dans la membrane mérite alors d'être caractérisé pour traduire le comportement en eau de la cellule. La compréhension de ces mécanismes permet de proposer quelques recommandations sur les conditions de fonctionnement d'une pile PEMFC. Ces résultats sont cependant assujettis à l'hypothèse d'une répartition parfaitement uniforme des gaz sur la surface de l'électrode. Cette condition ne peut être remplie que si la pile est alimentée avec un fort excès par rapport à la stœchimétrie, excès permettant de négliger les variations de concentration en gaz dues à la consommation des gaz et au bilan hydrique. L'influence d'une répartition non uniforme des gaz sur la surface de l'électrode est discutée dans le chapitre (Chapitre VI). Aux faibles intensités, il est nécessaire d'humidifier fortement les gaz en entrée, car l'eau produite n'est pas suffisante pour hydrater la membrane correctement. En revanche, aux fortes densités de courant, il est recommandé d'humidifier plus particulièrement les gaz à l'anode pour compenser le flux électro-osmotique (dirigé de l'anode vers la cathode) et la production d'eau à la cathode. Afin de contrer le flux électro-osmotique, important aux fortes intensités, on peut choisir de n'humidifier que

légérement les gaz à la cathode, afin de créer un gradient de concentration en eau important entre les deux faces de la membrane. Ce gradient se traduit par l'apparition d'un flux diffusif dirigé de la cathode vers l'anode qui va s'opposer au transport par électro-osmose.

Enfin, rappelons que cette description des transferts de matière dans les diffuseurs et en particulier dans la membrane est nécessaire pour la modélisation des transferts de charges et de chaleur dans la pile. En effet, la résistance protonique est fortement dépendante de l'état d'hydratation de la membrane et celle-ci est responsable d'un dégagement de chaleur non négligeable. Cette étape est alors primordiale pour la caractérisation de l'ensemble des phénomènes de transport dans le cœur de pile.

III

Description des transferts de charges aux électrodes

Sommaire

III.1 Elements de thermodynamique 51
III.1.1 Puissance fournie 52
III.1.2 Puissance dégradée en chaleur 53
III.1.3 Puissance électrique idéale 55
III.1.4 Rendement énergétique réversible 58
III.2 Calcul de la tension en fonctionnement 58
III.2.1 Rappels électrochimiques 59
III.2.2 Equation de Nernst 62
III.2.3 Surtensions d'activation et de concentration 62
III.2.4 Surtension ohmique 64
III.2.5 Tension totale d'une cellule 66
III.3 Modèle de la GDE 67
III.3.1 Mise en place du modèle 67
III.3.2 Modélisation de l'anode 69
III.3.3 Modélisation de la cathode 72
III.4 Résultats 73
III.4.1 Comparaison des modèles d'électrodes 74
III.4.2 Caractéristiques courant-tension 75
III.4.3 Puissances dissipées 77
III.5 Conclusion 78

L'intensité produite par une pile à combustible est créée par le mouvement des espèces chargées dans le cœur de pile. Pour les PEMFC, les charges mises en jeu sont les protons et les électrons. Leur production à l'anode et leur recombinaison à la cathode sont respectivement assurées par les réactions catalysées d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Ces deux demi-réactions, localisées aux niveaux des électrodes, permettent la conversion des énergies chimiques en énergie électrique. La description des transferts de charges aux électrodes est par conséquent primordiale pour mieux appréhender les performances électriques d'une pile à combustible.

Pour débuter, nous nous intéresserons à la caractérisation théorique de la puissance électrique réversible pour un tel système. L'introduction des grandeurs thermodynamiques H, S et G permet de définir repectivement l'énergie totale fournie au système, la part dissipée en chaleur et finalement l'énergie électrique disponible. Les variations de ces grandeurs avec la température et la pression sont détaillées. Les cas correspondant à de l'eau produite sous forme liquide ou vapeur peuvent alors être comparés. Enfin, le rendement théorique réversible peut être évalué.

Ensuite, le fonctionnement réel (non réversible) de la pile est étudié. Les différentes surtensions en pile sont identifiées puis quantifiées. Pour cela, quelques rappels électrochimiques sont donnés pour introduire les équations de Nernst et de Butler-Volmer. Grâce aux corrélations pour la conductivité protonique de la membrane et aux précédentes équations, il est possible d'évaluer les surtensions ohmiques, d'activation et de concentration pour une cellule en fonctionnement.

Une attention particulière est portée à l'estimation des surtensions d'activation dues aux polarisations des réactions électrochimiques. Ces surtensions (notamment à la cathode) correspondent aux plus fortes chutes de tension, qu'il est nécessaire de caractériser finement. Nous avons alors mis en place le modèle de la « Gas Diffusion Electrode » (GDE) permettant une description des transferts de masse et de charges dans l'épaisseur de l'électrode, contrairement aux formalismes de Tafel ou de Butler-Volmer valides pour des électrodes planes.

Enfin, les différentes modélisations permettent le calcul de la tension en fonctionnement d'une cellule en fonction des conditions d'alimentation, de la température et de la densité de courant désirée. Les différentes approches pour le calcul des surtensions d'activation sont discutées et les atouts du modèle de la GDE sont mis en avant. Pour terminer, les caractéristiques courant-tension d'une cellule puis les densités de puissance utile sont simulées pour discuter des conditions d'humidification des gaz.

élément	Grandeurs thermodynamiques				
	M	Cp	ΔH^0	S^0	ΔG^0
	(g/mol)	$(J/K/mol)$	(kJ/mol)	$(J/K/mol)$	(kJ/mol)
H_2	2	28.8	0	130.68	0
O_2	32	29	0	205.14	0
H_2O_{liq}	18	75.29	-285.83	69.61	-237.13
H_2O_{vap}	18	33.58	-241.82	188.83	-228.57

TAB. III.1 – Données thermophysiques des composants de la réaction de combustion de l'hydrogène dans les conditions standard de température et de pression.

III.1 Elements de thermodynamique

Une approche thermodynamique permet de définir le fonctionnement idéal et réversible d'un système. Pour notre cas, nous nous intéresserons à la conversion des énergies chimiques des réactifs en énergie électrique (et thermique).

Du point de vue thermodynamique, la pile peut être représentée à l'aide d'une « boîte noire » avec comme entrées les énergies chimiques des composants de la réaction et comme sorties celles des réactifs (ici, l'eau), la puissance électrique produite et l'énergie dégradée en chaleur. Cette approche peut se schématiser comme sur la figure (III.1).



Fig. III.1 – Approche thermodynamique, type « boîte noire » pour une pile PEMFC.

Grâce aux tables thermodynamiques usuelles [AdP02], ces différentes grandeurs sont facilement connues. L'ensemble des données thermodynamiques utilisées sont répertoriées dans le tableau (III.1). Ces valeurs correspondent aux ***conditions standards de température et de pression***. L'état standard se définit comme l'état d'un consituant pur à pression atmosphérique et à température ambiante, c'est-à-dire à $T = 25\ ^oC$ $(298\ K)$, $P = 1\ bar$ et avec une activité $a = 1$. Pour un liquide, il s'agit d'une solution où la concentration est unitaire ; et pour un gaz, il doit être à l'état pur, soit à pression partielle unitaire.

L'ensemble des considérations thermodynamiques développées dans la suite est couramment admis et peut être trouvé facilement dans tout cours de thermodynamique [AdP02]. Cependant, l'application de cette théorie au cas de la pile à combustible mérite qu'on s'y attarde.

III.1.1 Puissance fournie

Pour estimer l'énergie apportée au système, il est nécessaire d'utiliser la définition de l'***enthalpie***. Cette grandeur est caractéristique de l'énergie totale fournie au système par les forces de liaisons chimiques des différents composants. Nous verrons dans la suite que seule une partie de cette énergie est convertible en travail (électrique pour notre cas). On peut montrer que la variation d'enthalpie d'un système fermé est égale à la chaleur apportée au système à pression constante et sans production de travail supplémentaire.

La puissance fournie à la pile correspond aux enthalpies des gaz réactifs (H_2 et O_2) diminuées de celles des produits de la réaction (seulement l'eau). Rappelons ici, la réaction globale dans une pile PEMFC :

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq,vap} \tag{III.1}$$

Il est alors facile de déduire l'enthalpie totale fournie au système, par la connaissance des enthalpies de chaque composant. En respectant les coefficients stoechiométriques de la précédente réaction, il vient :

$$\Delta H^0_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{liq,vap}} = \Delta H^0_{H_2O_{liq,vap}} - \Delta H^0_{H_2} - 1/2\Delta H^0_{O_2} \tag{III.2}$$

Par définition, l'enthalpie de formation des corps simples dans les conditions standards de température et de pression est nulle.

On obtient alors les valeurs suivantes :

$$\boxed{\begin{array}{ll} \Delta H^0_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{liq}} = -285.8\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ \Delta H^0_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{vap}} = -241.8\ kJ/mol_{H_2}, & \end{array}} \tag{III.3}$$

Suivant les approches, l'eau produite est liquide ou vapeur. Nous verrons par la suite que les performances réversibles de la pile restent inchangées si l'on considère l'eau produite sous forme liquide ou gazeuse, bien que les enthalpies présentent un écart non négligeable. Seule la chaleur dégagée par la réaction est modifiée d'une valeur équivalente à la chaleur de vaporisation de l'eau comme nous le démontrerons en fin de partie. Dans notre modélisation, l'eau est produite sous forme liquide, car les électrodes, lieux de production de l'eau, sont encore imprégnées d'électrolyte (Nafion). Nous considérerons donc que l'eau est produite sous forme liquide puis vaporisée au niveau de l'interface entre les électrodes et les diffuseurs. La chaleur latente de vaporisation, ou plus exactement l'enthalpie de désorption de l'eau dans la membrane, est alors prise en compte indépendamment de la cinétique de réaction. Une description plus détaillée de ce phénomène est donnée dans le chapitre où sont discutés les transferts de masse dans le cœur de pile (Chapitre II).

Les températures de fonctionnement, et parfois les pressions en pile, sont généralement plus élevées que celles imposées par les conditions standard, augmentant alors les énergies mises en jeu. Les conséquences des variations de température et de pression sur l'enthalpie sont décrites ci-dessous.

Dépendance en fonction de la température

Une augmentation de température se traduit par une augmentation de l'enthalpie du système. La relation entre ces deux grandeurs à pression constante est traduite par ***la capacité calorifique à pression constante*** Cp, définie comme suit :

$$Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{III.4}$$

Pour les températures de fonctionnement considérées (inférieures à 100 ^oC), les variations de température par rapport aux conditions standards (25 ^oC) sont faibles et permettent de supposer les capacités calorifiques constantes dans la plage considérée. Il vient alors :

$$\begin{array}{rcll} \Delta H & = & \int_{T_{ref}}^{T} Cp dT & \text{à pression constante,} \\ & = & Cp\Delta T, & \text{si } Cp \text{ est constant.} \end{array} \tag{III.5}$$

A partir des valeurs des capacités calorifiques respectives de chaque élément (tableau (III.1)), considérées constantes dans l'intervalle de température considéré, il est alors facile d'estimer l'enthalpie apportée au système pour différentes températures de fonctionnement.

En particulier, pour une pile fonctionnant à 80 ^oC et 1 bar, l'enthalpie totale fournie à la pile est de :

$$\boxed{\begin{array}{rll} \Delta H_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -284.1\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ \Delta H_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -242.3\ kJ/mol_{H_2}, & \end{array}} \tag{III.6}$$

Les variations avec la température de l'enthalpie (dans la gamme étudiée) sont relativement faibles. Nous verrons par la suite que la puissance électrique et la chaleur dissipée sont plus sensibles aux variations de températures.

Dépendance en fonction de la pression

Dans le cas des gaz parfaits, on peut montrer que l'enthalpie est indépendante de la pression dans le système. Les variations de pression n'ont alors aucune influence sur l'enthalpie des gaz parfaits.

$$\Delta H_{P_1 \rightarrow P_2} = 0 \tag{III.7}$$

Pour notre modélisation nous travaillerons à pression ambiante ($P = 1\ bar$) pour l'eau liquide ou à pression de saturation ($P = Psat$) pour la vapeur d'eau. Mais comme l'enthalpie est indépendante de la pression de vapeur d'eau, la valeur calculée précédemment (III.6) à 80 ^oC et 1 bar pour l'eau vapeur correspond à l'enthalpie de la réaction à la pression de vapeur saturante (80 ^oC et $P = P_{sat}$).

III.1.2 Puissance dégradée en chaleur

L'énergie fournie au système par le biais des enthalpies des réactifs n'est pas entièrement convertie en électricité. Une part de cette énergie est dissipée en chaleur, traduisant les variations d'***entropie*** du système. Cette grandeur traduit le désordre moléculaire dans le système.

Selon le second principe de la thermodynamique, l'entropie d'un système soumis à une transformation spontanée augmente (ou est constante). Ces variations d'entropie traduisent alors les irréversibilités de la transformation.

Une augmentation de l'entropie du système est responsable d'un dégagement de chaleur à température fixée qui peut se quantifier comme suit :

$$Q = T\Delta S \tag{III.8}$$

A partir de l'équation de la réaction (III.1) et des entropies standard des éléments (tableau (III.1)), on peut calculer la variation d'entropie du système lors de la réaction comme suit :

$$\Delta S^0_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq,vap}} = S^0_{H_2O_{liq,vap}} - S^0_{H_2} - 1/2S^0_{O_2} \tag{III.9}$$

On obtient alors, pour de l'eau liquide ou vapeur :

$$\boxed{\begin{array}{ll} \Delta S^0_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -163.3\ J/mol_{H_2}/K, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ \Delta S^0_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -16.0\ J/mol_{H_2}/K, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et à } P_{sat} \end{array}} \tag{III.10}$$

Attention toutefois, pour le calcul de l'entropie de la réaction de l'eau vapeur. Il est nécessaire de se ramener à la pression de vapeur saturante à la température désirée pour que ce calcul ait un sens (la vapeur d'eau n'existe pas à des températures inférieures à 100 ^oC à pression ambiante !). Les variations d'entropie avec la pression sont explicitées par la suite.

On en déduit alors facilement les dégagements de chaleur associés à la réaction (III.1) grâce à l'équation (III.8) :

$$\boxed{\begin{array}{ll} Q_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -48.7\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ Q_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -4.8\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et à } P_{sat} \end{array}} \tag{III.11}$$

Le signe négatif des relations (III.11) signifie que dans les deux cas, la réaction est la source d'un dégagement de chaleur. On qualifie alors ces réactions de réactions exothermiques. Les réactions mises en jeu dans la pile PEMFC sont donc ***exothermiques***. De la même façon que pour l'enthalpie, il est nécessaire de recalculer ses valeurs dans les conditions de fonctionnement de la pile ($T = 80\ ^oC$ et $P = 1\ bar$ pour de l'eau liquide et $T = 80\ ^oC$ et $P = Psat$ pour de l'eau vapeur).

Dépendance en fonction de la pression

Une augmentation de la pression, donc de l'agitation globale des molécules, est responsable d'une augmentation d'entropie du système.

Dans le cas d'un gaz parfait, la variation d'entropie se déduit de la variation du travail réversible fournie par le système lors d'une transformation réversible isotherme :

$$Q_{rev} = -W_{rev} \tag{III.12}$$

A partir de la définition du travail W_{rev} et de l'équation d'état des gaz parfaits, $PV = nRT$, il vient facilement pour une transformation de l'état initial i à l'état final f :

$$Q_{rev} = -W_{rev} = \int_i^f pdV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln \frac{P_f}{P_i} \tag{III.13}$$

Cette relation permet le calcul de la variation d'entropie due à un changement de pression du système, dans le cas de gaz parfaits. Pour les conditions de fonctionnement considérées (1 *bar*), cette équation n'est nécessaire que pour ramener les entropies calculées à la pression de saturation dans le cas d'une production d'eau vapeur pour conserver le sens physique du problème.

Dépendance en fonction de la température

Dans le cas d'un changement de température du système (T_i, état initial et T_f état final), la variation d'entropie en résultant s'écrit par définition :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \tag{III.14}$$

Si on considère que la transformation se fait à pression constante et que les capacités calorifiques sont constantes dans la gamme de température envisagée, on a :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{Cp dT}{T} = Cp \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{III.15}$$

Ainsi on en déduit les entropies des réactions de production de l'eau sous forme vapeur ou liquide et les dégagements de chaleur qui leur sont associés :

$$\boxed{\begin{array}{rl} \Delta S_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -158.0\ J/mol_{H_2}/K, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ \Delta S_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -39.7\ J/mol_{H_2}/K, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et à } P_{sat} \end{array}} \tag{III.16}$$

$$\boxed{\begin{array}{rl} Q_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -55.8\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ Q_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -14.0\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et à } P_{sat} \end{array}} \tag{III.17}$$

III.1.3 Puissance électrique idéale

Enfin, l'énergie qui reste disponible au système correspond au travail réversible. Cette énergie est donnée par l'***enthalpie libre de Gibbs*** qui s'écrit :

$$G = H - TS \tag{III.18}$$

On peut alors en déduire que les variations d'enthalpie libre à température constante correspondent à la différence entre l'énergie fournie par les enthalpies des réactifs et celle dissipée en chaleur :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - Q_{rev} \tag{III.19}$$

Pour le cas qui nous intéresse, les enthalpies libres de Gibbs ont pour valeurs :

$$\begin{array}{rl} \Delta G_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -237.1\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ \Delta G_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -237.1\ kJ/mol_{H_2}, & \end{array} \quad \text{(III.20)}$$

$$\begin{array}{rl} \Delta G_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{liq}} = -228.3\ kJ/mol_{H_2}, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ \Delta G_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} = -228.3\ kJ/mol_{H_2}, & \end{array} \quad \text{(III.21)}$$

On peut vérifier que les valeurs de l'enthalpie libre pour les deux réactions à une température donnée sont égales. Que l'eau soit produite en phase liquide ou gazeuse, les énergies disponibles à la conversion sont égales. L'écart relevé sur les enthalpies de réaction, qui se répercute sur les chaleurs de réaction, correspond à la chaleur latente de vaporisation de l'eau ($Lv = 44\ kJ/mol$ à $25\ ^oC$ et $Lv = 41.8 kJ/mol$ à $80\ ^oC$). La condensation de l'eau est responsable uniquement d'un dégagement de chaleur et ne permet pas une production supplémentaire de travail.

Thermodépendance des énergies de réaction

Les différentes remarques précédentes permettent le calcul des énergies (fournies, dissipées et utiles) en fonction de la température. Ces valeurs sont représentées sur la figure (III.2) où elles sont tracées pour une gamme de température de 323.15 K à 383.15 K.

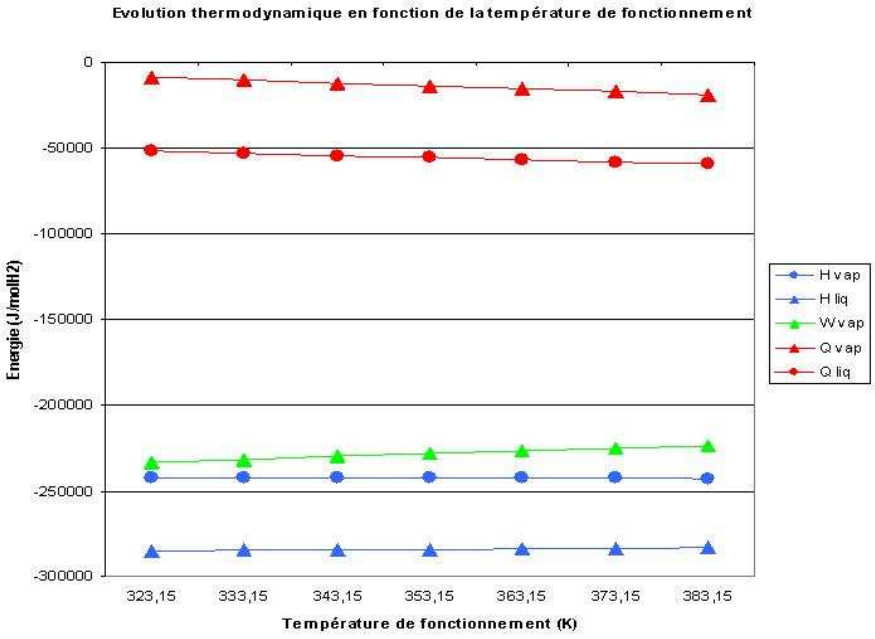


Fig. III.2 – Evolution des grandeurs thermodynamiques avec la température de fonctionnement.

On peut alors constater que les variations d'enthalpie avec la température sont faibles. L'énergie disponible pour la réaction est donc quasi constante avec la température. En revanche, il faut noter une augmentation de la chaleur dissipée dans le système, associée à une baisse de la puissance utile électrique.

Tension réversible

Si l'intégralité du travail estimé par l'enthalpie libre de Gibbs est converti en travail électrique, on peut alors écrire :

$$W_{rev} = qE^0 = \Delta G \tag{III.22}$$

avec q la charge échangée.

Dans le cas de notre réaction, la charge est de deux électrons par molécule d'hydrogène consommée. Il vient alors :

$$\boxed{E^0 = -\frac{\Delta G}{2F}} \tag{III.23}$$

avec F la constante de Faraday, correspondant à la charge d'une mole d'électrons, $F = 96485\ C$.

On peut alors calculer les tensions idéales réversibles d'une pile alimentée :

$$\boxed{\begin{array}{ll} E^0 = 1.23\ V, & \text{à } 25\ ^oC \text{ et } 1\ bar \\ E^0 = 1.18\ V, & \text{à } 80\ ^oC \text{ et } 1\ bar \end{array}} \tag{III.24}$$

La variation de la tension rébversible en fonction de la température est donnée sur le graphe (III.3).

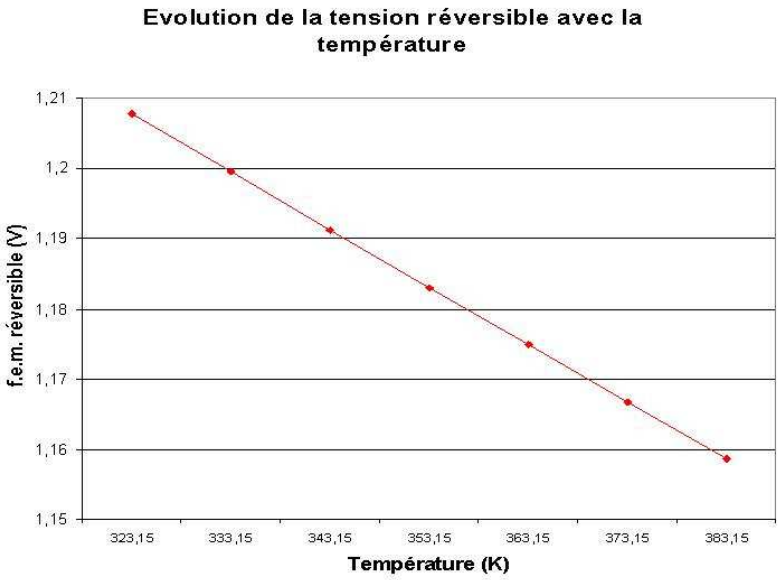


Fig. III.3 – Evolution de la tension idéale réversible avec la température de fonctionnement.

Plus la température est élevée, plus la tension réversible baisse. La baisse constatée peut paraître nuisible, mais cette approche ne prend pas en compte les nombreuses irréversibilités en fonctionnement qui peuvent diminuer avec la température. Ces tensions correspondent à la tension maximale théorique délivrée par une pile ne présentant aucune irreversibilité. Nous verrons dans la suite comment estimer les pertes électriques dues à ces différentes irréversibilités électrochimiques.

III.1.4 Rendement énergétique réversible

A partir des précédentes considérations, on peut directement estimer le rendement énergétique réversible. Ce rendement correspond au rendement d'un système idéal où la part d'énergie utile dégradée en chaleur par les irréversibilités est nulle.

Ce rendement se calcule par le rapport de l'énergie disponible sur l'énergie fournie au système. D'après les définitions précédentes, on peut écrire :

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{III.25}$$

Dans le cas d'un fonctionnement à 80 ^oC avec une production d'eau liquide, le rendement théorique est de 80% et peut monter jusqu'à 95% si l'eau est produite sous forme gazeuse. Ces rendements importants sont bien supérieurs à ceux que l'on peut espérer d'une machine thermique, limités par les rendements de Carnot. Ceux-ci s'écrivent comme suit pour une machine fonctionnant à la température T_2 et refroidit à la température T_1 :

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{III.26}$$

Pour exemple, une turbine à vapeur fonctionnant à 400 ^oC (675 K) avec une évacuation de l'eau dans un condenseur à 50 ^oC (325 K) présente un rendement de Carnot de 52%. Le rendement de ces machines, même parfaitement optimisées, ne peut donc pas dépasser cette limite. Les rendements théoriques élevés des piles à combustibles sont leur premier atout. Pour des températures de fonctionnement relativement faibles, on peut espérer atteindre des rendements énergétiques bien supérieurs à ceux des machines thermiques. Cependant, ces rendements théoriques ne sont jamais atteints du fait des irréversibilités en fonctionnement que nous allons détailler dans la suite.

III.2 Calcul de la tension en fonctionnement

Les rendements précédemment décrits ne sont jamais atteints en réalité. Les irréversibilités apparaissant en fonctionnement sont responsables d'une dégradation d'énergie électrique en chaleur. Il faut notamment prendre en compte la résistance au transfert des protons dans la membrane et les pertes par activation dues aux cinétiques de réaction. Les différentes pertes de potentiel dans une cellule en fonctionnement peuvent être visualisées sur une courbe caractéristique courant-tension. Une illustration schématique de cette courbe est donnée sur la figure (III.4) [LD].

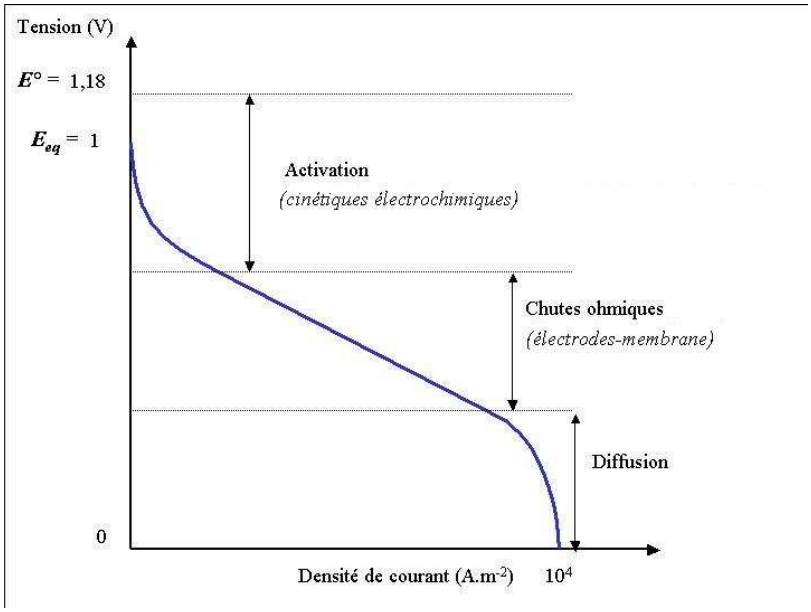


Fig. III.4 – Mise en évidence des surtensions en fonctionnement sur une caractéristique courant-tension.

La tension maximale ($E^0 = 1.18\ V$ à $80\ ^oC$) a été calculée dans la section précédente. La tension à vide (ou à l'équilibre) E^{eq}, inférieure à E^0, est donnée par la relation de Nernst. Sur cette courbe de polarisation, il est possible de distinguer trois zones de fonctionnement. La première chute de potentiel aux faibles densités de courant est due aux cinétiques de transfert de charges à l'interface électrochimique. Nous verrons dans la partie (III.2.1) qu'une part d'énergie est nécessaire à l'amorçage des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes. La partie linéaire traduit un comportement résistif aux densités de courant moyennes. Cette résistance est généralement attribuée à la résistance protonique de l'électrolyte. Enfin, aux fortes densités de courant, on peut observer une chute rapide du potentiel se traduisant par un courant limite. Les phénomènes responsables de cette chute de potentiel observée expérimentalement ne sont pas encore clairement identifiés, mais sont en général liés aux problèmes de diffusion des gaz jusqu'aux sites catalytiques. Il peut s'agir d'une alimentaion insuffisante en gaz aux fortes densités de courant ou d'une gêne créée par la condensation de l'eau aux électrodes.

L'objectif de cette section est de pouvoir déterminer les différentes surtensions en pile afin d'estimer la tension totale d'une cellule PEMFC en fonctionnement.

III.2.1 Rappels électrochimiques

Avant de développer les calculs suivants, il n'est pas inutile de revenir sur certains éléments d'électrochimie. Après un court rappel des conventions électrochimiques, la théorie du complexe activé est introduite afin de pouvoir définir les constantes de vitesse de réaction mises en jeu dans la pile.

Conventions [Gir]

Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction, les électrochimistes utilisent généralement les conventions suivantes pour la description d'un générateur :

– ***A l'anode*** se produit majoritairement la réaction d'oxydation (A : oxydant et B : réducteur) :

$$B \rightarrow^{\vec{k_{ox}}} A + \nu_e e^- \tag{III.27}$$

où ν_e est le nombre d'électrons échangés.
Le courant parcourant l'électrode est positif (les électrons partent) et le potentiel d'électrode est également positif.

$$\boxed{i_{ox} > 0 \qquad V_a > 0} \tag{III.28}$$

– ***A la cathode***, on a la réaction de réduction :

$$A + \nu_e e^- \rightarrow_{\vec{k_{red}}} B \tag{III.29}$$

Et inversement, le courant parcourant la cathode est négatif (les électrons arrivent) ainsi que le potentiel d'électrode.

$$\boxed{i_{red} < 0 \qquad V_c < 0} \tag{III.30}$$

Remarquons que les flèches portées par les constantes de demi-réaction $\vec{k_{ox}}$ et $\vec{k_{red}}$ correspondent au sens de celles-ci (réactions réversibles).

Théorie du complexe activé [Lap]

Pour tout type de réaction chimique ou électrochimique, le système constitué des réactifs et des produits de réaction évolue d'un état initial vers un état final. Le changement de configuration dans le système passe nécessairement par plusieurs états intermédiaires. On peut montrer qu'il existe alors une configuration dans laquelle les liaisons entre les atomes sont faibles et l'énergie du système est maximale. Cet état du système est appelé ***complexe activé***.

A chaque configuration du système correspond une énergie potentielle calculée sur la base des interactions atomiques. Cette énergie correspond à l'enthalpie libre du système. Si l'on considère le trajet d'énergie minimal parcouru par le système entre l'état initial et l'état final, appelé chemin réactionnel, il est possible de tracer la courbe de variation de l'énergie du système pendant la réaction (figure (III.5)).

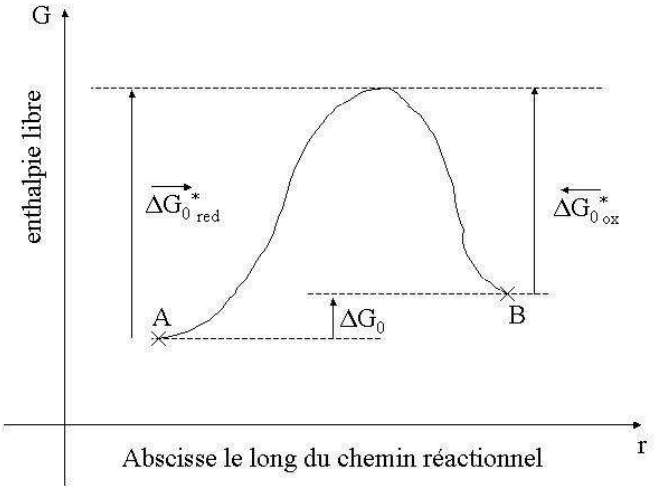


Fig. III.5 – Varation de l'énergie potentielle lors du passage de l'état initial i à l'état final f.

Le sommet de la courbe correspond à l'énergie du complexe activé. C'est donc l'énergie que doit atteindre le système pour que la réaction soit possible. Le système doit donc passer une barrière traduite par les énergies d'activation $\Delta\vec{G}^{*}_{0ox}$ et $\Delta\vec{G}^{*}_{0red}$.

Si on se place sur une électrode de travail, les deux demi-réactions d'oxydo-réduction vont se produire simultanément compte tenu du caractère réversible de la réaction. A partir de l'étude des vitesses de réaction d'oxydation et de réduction et de la théorie du complexe activé, on peut montrer que les densités de courant i_{ox} et i_{red} pour les réactions d'oxydation et de réduction s'écrivent en fonction de la différence de potentiel entre l'électrolyte et l'électrode V [Gir] :

$$\boxed{\begin{array}{rcl} i_{ox} & = & \nu_e F \vec{k_{ox}} c_B \exp\left[\frac{\alpha \nu_e F V}{RT}\right] \\ i_{red} & = & -\nu_e F \vec{k_{red}} c_A \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\nu_e F V}{RT}\right] \end{array}} \qquad \text{(III.31)}$$

avec ν_e le nombre d'électrons échangés par la réaction,
$\vec{k_i}$ les vitesses de réaction d'oxydation et de réduction,
c_A et c_B les concentrations en réactifs aux électrodes,
α le coefficient de transfert de charge de la réaction d'oxydation. Cette écriture suppose que la somme des facteurs géométriques pour l'oxydation et pour la réduction est égale à 1 ($\alpha = \alpha_{ox}$ et $\alpha_{red} = 1 - \alpha$).

Le signe négatif pour la densité de courant de la réaction de réduction se justifie par les conventions choisies dans la section (III.2.1). Ainsi, la densité de courant totale produite par la réaction électrochimique i est la somme des densités de courant produites par les réactions d'oxydo-réduction à l'électrode :

$$i = i_{ox} + i_{red} \qquad \text{(III.32)}$$

III.2.2 Equation de Nernst

Cette équation, fondamentale en électrochimie, a été démontrée par le physicien-chimiste Walter Nernst à partir de considérations sur l'équilibre thermodynamique. Cette loi peut également être formulée à l'aide de l'approche cinétique présentement développée.

Si on se place à l'***équilibre éléctrochimique***, c'est-à-dire à l'abandon ou lorsque l'électrode ne produit aucun courant, le courant correspondant à la réaction d'oxydation $B \rightarrow A + \nu_e e^-$ est égal au courant de la réaction inverse de réduction $B \leftarrow A + \nu_e e^-$ en valeur absolue :

$$V = E^{eq}, \qquad i = 0, \qquad i_{ox} = |i_{red}| = i^0 \tag{III.33}$$

Cet état d'équilibre correspond à une compensation exacte du transfert de charge dans un sens et dans l'autre de sorte que le transfert net est nul et que le système ne présente aucune évolution électrochimique. Cet état peut également être traduit par l'égalité des potentiels électrochimiques mis en jeu dans la réaction.

A partir des équations (III.31), il vient alors :

$$i^0 = \nu_e F \vec{k_{ox}} c_B^* \exp[-\alpha \nu_e F E^{eq}/RT] = \nu_e F \vec{k_{red}} c_A^* \exp[(1-\alpha)\nu_e F E^{eq}/RT] \tag{III.34}$$

D'où pour une électrode à l'équilibre :

$$E^{eq} = \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{\vec{k_{red}}}{\vec{k_{ox}}} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{c_A^*}{c_B^*} \tag{III.35}$$

Les concentrations c_A^* et c_B^* correspondent aux concentrations à l'équilibre (pour une pile à l'abandon) et sont donc égales aux concentrations imposées en entrée de pile : quand la pile ne fonctionne pas, les espèces ne sont pas consommées et, par conséquent, leur concentration est uniforme dans toute la pile (égale à celle imposée par l'alimentation). Avec plus de rigueur, les concentrations c_A^* et c_B^* auraient été remplacées par les activités a_A et a_B, pour décrire le comportement électrochimique des électrodes avec des réactifs sous une phase quelconque.

Il est possible d'éliminer les constantes de vitesses, $\vec{k_{ox}}$ et $\vec{k_{red}}$, difficilement accessibles, par l'introduction de la variation d'enthalpie libre du système ΔG_0 [Gir] :

$$\boxed{E^{eq} = -\frac{\Delta G_{B \rightarrow A + \nu_e e^-}(T)}{\nu_e F} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{a_B}{a_A}} \tag{III.36}$$

III.2.3 Surtensions d'activation et de concentration

La densité de courant totale i peut s'écrire à l'aide de l'équation (III.31) :

$$i = \nu_e F \left\{ \vec{k_{ox}} c_B \exp[(1-\alpha)\nu_e F V/RT] - \vec{k_{red}} c_A \exp[-\alpha \nu_e F V/RT] \right\} \tag{III.37}$$

où V correspond au potentiel d'électrode.

Pour une oxydation ($V > 0$) la seconde exponentielle est négligeable devant la première (pour E élevé) et le courant obtenu est bien positif. Pour une réduction ($V < 0$) on peut alors négliger la seconde exponentielle et le courant obtenu est bien négatif.

Pour éliminer les constantes de vitesses de réactions, il faut reprendre l'équation (III.34) qui introduit la densité de courant d'échange à l'équilibre i_0 :

$$\boxed{i = i_0 \left\{ \frac{c_B}{c_B^*} \exp\left[\frac{(1-\alpha)\nu_e F}{RT}\eta\right] - \frac{c_A}{c_A^*} \exp\left[-\frac{\alpha\nu_e F}{RT}\eta\right] \right\}} \tag{III.38}$$

où η est la surtension d'électrode ou l'écart à la tension d'équilibre : $\eta = V - E_{eq}$.

Cette écriture est bien connue sous le nom d'équation de Butler-Volmer. Sous cette forme ou une autre équivalente, elle permet de lier les surtensions aux électrodes aux densités de courant locales.

Si l'on se place aux fortes surtensions, il est possible de négliger une exponentielle, ce qui permet une écriture logarithmique de la surtension en fonction de la densité de courant et des concentrations en espèces réactives.

– Pour l'anode, où la surtension est positive :

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)\nu_e F}\left[\ln\frac{i}{i_0^a} + \ln\frac{c_B^*}{c_B}\right] \tag{III.39}$$

– Pour la cathode, où la surtension est négative :

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha\nu_e F}\left[\ln\frac{i}{i_0^c} + \ln\frac{c_A^*}{c_A}\right] \tag{III.40}$$

Ces équations permettent le calcul des surtensions aux électrodes en fonction de la densité de courant et des concentrations en gaz aux électrodes. Le premier logarithme traduit les ***surtensions d'activation*** et le second les ***surtensions de concentration*** [MRP01].

Une rapide description des transferts de masse au niveau de l'électrode permet de montrer que le rapport des concentrations à l'électrode et à l'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$\frac{c_i}{c_i^*} = 1 - \frac{i}{i_{lim}^i} \tag{III.41}$$

Les surtensions de concentrations se traduisent alors par l'apparition d'un courant limite où les réactifs ne sont plus suffisants pour alimenter la réaction. Pour cette valeur de courant, le potentiel de l'électrode s'annule rapidement.

Loi de Tafel

Formulée depuis 1905 par Tafel [Taf05], cette loi entre la tension et le courant dans une réaction électrochimique a été observée expérimentalement dans un premier temps :

$$\boxed{\begin{array}{rcll} \eta & = & b\log\left(\frac{i}{i_0}\right) & \text{pour } i > i_0 \\ & = & 0 & \text{pour } i \leq i_0 \end{array}} \tag{III.42}$$

Paramètres			Unité	Valeur
Caractéristiques des électrodes	Epaisseur de la couche active	L_{el}	(μm)	10
	Facteur de rugosité	γ	(-)	100
Cinétique de réduction de l'oxygène	Densité de courant d'échange	i_0^c	(A/cm^2)	$4\ 10^{-7}$
	Pente de Tafel	b^c	(mV)	120
Cinétique d'oxydation de l'hydrogène	Densité de courant d'échange	i_0^a	(A/cm^2)	$1\ 10^{-2}$
	Pente de Tafel	b^a	(mV)	30

TAB. III.2 – Paramètres des cinétiques de réaction.

où b est appeellé pente de Tafel,
et i_0 est le courant d'échange.

La forme de cette expression se retrouve à partir des équations (III.39) ou (III.40) si on néglige les variations de concentrations dans l'électrode ($c_A = c_A^*$ et $c_B = c_B^*$) :

– A l'anode, pour une surtension positive :

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)\nu_e F} \ln \frac{i}{i_0^a} \tag{III.43}$$

– A la cathode, pour une surtension négative :

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha\nu_e F} \ln \frac{i}{i_0^c} \tag{III.44}$$

On retrouve alors le comportement logarithmique de la tension avec la densité de courant mis en évidence expérimentalement par Tafel. Cette loi permet une approche asymptotique des surtensions d'activation produites dans une pile aux fortes densités de courant.

Les valeurs des coefficients de la loi de Tafel pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène se trouvent facilement dans la littérature [Ros03]. Elles sont données dans le tableau (III.2) ainsi que la valeur de γ, représentant la rugosité de l'électrode, c'est à dire le rapport de la surface active de celle-ci à sa surface macroscopique.

III.2.4 Surtension ohmique

Les principales sources de surtensions ohmiques sont attribuées au transport des protons dans la membrane. Les autres éléments de l'assemblage d'une cellule, diffuseurs et plaques bipolaires, présentent des conductivités électroniques élevées, car ils sont généralement élaborés à partir de carbone et les chutes de potentiel sont relativement faibles.

Le transfert des protons dans la membrane dépend de la conductivité protonique de celle-ci. Il a été montré dans la littérature que la conductivité du Nafion est fortement dépendante de la température mais surtout de son état d'hydratation [SZG91]. Plusieurs points de mesures expérimentaux et plusieurs corrélations en découlant ont été proposés et sont récapitulés sur la figure (III.6).

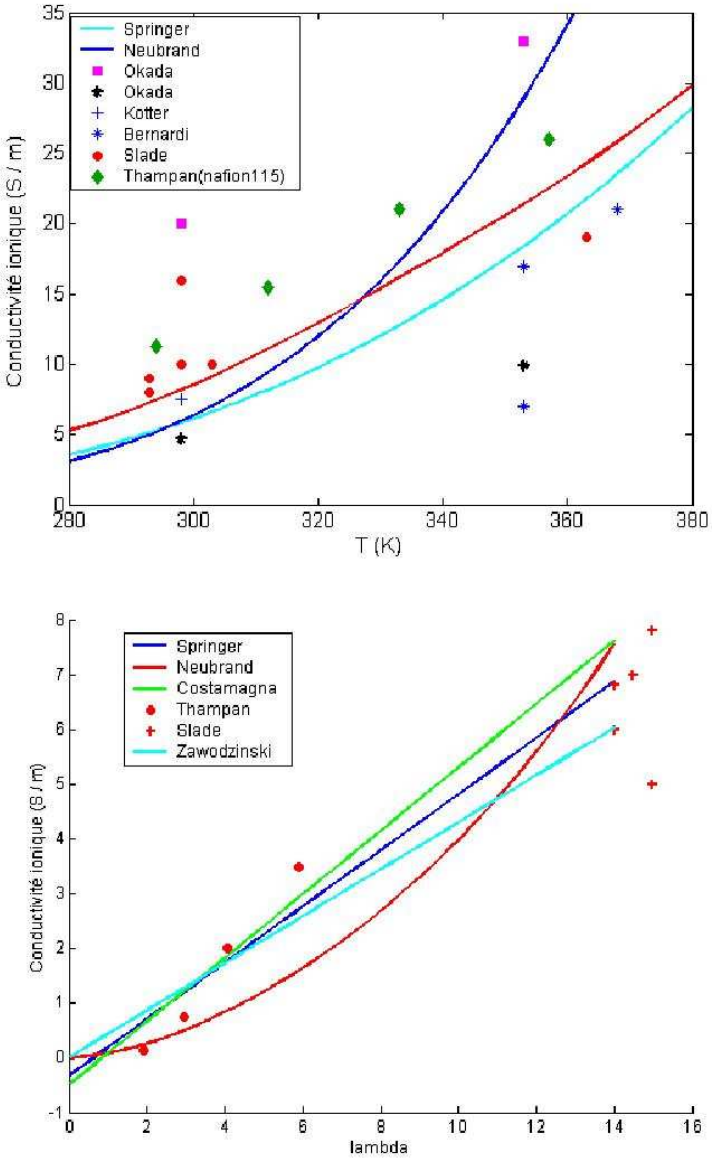


Fig. III.6 – Evolution de la conductivité protonique de la membrane Nafion 117 en fonction de la température (en contact avec de l'eau liquide) [SZG91] [Neu99] [OXM98] [KPK99] [BV92] [SCRW02] [TMTR00] et en fonction de l'hydratation de la membrane (en contact avec de la vapeur d'eau) [SZG91] [Neu99] [Cos01] [TMTR00] [SCRW02] [ZNSG91].

Il faut noter une certaine dispersion des résultats en fonction de la température (pour une membrane baignée dans de l'eau liquide) tandis que celle-ci est moindre pour la variation en fonction de la teneur en eau de la membrane (pour une membrane baignée dans de l'eau vapeur).

Dans la suite de notre modélisation, nous garderons la corrélation proposée par Springer

et col. [SZG91] pour le calcul de la résistance protonique de la membrane :

$$\sigma_{H^+} = (5.139\lambda - 3.26).10^{-3} exp\left[1263\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (S/m) \tag{III.45}$$

Cette corrélation a été obtenue à partir d'une régression linéaire sur les résultats expérimentaux pour une membrane en équilibre avec de la vapeur d'eau à 30 ^oC. La dépendance en fonction de la température est traduite par une exponentielle d'activation de type Langmuir. La résistance protonique ne peut évidemment être évaluée qu'après la connaissance du profil de teneur en eau dans la membrane. Il est donc nécessaire de disposer des résultats de la modélisation du transfert de masse dans le cœur de pile (Chapitre II).

La résistance protonique totale est alors estimée par intégration de la conductivité sur l'épaisseur de la membrane :

$$R_J = \int_0^{L_m} \frac{1}{\sigma_{H^+}(x)} dx \tag{III.46}$$

On en déduit alors la chute de potentiel associée :

$$\eta_{ohm} = R_J i \tag{III.47}$$

III.2.5 Tension totale d'une cellule

On peut alors écrire les potentiels de polarisation de chaque électrode pour le cas d'une PEMFC à partir des équations précédentes (III.23) (III.39) (III.40) :

– A l'anode, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

$$\boxed{\begin{array}{rcl} V_a & = & E^a_{eq} - \eta_a \\ V_a = -\frac{\Delta G_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-}(T,P)}{2F} & + & \frac{RT}{2F} \ln a^*_{H_2} - \frac{RT}{(1-\alpha)2F}\left[\ln \frac{i}{i^a_0} + \ln \frac{a^*_{H_2}}{a_{H_2}}\right] \end{array}} \tag{III.48}$$

Avec une activité des protons égale à 1, imposée par le pH acide du Nafion.

– A la cathode, $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

$$\boxed{\begin{array}{rcl} V_c & = & E^c_{eq} - \eta_c \\ V_c = -\frac{\Delta G_{H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-}(T,P)}{2F} & + & \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{{a^*_{O_2}}^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha 2F}\left[\ln \frac{i}{i^c_0} + \ln \frac{a^*_{O_2}}{a_{O_2}}\right] \end{array}} \tag{III.49}$$

car l'eau produite est sous forme liquide et son activité vaut 1.

Il faut noter que ces expressions ne sont valables que pour les fortes surtensions, loin de l'équilibre. Aux faibles surtensions, on est obligé d'utiliser l'écriture cinétique de la réaction et on ne peut plus négliger une exponentielle par rapport à l'autre. Les calculs ne se simplifient alors pas pour autant.

Enfin, il est possible d'écrire la tension totale délivrée par la pile en retranchant la surtension ohmique de la somme des potentiels anodiques et cathodiques :

$$\begin{array}{rcl} E & = & V_a - V_c - \eta_{ohm} \\ E & = & -\frac{\Delta G_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-}(T) + \Delta G_{1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O}(T)}{2F} - R_J i \\ & + & \frac{RT}{2F} \ln {a^*_{O_2}}^{1/2} a^*_{H_2} - \frac{RT}{2F}\left[\frac{1}{(1-\alpha)} \ln \frac{i}{i^a_0} + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{i}{i^c_0} + \frac{1}{(1-\alpha)} \ln \frac{a^*_{H_2}}{a_{H_2}} + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{a^*_{O_2}}{a_{O_2}}\right] \end{array} \tag{III.50}$$

Soit,

$$E = \underbrace{-\frac{\Delta G_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O}(T)}{2F}}_{Tension\ reversible} + \underbrace{\frac{RT}{2F}\ln {a^*_{O_2}}^{1/2} a^*_{H_2}}_{Correction\ pour\ les\ concentrations} - \underbrace{R_J i}_{Surtension\ ohmique} - \underbrace{\frac{RT}{2F}\left[\frac{1}{(1-\alpha)}\ln\frac{i}{i^a_0} + \frac{1}{\alpha}\ln\frac{i}{i^c_0}\right]}_{Surtensions\ d'activations} - \underbrace{\frac{RT}{2F}\left[\frac{1}{(1-\alpha)}\ln\frac{a^*_{H_2}}{a_{H_2}} + \frac{1}{\alpha}\ln\frac{a^*_{O_2}}{a_{O_2}}\right]}_{Surtensions\ de\ concentrations} \quad \text{(III.51)}$$

On retrouve bien dans cette expression, la tension réversible $E^0 = -\frac{\Delta G_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O}}{\nu_e F}$, définie par l'enthalpie libre de la réaction globale, les corrections de la tension réversible pour les concentrations en réactifs, les surtensions ohmiques, d'activation et de concentration. Toutefois, cette description n'est valable que pour une électrode plane, or les électrodes utilisées dans les piles sont volumiques. Les transferts se produisent sur une épaisseur de quelques dizaines de μm. Un modèle de transfert de masse et de charges au niveau des électrodes est présenté dans la section suivante.

III.3 Modèle de la GDE

Les decriptions prédédentes sont issues de la théorie électrochimique. Les expériences (et modélisations) des phénomènes de transports aux électrodes sont généralement réalisées avec des électrodes parfaitement planes. L'électrode correspond alors à une interface. Or dans la cas de la pile, nous avons vu que l'électrode présentait une épaisseur non négligeable que l'on doit prendre en compte pour une description correcte des surtensions.

III.3.1 Mise en place du modèle

A partir de résultats sur une modélisation des pores d'électrodes de forme cylindrique, Srinivasan et Hurwirtz [SH67] ont notamment montré qu'il était préférable d'utiliser une description volumique de la couche active avec un formalisme de type Butler-Volmer, plutôt qu'une description dérivée de la loi de Tafel.

Le modèle volumique de l'agglomérat [GCG+98], basé sur la présence de macro-pores dans l'électrode semble bien adapté aux électrodes anodiques et cathodiques d'une pile PEMFC. Siegel et col. [SENvS03] ont utilisé cette approche pour simuler le comportement électrochimique d'une cellule PEMFC. Grâce à ce type de modèle, il est possible de mettre en évidence les différents mécanismes physicochimiques ayant lieu aux électrodes :

- Variation des concentrations en réactif dans les pores,
- Forte dépendance de la conductivité protonique en fonction de l'hydratation,
- Effets microstructuraux (charge en platine, taille de l'agglomérat).

De plus, le transport de l'eau dans la membrane implique des modifications des mécanismes de transfert entre l'anode et la cathode. En effet, aux fortes densités de courant, l'anode tend à s'assécher alors que la cathode a tendance à être noyée. Ces disparités méritent d'être prises en compte dans notre modélisation, via des hypothèses de travail différentes pour

les deux électrodes. En revanche, pour les deux électrodes, nous ne considérerons que l'eau dans les couches de diffusion n'est présente que sous forme gazeuse : il n'y a pas d'eau liquide dans les diffuseurs.

La figure (III.7) représente la strucure schématique considérée dans le modèle de la Gas Diffusion Electrode (GDE) [RDD$^+$05]. La phase solide, ou agglomérat, est constituée d'un mélange intime de polymère électrolyte (Nafion), de carbone et de catalyseur (Pt), supposé homogène entre laquelle on observe les pores remplis de gaz.

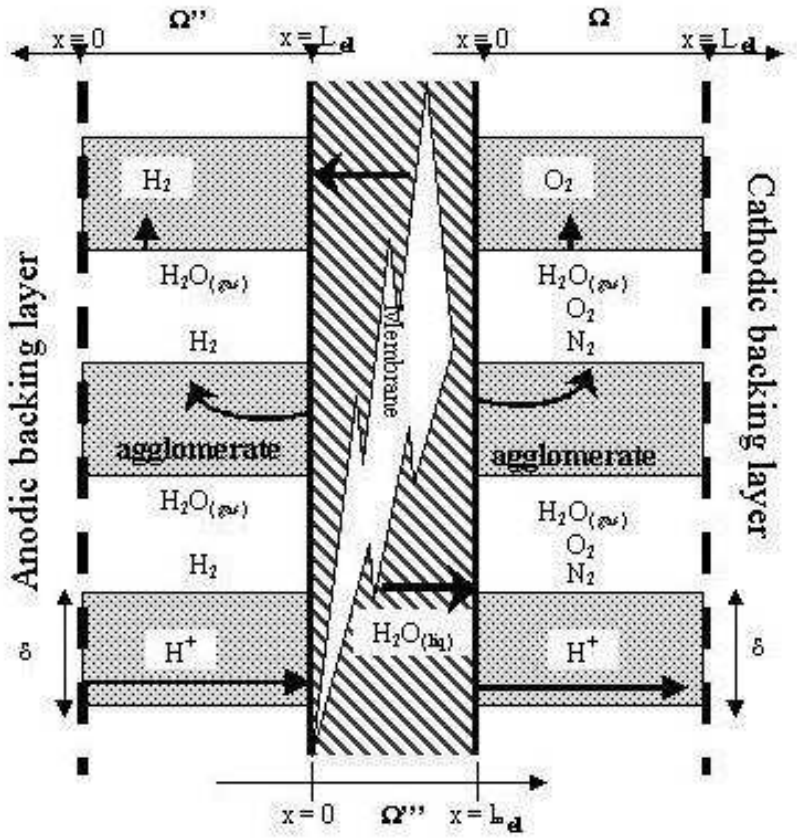


Fig. III.7 – Représentation schématique des couches actives.

La couche active est caractérisée géométriquement par son épaisseur L_{el}, sa porosité ε_{el} et le diamètre de l'agglomérat (considéré cylindrique) δ. La porosité de la couche active est définie comme suit :

$$\varepsilon_{el} = \frac{V_{pore}}{V_{pore} + V_{agg}} = \frac{S_{pore}}{S_{pore} + S_{agg}} \tag{III.52}$$

où V_i et S_i correspondent respectivement aux volumes et aux sections du pore ou de l'agglomérat.

Le diamètre du pore équivalent peut alors être estimé par :

$$d_{pore}^2 = \frac{\varepsilon_{el}}{1-\varepsilon_{el}}\delta^2 \tag{III.53}$$

Ce calcul résulte du pavage total du plan simultanément par des cylindres d'agglomérat de diamètre δ et des pores cylindriques de diamètre d_{pore}.

Middelman [Mid02] a observé expérimentalement que les performances de l'électrode augmentent avec le ratio L_{el}/δ.

Enfin, le comportement électrochimique des électrodes dépend également d'un dernier paramètre, la surface spécifique. Celle-ci, fonction de la charge en platine W_{Pt} (g/m^2), est couramment exprimée comme suit :

$$\gamma = \frac{\text{surface active du platine}}{\text{section de la cellule}} \tag{III.54}$$

A l'anode et à la cathode, l'agglomérat est traversé simultanément par un flux protonique et par un flux d'électrons. Ces deux flux sont fonction de l'abscisse x. Le flux protonique est nul aux interfaces couches actives/diffuseurs (en $x = 0$ à l'anode et en $x = L_{el}$ à la cathode) et le flux électronique est nul aux interfaces couches actives/membrane (en $x = L_{el}$ à l'anode et en $x = 0$ à la cathode). En régime permanent, la variation locale de densité de courant électronique est l'opposé de la variation de la densité de courant protonique ; et elles correspondent à la densité de courant faradique i_f donnée par la loi de Butler-Volmer.

La densité de courant totale (macroscopique) i délivrée par la cellule est alors l'intégrale sur l'épaisseur de l'électrode des densités de courant faradiques locales, celles-ci étant perpendiculaires aux cylindres de l'agglomérat dans ce modèle :

$$i = \frac{\gamma}{L_{el}} \int_0^{L_{el}} i_f dx \tag{III.55}$$

Le paramètre γ permet de prendre en compte l'aspect volumique de l'électrode. La densité de courant faradique i_f est calculée en fonction de la surface active de l'électrode (soit la surface active en platine) qu'il faut rapporter à la surface apparente de la cellule.

III.3.2 Modélisation de l'anode

L'anode des PEMFC est relativement peu étudiée, car les surtensions y sont beaucoup plus faibles qu'à la cathode. Boyer et col. [BGV+98] ont mis en évidence que la conductivité ionique de la couche active influençait les performances de l'électrode. De plus, à cause du flux d'eau électro-osmotique, dirigé de l'anode vers la cathode, le risque d'assèchement est plus important à l'anode qu'à la cathode [SLD99], entraînant alors une résistance protonique importante. A partir de ces remarques, il paraît nécessaire de décrire les chutes de potentiel ohmique dans l'électrode et les variations de concentrations d'hydrogène dans les pores de l'électrode. Cette modélisation du transfert protonique vient compléter la description des transferts de masse dans une couche active non poreuse de Rowe et Li [RL01].

Le présent modèle à l'anode est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le transport de l'eau et de l'hydrogène est considéré uniquement dans les pores de l'électrode ; il n'y a pas de diffusion de l'eau dans l'agglomérat.
- La concentration en eau dans l'agglomérat est imposée par l'équilibre thermodynamique avec la phase vapeur à l'aide des courbes de sorption.
- La conductivité protonique de l'agglomérat est directement liée à celle du matériau polymère et dépend par conséquent de son contenu en eau.
- Seule la migration des protons est considérée dans l'agglomérat.
- Les températures et pression sont uniformes dans la couche active (conformément au modèle de transfert de masse dans la cellule).

Diffusion des gaz dans les pores d'électrodes

La diffusion de l'hydrogène et de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse est décrite par les équations de Stefan-Maxwell complétées par un terme supplémentaire pour la diffusion de Knudsen dans les petits pores de la couche active [DA95] :

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{RT}{P}\left(\sum_{i,j}\left[\frac{y_i N_j - u_j N_i}{D_{ij}}\right] - \frac{N_i}{D_i^K}\right) \tag{III.56}$$

où le coefficent de diffusion de Knudsen de l'espèce i, D_i^K, s'exprime comme suit [DA95] :

$$D_i^K = d_{pore}\frac{\tau}{3\varepsilon_{el}}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{III.57}$$

avec d_{pore} et ε_{el} donnés par les équations (III.3.1) (III.3.1), et τ la tortuosité du milieu.

Le terme de Knudsen traduit la diffusion d'un mélange gazeux quand le libre parcours moyen des molécules entre deux chocs est supérieur au diamètre du pore. Les collisions se produisent alors essentiellement sur les parois du pore, plutôt qu'entre molécules. L'utilisation de ce terme supplémentaire pour décrire la diffusion d'un mélange gazeux se jusitifie par la taille des pores de l'électrode relativement faible comparée à celle des pores dans les couches de diffusion. Une étude sur la comparaison des diffusions de Fick, de Stefan-Maxwell et de Knudsen est menée dans [SCF$^+$03].

Il faut également retenir que la loi de Knudsen implique que chaque espèce diffuse indépendamment des autres (par opposition aux équations de Stefan-Maxwell) :

$$N_i^K = -D_i^K \nabla c_i \tag{III.58}$$

La consommation de l'hydrogène mène à l'équation d'équilibre massique suivante dans les pores de la couche active :

$$\frac{dN_{H_2}^a}{dx} + \frac{\gamma}{L_{el}}\frac{i_f}{2F} = 0 \tag{III.59}$$

Pour l'eau, on peut écrire(ni production, ni consommation) :

$$\frac{dN_{H_2O}^a}{dx} = 0 \tag{III.60}$$

Les conditions aux limites pour les équations (III.56) (III.59) (III.60) sont déduites des résultats du transfert de masse dans l'épaisseur de la cellule :

- les concentrations de chaque espèce à l'interface couche active/diffuseur sont connues,
- et les densités de flux molaires de l'eau et de l'hydrogène le sont également.

Migration des charges dans l'agglomérat

L'écriture du bilan protonique (III.61) et de la loi d'Ohm (III.62) dans la phase solide conduit à l'équation (III.63) donnant la distribution des surtensions dans la couche active :

$$\frac{di}{dx} = \frac{\gamma}{L_{el}} i_f \tag{III.61}$$

$$\frac{d\eta_a}{dx} = \frac{i}{\sigma_{H^+}^{eff}} \tag{III.62}$$

$$\frac{d(\sigma_{H^+}^{eff} d\eta_a)}{dx^2} - \frac{\gamma}{L_{el}} i_f = 0 \tag{III.63}$$

Seul le Nafion assure la conduction des protons : le carbone et le platine ne les conduisent pas. La conductivité protonique effective de l'agglomérat correspond alors à la conductivité du Nafion [Neu99] (Eq. (III.46)) simplement corrigée par la teneur en polymère dans l'agglomérat ε_{Nafion} :

$$\sigma_{H^+}^{eff}(x) = \varepsilon_{Nafion} \sigma_{H^+}(x) \tag{III.64}$$

Comme le contenu en eau du polymère dépend, via les isothermes de sorption, de la pression partielle en vapeur d'eau dans les pores, la conductivité ionique de l'agglomérat est alors fonction de l'abscisse x.

L'équation (III.63) doit être résolue avec les conditions aux limites suivantes :

- La densité de courant ionique est nulle à l'interface couche active/diffuseur ($-\sigma_{H^+}^{eff} \frac{d\eta}{dx} = 0$ en $x = 0$).
- Le potentiel d'électrode à l'interface membrane/couche active est considéré connu ($\eta(x = L_{el}) = \eta_0$). En pratique, η_0 est ajusté jusqu'à convergence de la densité de courant totale à la densité de courant utilisée pour la détermination de la consommation d'hydrogène dans le modèle de transfert de masse.

Enfin, les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène sont traduits par une équation dérivée du formalisme de Butler-Volmer [Ros03] :

$$i_f(x) = i_0^a \left(\exp\left[(2.3/b_{H_2})\eta_a(x)\right] \frac{y_{H_2}}{y_{H_2}^*} - \exp\left[(-2.3/b_{H_2}^*)\eta_a(x)\right] \right) \tag{III.65}$$

où $y_{H_2}^*$ est la concentration en hydrogène en circuit ouvert. Elle correspond à la concentration fournie en entrée de pile,
et b_{H_2} et $b_{H_2}^*$ sont les pentes de Tafel dans le sens direct et indirect de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Ces coefficents sont considérés égaux et leur valeur est donnée dans le tableau (III.2).

La résolution de ces équations permet de connaître les distributions en gaz dans les pores et les surtensions locales en fonction de l'abscisse.

III.3.3 Modélisation de la cathode

La majorité des auteurs s'accordent pour attribuer la principale perte de rendement (en terme de conversion électrochimique) aux phénomènes de transport à la cathode. Kim et col. [KLSC95] ont comparé les résultats de leur modèle à des données expérimentales, ce qui leur a permis de conclure que la réduction de l'oxygène est le phénomène limitant. La cathode étant le lieu de production de l'eau, il est raisonnable de négliger la résistivité protonique du polymère fortement hydraté. En revanche, l'accès de l'oxygène aux sites catalytiques peut poser des problèmes, pas seulement à cause du risque de noyage des électrodes, mais aussi à cause de la faible pression partielle de l'oxygène [MS94]. Bernardi and Verbruge [BV91] ont proposé un modéle unidimensionnel permettant la description du fonctionnement de la cathode en ne prenant en compte que la diffusion de l'oxygène dans les pores de la couche active et la cinétique de réduction.

Pour le modèle à la cathode, nous avons formulé les hypothèses suivantes :
- La diffusion de l'eau et de l'oxygène n'est considérée que dans les pores.
- La diffusion de l'eau dans l'agglomérat est négligée.
- La chute de potentiel ohmique est négligée.
- La température et la pression sont considérées uniformes.

Diffusion des gaz dans l'agglomérat

De même qu'à l'anode, la diffusion des gaz dans les pores de la couche active est décrite à l'aide de l'équation de Stefan-Maxwell avec le terme de Knudsen (III.56). La consommation de l'oxygène et la production de l'eau à la cathode mènent aux équations de bilan suivantes :

$$\frac{dN^c_{N_2}}{dx} = 0 \tag{III.66}$$

$$\frac{dN^c_{O_2}}{dx} + \frac{\gamma}{L_{el}}\frac{i_f}{4F} = 0 \tag{III.67}$$

$$\frac{dN^c_{H_2O}}{dx} - \frac{\gamma}{L_{el}}\frac{i_f}{2F} = 0 \tag{III.68}$$

Et les conditions aux limites (concentration de chaque espèce à l'interface couche active/diffuseur et les densités de flux d'eau et d'oxygène) sont à nouveau issues des résultats du transfert de masse dans la cellule.

Enfin, la réduction de l'oxygène en milieu acide (Nafion) suit une cinétique de type Butler-Volmer [GCG$^+$98] [BBH99] [JLS02] [BGA$^+$02] :

$$i_f(x) = i^c_0 \left(\exp\left(2.3/b_{O_2}\right) |\eta_c| \frac{y_{O_2}}{y^*_{O_2}} - \exp -(2.3/b^*_{O_2}) |\eta_c| \right) \tag{III.69}$$

avec b_{O_2} et $b^*_{O_2}$ les pentes de Tafel dans le sens direct et indirect de la réaction de réduction de l'oxygène. Ces coefficents sont égaux et leur valeur est donnée dans le tableau (III.2).

La résolution de ces équations (à l'anode comme à la cathode) permet un calcul des surtensions aux électrodes en fonction de la densité de courant et des conditions d'alimentation en gaz. Cette modélisation permet de décrire finement les phénomènes de transport de masse et de charge dans les couches actives.

Le principal avantage de cette modélisation est de n'utiliser que des paramètres intrinsèques à l'électrode et aux cinétiques de réactions. On peut les lister : γ, L_{el}, d_{pore}, i_0^a, i_0^c, b_{H_2}, $b_{H_2}^*$, b_{O_2}, $b_{O_2}^*$ et $\sigma_{H^+}^{eff}$. A ceux-là s'ajoutent les paramètres imposés par les conditions de fonctionnement : $N_{H_2}^a$, $N_{H_2O}^a$, $N_{N_2}^c$, $N_{O_2}^c$, $N_{H_2O}^c$, $y_{H_2}^*$, $y_{O_2}^*$.

III.4 Résultats

L'ensemble des considérations précédentes permet d'estimer les différentes surtensions dans une pile en fonctionnement et ainsi de prévoir, en fonction des conditions de fonctionnement, la tension délivrée par une cellule de pile à combustible.

Avant d'appliquer le modèle de la GDE, quelques résultats de la littérature sont rappelés. Les principaux modèles utilisés pour le calcul des surtensions aux électrodes sont :

- ***La loi de tafel***, [Taf05] relevée à partir d'observations expérimentales. Cette loi simple d'utilisation est couramment utilisée (avec $j = a$ ou c) :

$$\eta_j = b_j \log\left(\frac{i}{i_0^j}\right) \tag{III.70}$$

  Cette loi est adaptée à des électrodes planes.
- ***La loi de Tafel corrigée***. Cette loi correspond à la précédente où le coefficient de rugosité γ a été introduit :

$$\eta_j = b_j \log\left(\frac{i}{\gamma i_0^j}\right) \tag{III.71}$$

  Ce paramètre géométrique permet de prendre en compte la surface effective de Platine dans le volume de l'électrode, bien supérieure à la section de l'AME. Cette modification est un moyen simple de corriger les surtensions d'électrodes pour des électrodes volumiques.
- ***Le modèle Homogène***. Dans ce modèle d'une couche active non poreuse proposé par Jaouen et col. [JLS02] et repris dans [BBO04], on considère que la couche active est un mélange fluide homogène de gaz, de catalyseur et de poudre de carbone baignée dans l'électrolyte. Les surtensions, obtenues à partir d'un formalisme de Butler-Volmer, peuvent s'écrire :

$$i = \gamma i_0^i \left\{ \left[y_i^* \exp\left(\frac{2.3\eta_i}{b_i}\right) - \exp\left(-\frac{2.3\eta_i}{b_i^*}\right) \right] \left(\frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{\gamma i_0^i L_{el}}{2FD_i^{agg} y_i^*} \exp\left(\frac{2.3\eta}{b_i}\right)}\right)}{\sqrt{\frac{\gamma i_0^i L_{el}}{2FD_i^{agg} y_i^*} \exp\left(\frac{2.3\eta}{b_i}\right)}} \right) \right\} \tag{III.72}$$

  où D_i^{agg} est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive i dans l'agglomérat.

– ***Le modèle de la GDE*** [GCG$^+$98] [SENvS03] [RDD$^+$05]. Ce dernier modèle permet de prendre en compte la diffusion des gaz dans les pores et les chutes de potentiels ohmiques dans la couche active.

Il faut noter que les mêmes valeurs des coefficients cinétiques b_i et i_0^i peuvent être utilisés dans les quatres modélisations (Tableau (III.2)).

III.4.1 Comparaison des modèles d'électrodes

Sur les figures (III.8) sont tracées les évolutions des surtensions anodiques et cathodiques en fonction de la densité de courant, pour les quatres modèles dans les mêmes conditions de fonctionnement ($T = 80\ ^oC$, $P = 1\ bar$, $\mathrm{HR}_a = 0.6$ et $\mathrm{HR}_c = 0.3$).

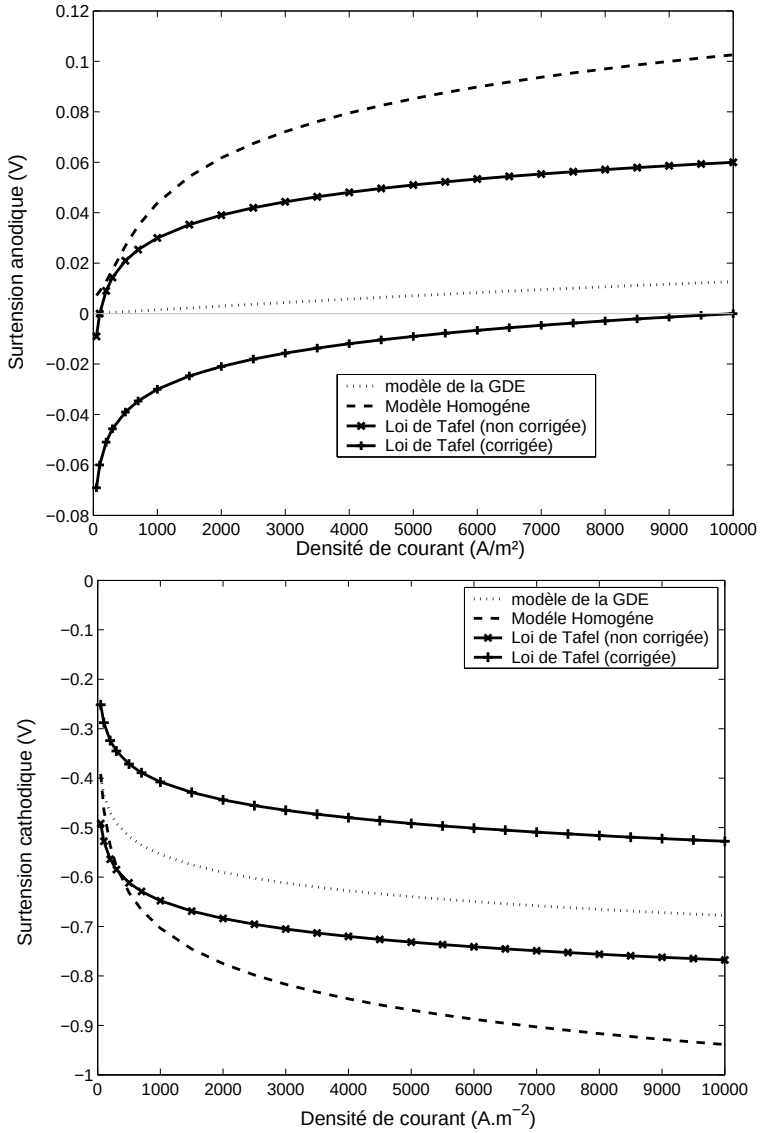


Fig. III.8 – Evolution des surtensions d'activation à l'anode (à droite) et la cathode (à gauche) en fonction de la densité de courant pour les quatres modélisations.

Il existe des écarts importants entre les surtensions calculées par chaque modèle et donc les performances de la pile. Cette représentation permet de mettre en évidence les divergences sur la manière de modéliser ces surtensions. L'utilisation de la loi de Tafel, et surtout de la loi de Tafel modifiée peut produire des surtensions à l'anode négatives (l'anode est le lieu de l'oxydation et présente donc un potentiel positif). En effet, comme cela a été discuté plus tôt, la loi de Tafel est adaptée aux fortes densités de courant, loin de l'équilibre thermodynamique.

Certains auteurs [PSAM92] [GADO94] proposent de changer la valeur de la pente de Tafel en fonction de la densité de courant. Cette technique présente l'avantage d'être simple d'utilisation mais elle ne donne pas d'informations sur les mécanismes électrochimiques. D'autre part, les modèles poreux (GDE) et non poreux (modèle Homogène) n'utilisent que des paramètres intrinsèques : l'épaisseur de la couche active, la charge en platine (ou le coefficient de rugosité) et les coefficients cinétiques de Butler-Volmer. Les coefficients cinétiques utilisés pour cette modélisation sont issus de mesures expérimentales sur une électrode plane. Les courbes de polarisation de ces deux modèles présentent cependant bien un comportement « Tafelien ». Toutefois, à cause de la faible diffusion des espèces dans la phase homogène solide, le modèle de l'électrode non poreuse tend à surestimer ces surtensions. Le modèle de la GDE ne présente pas ces défauts et permet en plus la simulation du comportement d'une électrode à faible porosité ou faiblement hydratée [BGV$^+$98]. Seul le dernier modèle de la GDE peut représenter les chutes de potentiels dans ces deux cas.

III.4.2 Caractéristiques courant-tension

Les différentes considérations sur la tension réversible et les surtensions aux électrodes permettent de calculer la tension globale aux bornes d'une cellule en fonctionnement. Des exemples de courbes tension-courant caractérisant les performances électriques de la pile sont présentées sur la figure (III.9).

Trois cas de fonctionnement sont représentés pour une pile fonctionnant à 80 ^oC et sous 1 *bar* :

- Une pile alimentée avec des gaz fortement humidifiés ($HR_a = HR_c = 0.9$),
- Une pile où les gaz sont humidifiés uniquement du coté cathodique ($HR_a = 0.1$ et $HR_c = 0.9$),
- Et une pile où les gaz sont humidifiés uniquement du coté anodique ($HR_a = 0.9$ et $HR_c = 0.1$),

Les deux premiers cas de fonctionnement peuvent être considérés comme des cas limites. Dans le premier cas, la membrane est fortement hydratée par le biais des gaz et présente alors une bonne conductivité protonique. Dans le second cas, la résistance protonique (pente de la partie linéaire) est largement plus importante à cause du manque d'eau dans la membrane. Les performances de ce second cas de fonctionnement pourraient être largement améliorées par l'humidification de l'hydrogène côté anodique plutôt que l'air côté oxygène (Cas 3). Les profils de teneur en eau dans la membrane pour ces deux cas de fonctionnement sont donnés dans le chapitre (Chapitre II).

Pour comparer les cas où seul un côté de la pile est humidifié, on peut tracer les profils schématiques de teneur en eau dans la membrane suivants (figure (III.10)).

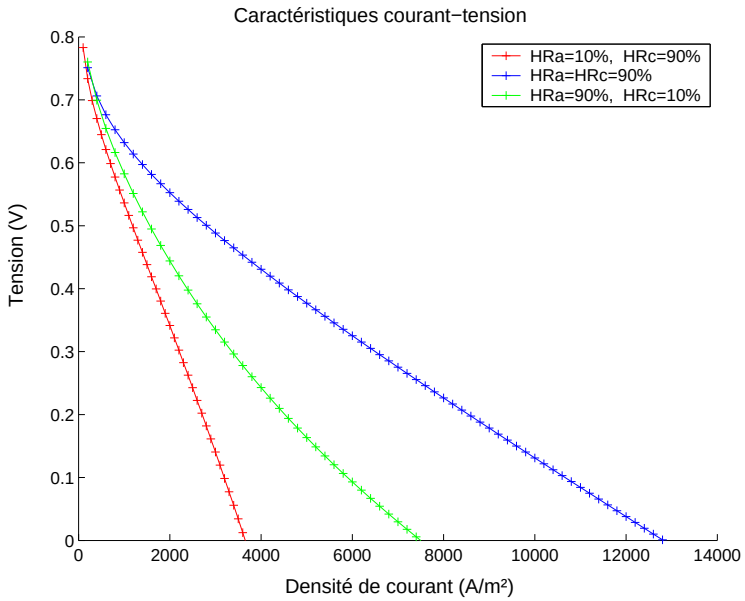


Fig. III.9 – Caractéristiques courant-tension en fonction des conditions d'alimentation (humidification) en gaz.

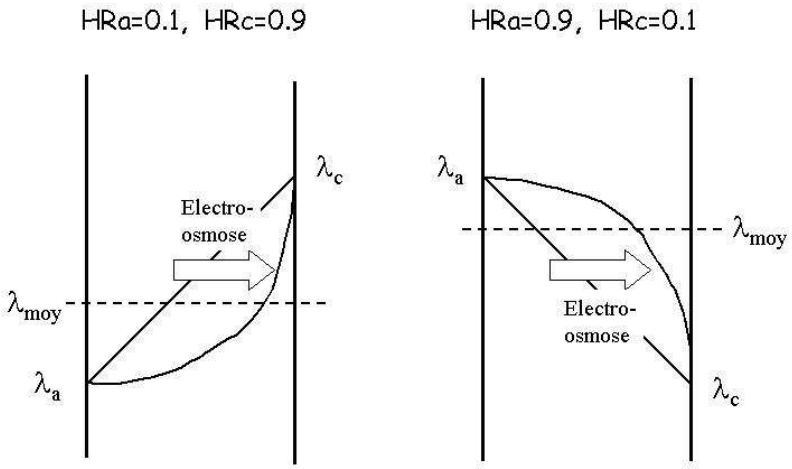


Fig. III.10 – Allure des profils en eau dans la membrane pour une humidifaction d'un seul côté.

En l'absence de flux électro-osmotique, la diffusion de l'eau dans la membrane donne un profil linéaire. Si on augmente la densité de courant, un flux d'eau électro-osmotique, toujours dirigé de l'anode vers la cathode, va venir s'ajouter au flux diffusif. Le flux électro-osmotique, prédominant aux fortes densités de courant tend à transporter l'eau de l'anode vers la ca-

thode. Ainsi, ce flux « convectif » se traduit par un profil de teneur en eau dans la membrane présentant une courbure. Il est alors clair qu'en moyenne la conductivité protonique, dépendant linéairement de la teneur en eau dans la membrane, est plus élevée si les gaz sont plus fortement humidifiés à l'anode qu'à la cathode, que l'inverse.

III.4.3 Puissances dissipées

A partir des précédents résultats il est intéressant de tracer les densités de puissance électrique utile en fonction de la densité de courant. Cette densité de puissance P_{elec} est donnée par :

$$P_{elec} = Ei \qquad (W/m^2) \tag{III.73}$$

On obtient alors les courbes de la figure (III.11).

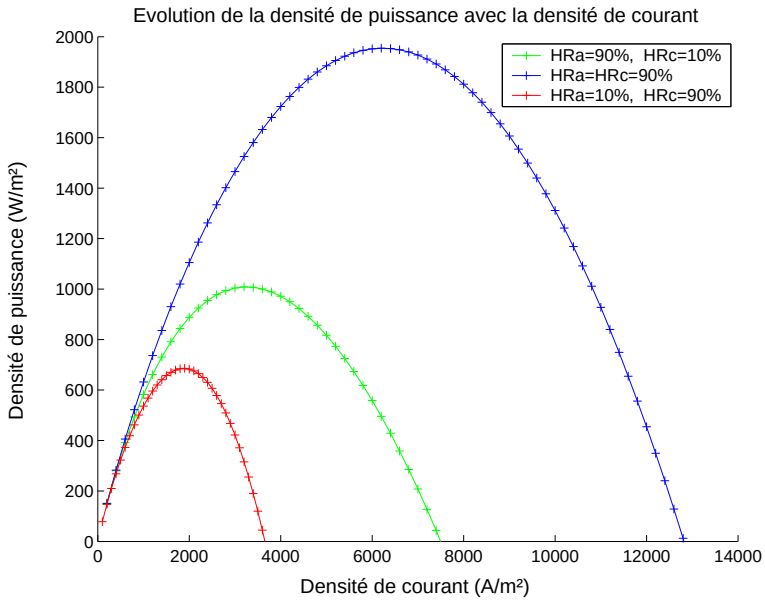


Fig. III.11 – Densité de puissance utile produite en fonction de la densité de courant.

On remarque la présence d'un optimum de puissance en fonction de la densité de courant. Cet optimum est situé sur la partie linéaire de la caractéristique courant-tension, associée aux pertes ohmiques dans la membrane. Ce graphique met bien en évidence l'importance de l'humidification des gaz sur les performances électriques de la cellule. Plus la membrane est hydratée, plus l'optimum se déplace aux densités de courant plus importantes et plus la densité de puissance électrique produite est importante. Un rapport de 3 peut être relevé sur les densités de puissances optimales entre les cas représentés.

III.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence les différentes chutes de tension pour une pile en fonctionnement. Dans un premier temps, les valeurs théoriques de la tension réversible sont estimées à partir de considérations thermodynamiques. Les différentes surtensions aux électrodes sont également définies puis calculées. Une attention particulière est portée à l'estimation des surtensions d'activation. Plusieurs modèles sont présentés puis comparés. Les résultats obtenus sont similaires, toutefois le modèle de la GDE, plus complet, présente en outre l'avantage de n'utiliser que des paramètres intrinsèques, contrairement aux autres modèles. Enfin, la tension totale délivrée par une cellule en fonctionnement peut être évaluée grâce aux précédentes représentations.

Nous avons pu mettre en évidence l'importance d'une bonne hydratation de la membrane. Afin d'améliorer les performances électriques, il est conseillé d'hydrater l'hydrogène plutôt que l'oxygène pour garantir une bonne humidification de la membrane grâce au flux électro-osmotique aux fortes densités de courant. Le flux diffusif produit par une humidification importante à la cathode n'est pas suffisant pour contrer le flux électro-osmotique et assurer l'hydratation de la membrane. De plus, avec la production d'eau localisée à la cathode, le risque d'engorgement des électrodes devient important aux fortes densités de courant.

IV

Etude des transferts thermiques

Sommaire

IV.1 Descriptions des transferts thermiques 81
IV.1.1 Phénomènes mis en jeu 81
IV.1.2 Hypothèses de travail 84
IV.1.3 Sources d'énergie thermique 85
IV.1.4 Propriétés thermo-physiques 89
IV.2 Modèle convecto-conductif mono-dimensionnel 92
IV.2.1 Mise en place du modèle 92
IV.2.2 Résultats 97
IV.3 Modèle conductif pur bidimensionnel dans une tranche de cellule 106
IV.3.1 Mise en place du modèle 107
IV.3.2 Résultats 109
IV.3.3 Saturation 116
IV.4 Conclusion 121

Une pile à combustible est un générateur d'électricité, et de chaleur également. La quantité de chaleur dégagée dépend fortement des conditions de fonctionnement. Au point de fonctionnement nominal, une part équivalente à la puissance électrique produite est dissipée sous forme de chaleur dans la pile. Cette chaleur est évacuée au niveau de la plaque bipolaire par la circulation de l'excès de gaz d'alimentation et, éventuellement, à l'aide d'un circuit de refroidissement inséré dans l'épaisseur de la plaque. Ainsi, la distribution des sources de chaleur et l'empilement des couches de natures différentes constituant la cellule, sont responsables de la non uniformité du champ de température. Une modélisation des transferts thermiques dans une cellule en fonctionnement peut permettre l'estimation de l'échauffement du cœur de pile, et des contraintes thermiques locales.

Dans un premier temps, nous nous appliquons à déterminer les mécanismes qui régissent les transferts thermiques dans la cellule. Pour cela, une revue de la littérature met en évidence la nature des phénomènes de transport et les géométries traitées. Ces éléments permettent de définir nos hypothèses de travail. La répartition et la quantification des sources de chaleur sont alors discutées, puis les paramètres du modèle sont explicités, et leur valeur discutée.

Ces considérations permettent de développer deux modèles distincts. D'abord, un modèle mono-dimensionnel des transferts thermiques dans l'épaisseur de la cellule est mis en place. Pour celui-ci, les transferts convecto-diffusif dans l'AME (Assemblage Membrane Electrodes) sont décrits par l'équation de la chaleur, et les échanges convectifs avec les gaz d'alimentation et le circuit de refroidissement au niveau de la plaque bipolaire sont décrits par un schéma résistif. Cette première approche fournit les profils de température dans l'AME en fonction des conditions de fonctionnement. La faible contribution convective est mise en évidence, et l'influence des paramètres est discutée. Il apparaît alors que la conductivité thermique des diffuseurs, encore mal connue, joue un rôle primordial dans les transferts thermiques.

Un second modèle bidimensionnel purement conductif est développé à partir des résultats précédents. Ce modèle s'applique à un élément de cellule dont la hauteur correspond au motif élémentaire de la plaque bipolaire (dent/canal). Cette géométrie permet de définir clairement les transferts bidimensionnels au niveau de la plaque. Les résultats obtenus par la méthode des volumes finis permettent de préciser la nature des transferts thermiques dans la cellule. L'analyse des résultats permet notamment de vérifier l'hypothèse de température uniforme, formulée pour la modélisation des transferts de matière.

Enfin, les risques de saturation en eau dans les diffuseurs sont discutés. La comparaison des profils de teneur en eau dans les diffuseurs, obtenus par le transfert de masse, et ceux de teneur de saturation en eau, directement liés au champ de température dans la pile, permet de définir les zones préférentielles de condensation de l'eau dans les diffuseurs. Une discussion est alors engagée, à partir de ces premiers résultats, à propos de l'influence des conditions de fonctionnement sur les risques de saturation des gaz en eau.

IV.1 Descriptions des transferts thermiques

IV.1.1 Phénomènes mis en jeu

Transferts thermiques

L'étude des transferts de chaleur nécessitant la connaissance de l'équilibre massique, les modèles ne sont apparus que récemment dans la littérature, exception faite de l'article de Fuller et Newmann [FN93] qui s'intéressaient déjà aux effets thermiques dans le cœur de pile. Les auteurs soulignent l'importance d'une modélisation couplée des transferts de chaleur et de masse dans le cœur de pile pour décrire correctement le phénomène de sorption de l'eau dans la membrane et, par conséquent, son hydratation.

Plus récemment, les effets de la température sur la diffusion de l'eau dans la membrane ont été modélisés par Yan et col. [YCW$^+$04]. Les risques de déshydratation de la membrane (en particulier du coté anodique) à fortes températures de fonctionnement ou à fortes densités de courant sont mis en évidence à partir d'une modélisation des transferts couplés de chaleur et de masse dans la membrane seule. Quelques résultats de ces auteurs sont donnés sur les figures (IV.1) pour illustration.

Toutefois, les conditions aux limites imposées à ses bords (température ou flux imposé) sont restrictives, et ne prennent pas en compte les phénomènes de transport dans le reste de la cellule. Djilali et col., dans une première description [DL02], présentent les profils de température dans l'AME obtenus à partir d'un modèle mono-dimensionnel en régime permanent. Les phénomènes convectifs dus au mouvement des fluides sont pris en compte dans ce modèle et les températures sont imposées aux interfaces des diffuseurs avec les plaques bipolaires. Le même type de modèle est présenté par Rowe et Li [RL01] avec une description volumique des phénomènes électrochimiques aux électrodes (modèle de l'agglomérat : (Chapitre III) pour remplacer le simple emploi des lois de Tafel, généralement utilisées. Les profils présentent globalement la même allure pour les deux descriptions précédentes, dont un exemple est donné sur la figure (IV.2).

Ces approches mono-dimensionnelles permettent une bonne compréhension des phénomènes dans le cœur de pile, mais les variations de concentrations ou de température dans les canaux, entraînant une répartition non uniforme des densités de courant dans la cellule, ne sont pas traitées.

Saturation

Les températures de fonctionnement des piles PEMFC (inférieures à 100 $^\circ C$) ne sont pas suffisantes pour affirmer que les gaz circulant dans les diffuseurs se présentent sous forme gazeuse uniquement (hypothèse formulée pour notre modèle). En effet, la production d'eau à la cathode va augmenter le titre en eau dans les diffuseurs et ceux-ci risquent alors de dépasser le titre molaire de saturation, entraînant alors la condensation de la vapeur d'eau. Les risques de saturation sont alors plus importants côté cathodique.

En gênant l'accès des électrodes aux gaz, l'apparition d'eau liquide dans la cellule modifie

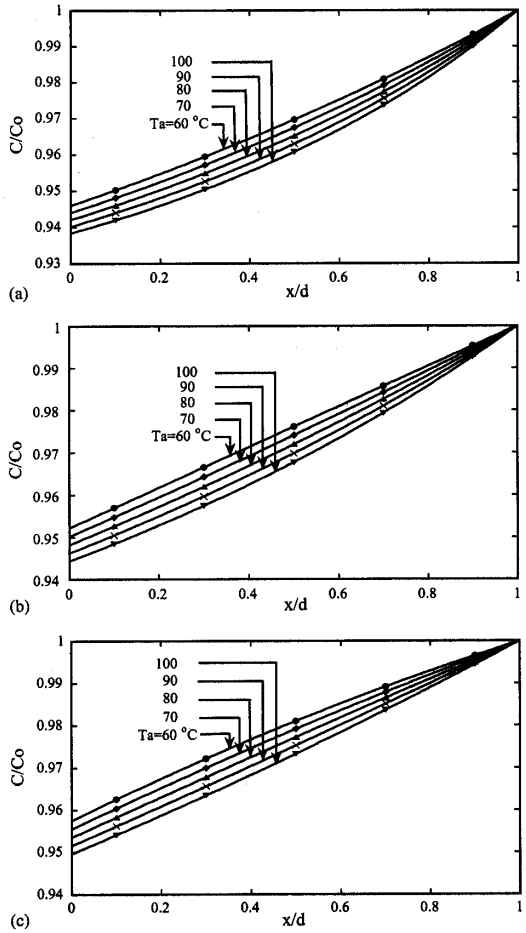


Fig. 6. Effect of T_a on water concentration distributions with $i = 0.1\,A\,cm^{-2}$ and constant cathode concentration $C_c = 1.59 \times 10^{-4}$ mol cm^{-3}: (a) $T_c = 60\,°C$; (b) $T_c = 80\,°C$; (c) $T_c = 100\,°C$.

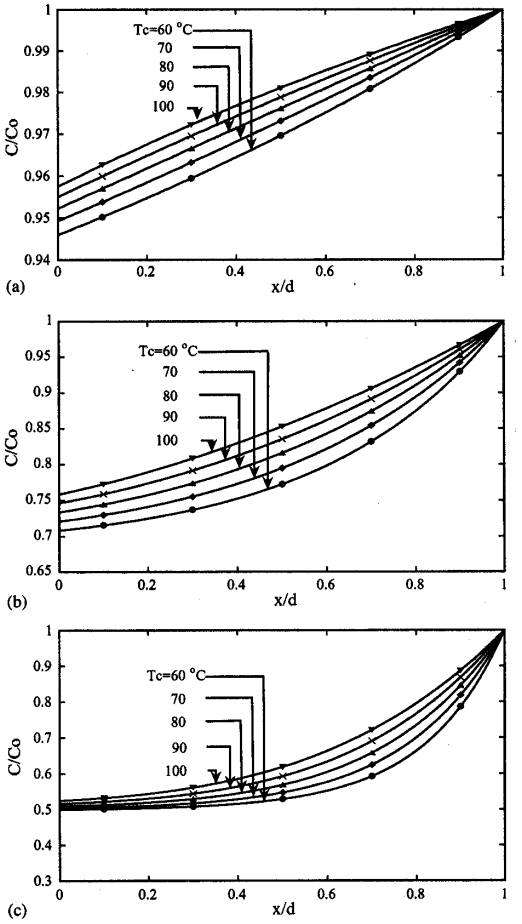


Fig. 7. Effect of T_c on water concentration distribution with $T_a = 60\,°C$ and constant cathode concentration $C_c = 1.59 \times 10^{-4}$ mol cm^{-3}: (a) $i = 0.1\,A\,cm^{-2}$; (b) $i = 0.5\,A\,cm^{-2}$; (c) $i = 1.1\,A\,cm^{-2}$.

Fig. IV.1 – Profils de fraction molaire en eau dans la membrane en fonction de températures d'humidification des gaz et de l'intensité [YCW+04].

fortement l'équilibre massique monophasique. Il est alors nécessaire de connaître les conditions d'apparition de l'eau liquide, et de mettre en place un modèle de transfert de masse adapté à ces situations pour pouvoir décrire correctement les phénomènes de transport dans le cœur de pile. Une discussion sera engagée en fin de chapitre sur les mécanismes à l'origine de la saturation et sur la localisation des sites préférentiels de condensation.

Natarajan et Nguyen [NN01] discutent des conditions de saturation à la cathode à l'aide d'un modèle bidimensionnel diphasique. Les auteurs soulignent alors les difficultés liées à l'évacuation de l'eau liquide du cœur de pile. Tüber et col. [TPH03] présentent une visualisation de l'apparition des goutes d'eau dans l'AME, images obtenues à l'aide d'une caméra sur une cellule PEMFC transparente.

Pour appréhender ces phénomènes, plusieurs modélisations ont été proposées. En par-

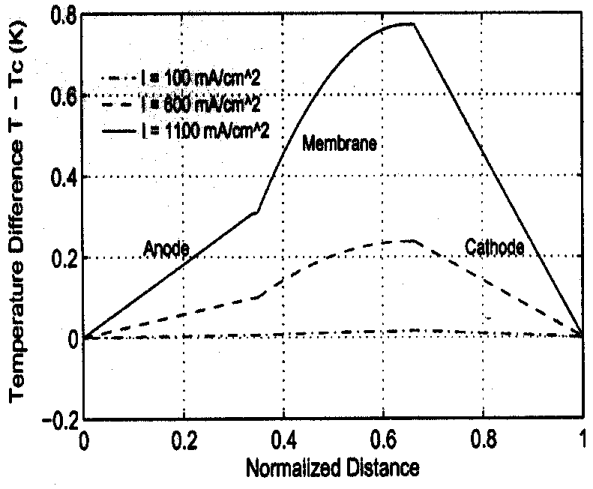


Fig. 7. Temperature distribution over the entire cell for base case conditions.

Fig. IV.2 – Profils de température type dans l'assemblage AME ([RL01]).

ticulier, Wang et Cheng [WC96] proposent une approche homogène du transport multiphasique. Les composants, gazeux ou liquide, sont supposés être les constituants d'un mélange multiphasique auquel sont appliquées les équations de conservation. Cette approche permet alors une réduction considérable du nombre d'équations à résoudre. Par opposition, les modèles diphasiques sont souvent limités à l'étude d'une demi-pile à cause de la complexité du problème. Le modèle à la cathode proposé par You et Liu [YL02] permet de mettre en évidence l'influence de la température de pile, des humidités relatives des gaz en entrée de pile et des caractéristiques structurelles des diffuseurs poreux. Enfin, à l'aide des modélisations indépendantes à l'anode et à la cathode de Berning et Djilali [BD03a], la localisation et la quantification des phénomènes de condensation sont possibles.

Développement

Ces différents modèles, confrontés aux résultats expérimentaux, permettent alors une étude paramétrique pour l'optimisation des conditions de fonctionnement (en humidification, en pression et en température) [WHZL03] et de quelques paramètres géométriques tels que l'épaisseur et la porosité des diffuseurs ou la profondeur des canaux d'alimentation [BD03b]. Ces différentes remarques ont été exploitées par Issacci [Iss03] qui propose plusieurs recommandations techniques pour une bonne gestion de la chaleur dans le cœur de pile. Le maintien de la pile à la température de fonctionnement désirée nécessite un circuit de refroidissement à forte capacité d'échange thermique inséré dans les plaques bipolaires, et l'utilisation d'humidificateur externe pour les gaz d'alimentation. Ce dernier permet de réduire la résistance protonique de l'électrolyte et le dégagement de chaleur par effet Joule qui lui est associé.

IV.1.2 Hypothèses de travail

La précédente revue de la littérature nous a permis de formuler les hypothèses de travail pour le développement des modèles présentés ci-après. Ces hypothèses sont évidemment en adéquation avec celles formulées précédemment pour les transferts de masse et de charge dans le cœur de pile (Chapitres II etIII).

- ***Régime permanent***
  En accord avec les autres modélisations, nous ne traiterons ici que le régime stationnaire, ou établi.
- ***Electrodes négligées***
  Au vu de leur faible épaisseur ($\approx 10\ \mu m$) devant celles des autres éléments constituant le cœur de pile ($\geq 100\ \mu m$), les électrodes sont assimilées à des interfaces.
- ***Matériaux isotropes***
  Sauf précision, les diffuseurs, la membrane et les plaques bipolaires sont des matériaux isotropes. Une discussion est menée sur l'anisotropie des couches de diffusion dans le chapitre V et un exemple de résultat est donné dans ce chapitre. Les phénomènes de dilatation et de contraction des matériaux poreux (notamment de la membrane) sont négligés.
- ***Effet Joule uniforme***
  La source de chaleur associée à l'effet Joule est considérée uniforme dans l'épaisseur de la membrane. Les gradients de teneur en eau, et donc de conductivité dans la membrane ont été mis en évidence au chapitre III. Toutefois, ces variations ne sont pas prises en compte pour des raisons numériques.
- ***Enthalpie de sorption égale à la chaleur latente de vaporisation***
  Faute de connaissances plus précises, l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane est assimilée à la chaleur latente de vaporisation. L'énergie de sorption peut présenter des écarts avec la chaleur latente, mais ceux-ci restent faibles [AdP02].
- ***Réaction d'oxydation de l'hydrogène athermique***
  Cette hypothèse est discutée par la suite dans la section suivante.
- ***Résistances thermiques de contact négligées***
  Aucune résistance thermique de contact pouvant apparaître entre deux couches n'est prise en compte dans les modèles. En particulier au niveau des électrodes, considérées comme des interfaces, le contact thermique entre diffuseurs et membrane est supposé parfait.

Et pour la première modélisation, où les effets convectifs sont pris en compte (ceux-ci sont négligés dans le second modèle) :

- ***Ecoulements monophasiques laminaires***
  L'eau est présente sous forme de vapeur (uniquement) dans les diffuseurs et liquide dans la membrane. La phase fluide est gazeuse dans les diffuseurs et liquide dans la membrane. Les écoulements sont laminaires compte tenu de leur faible vitesse.
- ***Gaz parfait***
  Les gaz circulant dans la pile sont supposés parfaits et incompressibles.

L'ensemble de ces hypothèses permet la mise en place du problème. A ce niveau, les phénomènes de transport en transitoire ne sont pas traités. Il paraît nécessaire de disposer d'une modélisation rigoureuse du régime permanent avant de s'intéresser au régime transitoire. De même, la modélisation des phénomènes de condensation de l'eau dans le cœur de pile demande encore beaucoup de travail. Dans un premier temps, nous nous sommes contentés de déterminer les conditions de saturation. La compréhension des mécanismes de saturation et leur localisation (une visualisation directe n'étant pas possible) constituent les premiers éléments d'une modélisation future des transferts diphasiques dans le cœur de pile. Toutefois, cette nouvelle modélisation nécessite de réécrire également le modèle de transfert de masse, fortement dépendant de l'apparition d'eau liquide. Une discussion plus approfondie sera menée en fin de chapitre.

IV.1.3 Sources d'énergie thermique

La localisation et la quantification des sources (ou puits, dans certains cas) de chaleur est capitale pour la modélisation des transferts de chaleur.

L'analyse thermodynamique introduite au chapitre III permet de montrer le lien entre les surtensions électriques et les dégagements de chaleur. L'énergie introduite dans la pile (enthalpie des composants) se répartit entre l'énergie électrique produite (utile) et l'énergie dégradée en chaleur. L'évolution des puissances en fonction de la densité de courant appliquée à la pile est représentée sur la figure (IV.3). Ces résultats découlent de la caractéristique d'une cellule présentée sur la figure (III.4) du chapitre III.

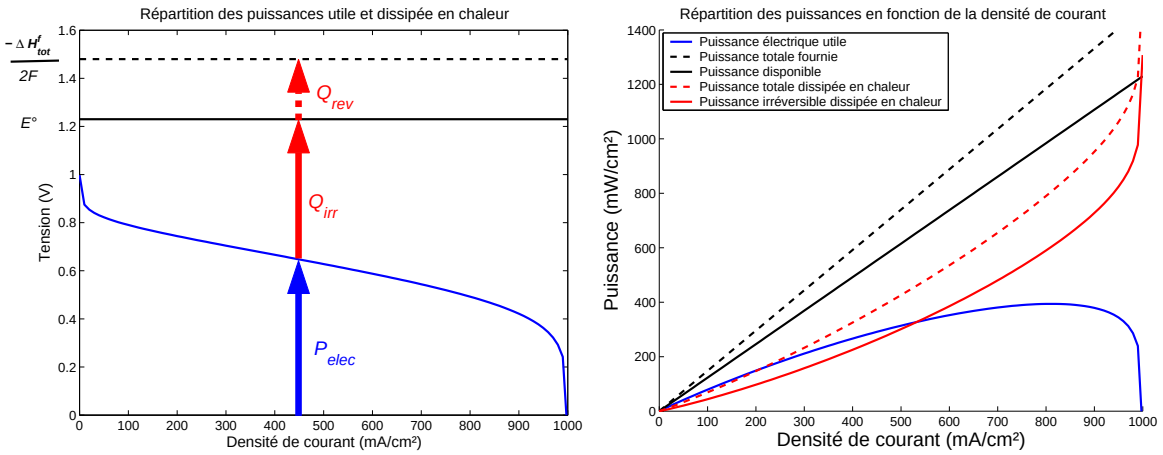


Fig. IV.3 – Evolution des puissances dissipées et utiles en fonction de la densité de courant.

L'enthalpie de formation des gaz d'alimentation ($\Delta H_{tot} = 285.8\ kJ/mol_{H_2}$, soit $E_{\Delta H} = \frac{\Delta H_{tot}}{2F} = 1.48\ V$) constitue l'énergie mise à disposition du système. En fonctionnement idéalement réversible, seule l'enthalpie libre des gaz ($\Delta G_{tot} = 237.1\ kJ/mol_{H_2}$, soit $E^0 = \frac{\Delta G_{tot}}{2F} = 1.23\ V$) peut être convertie en électricité ; le reste ($\Delta S_{tot} = -162.8\ kJ/mol_{H_2}/K$, soit $Q^{rev}_{tot} = T\Delta S_{tot} = -48.7\ kJ/mol_{H_2}$) constitue un dégagement de chaleur réversible (chaleur de réaction). Puis, en fonctionnement réel, les irréversibilités électrochimiques, traduites

par des surtensions aux électrodes, diminuent la puissance électrique récupérée et produisent un dégagement de chaleur irréversible supplémentaire. Ainsi, les sources de chaleur sont intimement liées au transfert de charge.

L'effet Joule dû à la résistivité protonique de la membrane se traduit par une source de chaleur volumique répartie dans son épaisseur, et les différents phénomènes physico-chimiques aux électrodes sont responsables de dégagement (ou d'absorption) de chaleur. Les sources apparaissant aux interfaces membrane/diffuseur se composent de trois contributions :

- une part réversible correspondant aux demi-réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène,
- une part irréversible associée aux surtensions aux électrodes,
- et enfin une part correspondant aux phénomènes de sorption de l'eau dans la membrane. C'est ici la seule source qui dépend de l'équilibre massique, et non du régime électrique.

Ces termes sources, en réalité volumiques car distribués dans le volume des électrodes, sont ici surfaciques car leur épaisseur est négligée. La complexité de ces phénomènes rend l'estimation des quantités de chaleur dissipées difficile, et des incertitudes planent toujours dans la littérature.

Effet Joule

L'effet Joule est provoqué par la résistance au transfert protonique dans la membrane. Les différentes corrélations de la littérature pour le calcul de la résistance en fonction des conditions de fonctionnement sont présentées dans le chapitre III. Comme précédemment, nous utilisons la corrélation proposée par Neubrand. Rappelons ici que la résistance calculée correspond à la résistance globale de la membrane. Ainsi, les variations de conductivité dans l'épaisseur de la membrane sont négligées, et la source de chaleur associée à l'effet Joule est uniformément répartie dans son épaisseur.

$$\boxed{Q_J = \frac{R_J i^2}{L_m} \qquad (W/m^3).} \tag{IV.1}$$

Avec i la densité de courant dans la cellule en A/m^2.

Entropie des demi-réactions

Les demi-réactions aux électrodes sont à l'origine d'un dégagement réversible de chaleur. L'entropie de la réaction globale se calcule aisément à partir des tables thermodynamiques ($\Delta S_{tot} = -162.8\ J/mol/K$, soit $Q_{tot} = T\Delta S_{tot} = -48.7\ kJ/mol_{H_2}$ à $298\ K$ (Chapitre III) [AdP02]), mais la part à affecter aux demi-réactions se déroulant aux électrodes n'est pas bien définie. En effet, le bilan thermodynamique des demi-réactions fait intervenir l'entropie standard des espèces chargées, H^+ et e^-, comme le montrent les équations suivantes :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{liq}$$
$$\Delta S_{tot} = \Delta S^0_{H_2O_{liq}} - \Delta S^0_{H_2} - \frac{1}{2}\Delta S^0_{O_2} \tag{IV.2}$$

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
$$\Delta S_a = 2\Delta S^0_{H^+} + 2\Delta S^0_{e^-} - \Delta S^0_{H_2} \tag{IV.3}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{liq}$$
$$\Delta S_c = \Delta S^0_{H_2O_{liq}} - \frac{1}{2}\Delta S^0_{O_2} - 2\Delta S^0_{H^+} - 2\Delta S^0_{e^-} \tag{IV.4}$$

La difficulté majeure dans l'évaluation de l'entropie standard des ions ΔS^0_{ion} (comme pour les enthalpies standard et de Gibbs, ΔH_{ion} et ΔG_{ion}) est qu'il est impossible de préparer une solution de cations sans les anions les accompagnant. Ainsi, seules les entropies (et enthalpies) d'une réaction totale peuvent être mesurées, d'où la nécessité d'introduire une référence. Conventionnellement, on choisit l'ion hydrogène, qui présente alors une enthalpie standard de formation et une enthalpie de Gibbs nulle [AdP02] :

$$\Delta H^0_{H^+} = 0, \qquad \text{et } \Delta G^0_{H^+} = 0, \qquad \text{par définition} \tag{IV.5}$$

De la même manière, l'entropie standard de l'ion hydrogène est fixée à 0 :

$$\Delta S^0_{H^+} = 0 \tag{IV.6}$$

A partir de ces définitions, il est alors possible de calculer les enthalpies standard de formation et de Gibbs de tous les ions ainsi que leur entropie standard. Toutefois, on voit apparaître pour certains ions une entropie négative ! Pour exemples :

$$\Delta S^0_{OH^-} = -\ 10.75 \qquad \Delta S^0_{Cu^{2+}} = -\ 99.6 \qquad \Delta S^0_{Fe^{3+}} = -\ 315.9 \qquad (J/mol/K) \tag{IV.7}$$

De plus, toute équation faisant apparaître des électrons dans son bilan correspond en réalité à une demi-réaction d'oxydo-réduction. Or, ces demi-réactions ne peuvent se produire seules, elles nécessitent forcément la demi-réaction complémentaire de la réaction globale d'oxydo-réduction. Ainsi, la contribution d'une électrode seule ne peut, encore une fois, être mesurée. Les enthalpies standard et de Gibbs des demi-réactions ne peuvent donc pas être connues, et par conséquent l'entropie standard de l'électron ne peut être estimée, sans une nouvelle référence. En électrochime, l'électrode de référence est ***l'Electrode Standard à Hydrogène*** (ESH), pour laquelle :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0, \tag{IV.8}$$
$$\text{soit,} \qquad \Delta G^0_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-} = -2FE^0 = 0 \tag{IV.9}$$

Suite aux précédentes définitions, les propriétés thermodynamique de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène sont maintenant connues :

$$\boxed{\begin{array}{rcll} H_2 & \rightarrow & 2H^+ + 2e^- & \\ \Delta H^0_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-} & = & 0 & \\ \Delta G^0_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-} & = & 0 & \text{par définition.} \\ \Delta S^0_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-} & = & 0 & \end{array}} \tag{IV.10}$$

Il vient alors facilement que cette demi-réaction est athermique,

$$Q_a^{reac} = T\Delta S_a = 0 \tag{IV.11}$$

et à la cathode, on retrouve l'intégralité de la chaleur dégagée par la réaction totale :

$$Q_c^{reac} = -48.7\ kJ/mol_{H_2} \tag{IV.12}$$

Une autre approche consiste à estimer les entropies standard des espèces ioniques, sans choisir l'ion hydrogène comme référence, pour calculer l'entropie des demi-réactions. A partir des valeurs « absolues » relevées dans la littérature, Rockwood [Roc87] trouve une réaction exothermique à l'anode. Voici les valeurs utilisées :

$$\Delta S^0_{H^+} = -22.2 \pm 1.4 \qquad \Delta S^0_{e^-} = 20.9 \qquad \Delta S^0_{H_2} = 130.6 \qquad (J/mol/K) \tag{IV.13}$$

$$\Delta S_a = 2\Delta S^0_{H^+} + 2\Delta S^0_{e^-} - \frac{1}{2}\Delta S^0_{H_2} = -133.3 \pm 2.8 (J/mol/K) \tag{IV.14}$$

Dans le récent travail de Siegel et col. [SENvS04], la réaction d'oxydation de l'hydrogène est plus faiblement exothermique. Les valeurs proposées sont les suivantes :

$$\Delta S_a = -42.5\ (J/mol/K),\ \text{et} \qquad \Delta S_c = -126.8\ (J/mol/K). \tag{IV.15}$$

Ces exemples présentent d'importants écarts. Suivant la modélisation, la réaction d'oxydation de l'hydrogène peut être athermique ou exothermique ; et rien n'empêche de la supposer endothermique. Ces divergences montrent bien la difficulté de dissocier les éléments ioniques afin de pouvoir les caractériser intrinsèquement.

Faute de connaissances plus pertinentes, nous utiliserons ici le résultat présenté par Kjelstrup et Rosjorde [KR03] où l'oxydation de l'hydrogène n'entraîne pas de dégagement de chaleur et la réduction de l'oxygène est seule responsable de la création d'entropie liée à la réaction globale.

$$\boxed{Q_a^{reac} = 0, \qquad Q_c^{reac} = -48.7\frac{i}{2F} \qquad (kW/m^2).} \tag{IV.16}$$

Activation électrochimique des réactions

L'irréversibilité des réactions électrochimiques se traduit par des surtensions aux électrodes, qui viennent réduire le rendement électrique de la pile. L'écriture de la loi de Butler-Volmer modélisant les phénomènes d'activation de réactions ou la modélisation des transferts couplés de masse et de charge au niveau de l'électrode permettent d'estimer les sources de chaleur correspondantes [Ros03]. Ici, les surtensions sont évaluées à l'aide du modèle de la Gas Diffusion Elelctrode précédemment évoqué dans le chapitre III.

$$\boxed{Q_a^{act} = \eta_a i, \qquad Q_c^{act} = |\eta_c|\, i \qquad (W/m^2).} \tag{IV.17}$$

Sorption de l'eau

L'eau étant en phase gazeuse dans les diffuseurs et en phase liquide dans la membrane, les flux d'eau dans l'ensemble AME sont soumis aux phénomènes de sorption/désorption aux interfaces membrane/diffuseur. Les phénomènes de sorption traduisent l'équilibre entre une phase liquide (adsorbée) et une phase gazeuse (désorbée) au niveau d'une interface. Les transferts sont donc soumis à un changement de phase à cette interface. L'eau pénétrant dans la membrane se condense, provoquant ainsi un dégagement de chaleur ; à sa sortie elle doit se vaporiser, créant alors un puit de chaleur. La connaissance du flux d'eau traversant la membrane $N^m_{H_2O}$ (issu de la modélisation des transferts de masse) et de l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane, $\Delta H^{sorp}_{H_2O}$, suffit pour déterminer l'intensité des sources ou puits de chaleur correspondants. Dans notre étude, l'enthalpie de sorption de l'eau est assimilée à la chaleur latente de vaporisation, L^v [AdP02]. Il faut noter que le caractère algébrique des flux d'eau calculés permet de traiter de la même façon la sorption et la désorption :

$$\boxed{\begin{array}{rcl} Q_a^{sorp} = \Delta H^{sorp}_{H_2O}\, N^m_{H_2O}, \qquad Q_c^{sorp} & = & -\Delta H^{sorp}_{H_2O}\, N^m_{H_2O} \qquad (W/m^2) \\ \text{avec } \Delta H^{sorp}_{H_2O} & > & 0. \end{array}} \tag{IV.18}$$

Les phénomènes responsables d'un dégagement de chaleur dans le cœur de pile sont clairement identifiés. Toutefois, la complexité des mécanismes mis en jeu rend leur quantification difficile. Ainsi, les choix effectués pour la modélisation sont sources de discussion.

IV.1.4 Propriétés thermo-physiques

L'écriture du modèle nécessite la connaissance des propriétés thermo-physiques des différents matériaux constituant le cœur de pile. Les conductivités thermiques des plaques bipolaires, des diffuseurs et de la membrane sont des paramètres fondamentaux pour la modélisation des transferts conductifs. Il faut noter que le caractère poreux des milieux constituant le cœur de pile (diffuseurs et membrane) modifie les transferts thermiques en leur sein. Les valeurs des porosités sont répertoriées dans le tableau (IV.1). Ainsi les conductivités utilisées dans ce modèle sont des conductivités effectives représentant le transfert conductif dans le matériau et dans ses pores [BP]. Elles sont fortement dépendantes de la nature et de la géométrie de la matrice solide, et de la nature du fluide interstitiel.

paramètre	unité	Membrane	Diffuseurs	Réf.
ε	(-)	0.28	0.8	[BV91]

TAB. IV.1 – Porosité des milieux considérés.

Différents modèles permettent l'estimation de la conductivité effective d'un milieu poreux à partir de sa porosité et des conductivités respectives de la phase solide et de la phase fluide. Un premier encadrement peut être fait à l'aide de représentations résistives (parallèle ou série) des deux milieux :

$$k_{serie} = \left(\frac{\epsilon}{k_s} + \frac{(1-\epsilon)}{k_f} \right)^{-1} \tag{IV.19}$$

$$k_{//} = \epsilon k_f + (1-\epsilon) k_s \tag{IV.20}$$

avec k_s la conductivité de la phase solide et k_f celle de la phase fluide,
et ϵ la porosité du milieu.

Le modèle de Maxwell [Max92] permet l'estimation de la conductivité effective d'un milieu poreux à forte porosité, car le modèle est basé sur un milieu constitué de sphères solides dispersées dans une phase fluide continue, sans interactions entre elles.

$$k_{Maxwell} = -2k_s + \left(\frac{\epsilon}{2k_s + k_f} + \frac{(1-\epsilon)}{3k_s} \right)^{-1} \tag{IV.21}$$

Ainsi, bien que les porosités soient bien connues, les conductivités effectives présentées sont à utiliser avec précaution.

La conductivité thermique de ***la membrane*** est relativement bien définie, car les conductivités de l'eau (liquide) et de la membrane sèche (matériau Téfloné) sont proches [AdP02]. Ainsi, les auteurs ([GLK98], [DL02]) s'accordent pour assigner à la membrane une conductivité thermique de 0.34 $W/m/K$, obtenue grâce au modèle de Maxwell. Récemment, plusieurs nouvelles valeurs du même ordre de grandeur sont proposées :

- Yan et col. [YCW$^+$04] utilisent une valeur de 0.14 $W/m/K$, inférieure aux conductivités des deux constituants de la membrane (Nafion et eau), voir tableau (IV.2) ;
- Nguyen et col. [NBD04] proposent une valeur de 0.455 $W/m/K$;
- et Ju et col. [JMW05] prennent 0.95 $W/m/K$ pour la conductivité effective de la membrane, valeur supérieure aux conductivités des deux constituants de la membrane.

En revanche, la nature poreuse et fibreuse ***des feutres de carbone*** utilisés en pile, et les larges écarts de conductivité entre le carbone et les gaz, ne permettent pas une estimation simple de leur conductivité effective. Celle-ci dépend fortement de la nature des fibres et de leur arrangement dans le feutre, et les corrélations proposées précédemment ne peuvent plus s'appliquer. A noter que la condensation éventuelle de l'eau vapeur dans les diffuseurs risque de modifier légèrement sa conductivité effective car la conductivité de l'eau liquide est plus importante que celle des gaz [AdP02]. Ainsi les valeurs utilisées dans la littérature peuvent présenter des ordres de grandeur différents :

Membrane

paramètre	**unité**	**valeurs**				
		par phase			pour le milieu	
		Téflon	Eau (liquide)	série	parallèle	*Maxwell*
k	$(W/m/K)$	0.26	0.67	0.31	0.37	0.34
ρC_p	$(J/m^3/K)$	2.26 10^6	4.08 10^6		2.77 10^6	

Diffuseurs

paramètre	**unité**	**valeurs**				
		par phase			pour le milieu	
		Graphite	Air sec	série	parallèle	*Maxwell*
k	$(W/m/K)$	120	0.03	0.04	24	17.7
ρC_p	$(J/m^3/K)$	1.62 10^6	1.01 10^3		0.325 10^6	

TAB. IV.2 – Conductivités thermiques effectives et chaleurs volumiques spécifiques des milieux considérés.

- Gurau et Wang [GLK98] [WHZL03] utilisent une conductivité équivalente de 21 $W/m/K$ déterminée par le modèle de Maxwell [Max92] ;
- Kjelstrup [VK04] propose une valeur de 0.2 ± 0.1 $W/m/K$, valeur estimée à partir de mesures de température expérimentales dans une cellule en fonctionnement ;
- D'autres auteurs ([DL02], [RL01]) semblent s'accorder pour attribuer aux couches de diffusion une conductivité thermique équivalente de $1,6$ $W/m/K$. Cette même valeur est également citée par un industriel [Inc01], fabricant de couches de diffusions pour pile à combustible ;
- Enfin, une campagne de mesure de la conductivité thermique des diffuseurs a été menée et est présentée dans le chapitre V. Les valeurs relevées sont de l'ordre de 0.3 $W/m/K$ pour les diffuseurs Quintech, relativement proche de l'estimation de Kjelstrup. Le dispositif expérimental sera présenté dans la section suivante.

La conductivité thermique dans ***les plaques bipolaires*** correspond à celle du milieu les constituant (milieu non poreux). En pratique, les plaques bipolaires sont usinées dans des plaques denses de graphite.

Les valeurs de chaleur massique spécifique équivalente des milieux sont également fournies pour leur utilité future en régime transitoire. La chaleur massique équivalente se calcule directement à partir de la loi des mélanges :

$$(\rho C_p)_{//} = \epsilon(\rho C_p)_f + (1-\epsilon)(\rho C_p)_s \tag{IV.22}$$

Les valeurs de chaleur spécifique équivalente des milieux poreux (la membrane et les diffuseurs) et un encadrement de leur conductivité thermique effective sont donnés dans le tableau (IV.2). Ces valeurs sont à comparer à celles proposées dans la littérature (tableau (IV.3)).

Nous avons choisi de prendre les valeurs indiquées dans les tableaux (IV.4) et (IV.5) pour nos simulations ultérieures. La conductivité de la membrane est celle estimée par le

paramètre	unité	valeurs		Réf.
		Membrane	Diffuseurs	Réf.
		0.14	-	[YCW+04]
		0.34	21.5	[GLK98]
		0.34	1.6	[DL02], [RL01]...
k_{eff}	$(W/m/K)$	0.455	1.3	[NBD04]
		0.95	0.5, 1, 2.94	[JMW05]
		-	1.6	[Inc01]
		-	0.2 ± 0.1	[VK04]
		-	0.3	Nos mesures

TAB. IV.3 – Conductivités thermiques effectives des éléments de l'AME dans la littérature.

paramètre	unité	valeurs			
		H_2O_{liq}	H_2O_{vap}	H_2	Air
k_{eff}	$(W/m/K)$	0.67	0.0237	0.206	0.033

TAB. IV.4 – Conductivité thermique des fluides considérés.

modèle de Maxwell. Celle des diffuseurs correspond à la valeur adoptée par [DL02, RL01]. Cette dernière est probablement surestimée compte tenu des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre V.

IV.2 Modèle convecto-conductif mono-dimensionnel

Une première approche exploratoire a été menée sur les transferts thermiques unidirectionnels, comparable à celle menée par Djilali et al [DL02]. Le modèle décrit les transferts convecto-diffusifs dans l'AME avec les différentes sources de chaleurs précédemment évoquées. Contrairement au modèle de Djilali, les températures aux interfaces diffuseur/plaque bipolaire ne sont pas imposées et un schéma résistif permet de les relier aux températures du circuit de refroidissement et des gaz d'alimentation.

IV.2.1 Mise en place du modèle

Dans l'AME

On considère dans cette première approche le transfert convecto-diffusif en régime permanent dans l'ensemble AME (électrode/membrane/électrode) avec les sources de chaleur

paramètre	unité	valeurs		
		Membrane	Diffuseurs	Plaques Bipolaires
k_{eff}	$(W/m/K)$	0.34	1.6	120
ρC_p (à 80 $^\circ C$)	$(J/m^3/K)$	2.7 10^6	.325 10^6	1.62 10^6

TAB. IV.5 – Conductivités thermiques effectives des éléments de l'AME sélectionnées pour nos simulations.

précédemment décrites (section IV.1.3).

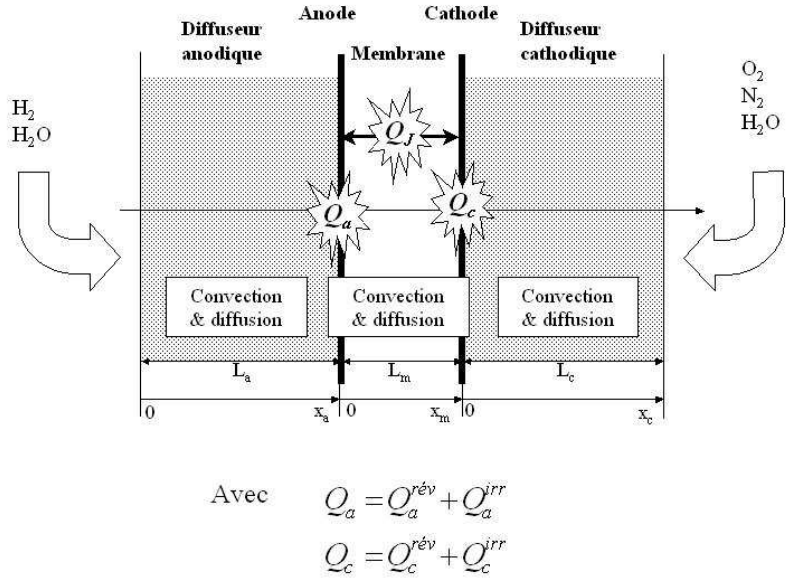


Fig. IV.4 – Représentation schématique des transferts thermiques dans le cœur de pile.

Le cœur de pile (AME) étudié et la localisation des sources de chaleur sont représentés sur la figure (IV.4). Les mêmes mécanismes de transfert thermique sont mis en jeu dans les trois couches considérées : la convection due aux flux de gaz dans les diffuseurs et au flux d'eau dans la membrane, et la diffusion. Ces phénomènes sont décrits par l'équation de la chaleur en milieu poreux [MDSdS00] :

$$\boxed{k\frac{d^2T}{dz^2} = \sum_i \varepsilon_i N_i \frac{d(\rho C_p)_i}{dz} + (Q_J)} \tag{IV.23}$$

où k sont les conductivités effectives des différents milieux. Ces valeurs ont été discutées dans la section précédente ;
N_i sont les flux massiques de chaque espèce ;
H_i sont les enthalpies molaires des fluides, issues de [AdP02] ;
et ε_i est la fraction volumique occupée par l'espèce i (par rapport au volume total du milieu), correpondant à la place relative occupée par chaque gaz. Ces fractions volumiques sont évaluées à partir de la porosité du milieu ε, et des titres volumiques en gaz, y_i :

$$\varepsilon_i = \varepsilon y_i. \tag{IV.24}$$

Ainsi, on retrouve $\sum_i \varepsilon_i = \varepsilon$, la porosité du milieu.

Le terme source représentant la chaleur produite (uniformément) par effet Joule n'apparaît que dans la membrane. Dans les diffuseurs, le terme convectif correspond à la somme des effets convectifs de chaque gaz : hydrogène et vapeur d'eau à l'anode ; oxygène, azote et vapeur

d'eau à la cathode. Les flux de chaque espèce sont préalablement déterminés par la modélisation du transfert de masse (Chapitre II). L'écriture de l'équation (IV.23) pour chaque couche mène à un système de trois équations différentielles. Aux interfaces membrane/diffuseurs, nous pouvons écrire la continuité des températures, et l'égalité des flux d'énergies, se traduisant par les équations pour deux milieux, indicés 1 et 2 dans le sens de l'anode vers la cathode :

$$-k_1\frac{dT_1}{dz}+k_2\frac{dT_2}{dz}+\sum_{i\in C_1}H_iN_i-\sum_{i\in C_2}H_iN_i=0 \tag{IV.25}$$

avec $C_1=\{H_2(gaz),\ H_2O(vap)\}$, et $C_2=\{H_2O(liq),\ H^+(aq),\ e^-(mtal)\}$, pour le bilan à l'anode ;
et $C_1=\{H_2O(liq),\ H^+(aq),\ e^-(mtal)\}$, et $C_2=\{O_2(gaz),\ H_2O(vap)\}$, pour le bilan à la cathode.

Rappelons ici que les flux molaires des espèces (sauf l'eau) sont directement imposés par la densité de courant :

$$\frac{i}{F}=N_{e^-}=N_{H^+}=2N_{H_2}=-4N_{O_2} \tag{IV.26}$$

En développant l'expression précédente (à l'anode, pour exemple) et en introduisant la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau $L_v=H_{H_2Ovap}-H_{H_2Oliq}$, il vient :

$$-k_a\frac{dT_a}{dz}+k_m\frac{dT_m}{dz}+\frac{i}{2F}\left(H_{H_2}-2H_{H^+}-2H_{e^-}\right)+L_vN^m_{H_2O}=0 \tag{IV.27}$$

En introduisant le potentiel électrochimique ($\tilde{\mu}_i=H_i-TS_i$) et le surpotentiel à l'anode η_a, défini positif, on trouve :

$$-k_a\frac{dT_a}{dz}+k_m\frac{dT_m}{dz}+i\left(\eta_a-\frac{Q^a_{rev}}{2F}\right)+L_vN^m_{H_2O}=0 \tag{IV.28}$$

avec $\eta_a=-(\tilde{\mu}_{e^-}+\tilde{\mu}_{H^+}-\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{H_2})/F$, le surpotentiel anodique ;
et $Q^a_{rev}=Q_{H_2\rightarrow 2H^++2e^-}=T(S_{H_2}-2SH^+-2S_{e^-})$, la chaleur de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode.

A l'anode, on peut alors écrire les conditions aux limites suivantes :

$$\boxed{\begin{array}{rcl}\textbf{En}\ \ \boldsymbol{z_a=L_a},\ \ \boldsymbol{z_m=0}\ \ \textbf{:} & T_a & = T_m,\\ -k_a\frac{dT_a}{dz_a}\Big|_{z_a=L_a}+k_m\frac{dT_m}{dz_m}\Big|_{z_m=0} & + & i\left(\eta_a-\frac{Q^a_{rev}}{2F}\right)+L_vN^m_{H_2O}=0\end{array}} \tag{IV.29}$$

Un développement similaire à la cathode, mène aux équations suivantes :

$$\boxed{\begin{array}{rcl}\textbf{En}\ \ \boldsymbol{z_m=L_m},\ \ \boldsymbol{z_c=0}\ \ \textbf{:} & T_m & = T_c,\\ -k_m\frac{dT_m}{dz_m}\Big|_{z_m=L_m}+k_c\frac{dT_c}{dz_c}\Big|_{z_c=0} & + & i\left(|\eta_c|-\frac{Q^c_{rev}}{2F}\right)-L_vN^m_{H_2O}=0\end{array}} \tag{IV.30}$$

avec $\eta_c = -(\tilde{\mu}_{e^-} + \tilde{\mu}_{H^+} + \frac{1}{4}\tilde{\mu}_{O_2} - \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{H_2O})/F \quad (< 0)$, le surpotentiel cathodique,
et $Q^c_{rev} = Q_{1/2O_2+2H^++2e^-\rightarrow H_2O_{(liq)}} = T(\frac{1}{2}S_{O_2} + 2SH^+ + 2S_{e^-} - S_{H_2O})$, la chaleur dégagée par la demi-réaction de réduction de l'oxygène à la cathode.

On retrouve les sources de chaleur surfaciques associées aux électrodes, correspondant aux surpotentiels d'électrodes, aux réactions de demi-réactions et au changement de phase de l'eau.

Dans les plaques bipolaires

Aux extrémités de l'AME, le flux est déterminé à l'aide d'un modèle résistif représentant les transferts dans les plaques bipolaires. La circulation d'eau à la température désirée doit permettre le maintien en température du cœur de pile ; toutefois, les températures des gaz d'alimentation (T_{H_2} et T_{Air}) jouent un rôle important et peuvent produire des températures différentes de celle imposée par le circuit de refroidissement. Les échanges thermiques avec les gaz et l'eau sont caractérisés par des coefficients d'échange et les transferts thermiques sont purement conductifs dans le graphite.

Le schéma résistif utilisé pour représenter les conditions aux limites en entrée du diffuseur anodique est donné sur la figure (IV.5) pour l'anode. Le même type de schéma est appliqué du côté de la cathode. Il s'agit d'un échange de chaleur localement unidirectionnel[1] entre le diffuseur et les canaux d'alimentation et de refroidissement dans la plaque bipolaire.

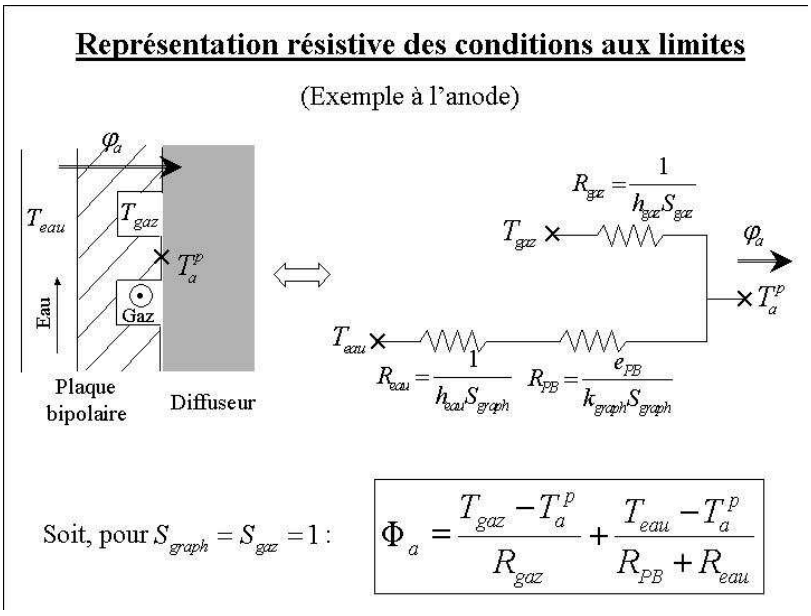


Fig. IV.5 – Représentation résistive des transferts dans la plaque bipolaire.

[1] C'est ici une hypothèse simplificatrice qui néglige les constrictions dans la plaque bipolaire.

Nous utilisons alors les deux conditions limites suivantes :

$$\text{En } z_a = 0 : \qquad -k_a \frac{dT_a}{dz} = \frac{T_{H_2} - T_a^p}{R_{H_2}} + \frac{T_{eau} - T_a^p}{R_{PB} + R_{eau}} \tag{IV.31}$$

$$\text{En } z_c = L_c : \qquad -k_c \frac{dT_c}{dz} = \frac{T_c^p - T_{Air}}{R_{Air}} + \frac{T_c^p - T_{eau}}{R_{PB} + R_{eau}} \tag{IV.32}$$

Les canaux d'alimentation et le circuit de refroidissement dans les plaques bipolaires sont supposés présenter une section carrée de 1 mm de côté pour une plaque de 3 mm d'épaisseur. Les coefficients d'échange sont estimés à partir des corrélations couramment admises pour les échanges laminaires établis dans un micro-canal de section carrée [KC80] :

$$Nu = \frac{hD_h}{k} = 3.61, \text{ à température uniforme,} \tag{IV.33}$$

$$Nu = \frac{hD_h}{k} = 2.98, \text{ à flux uniforme.} \tag{IV.34}$$

Les échanges ne se faisant ni à température fixée, ni à flux constant, nous avons fixé le nombre de Nusselt à 3.3 dans les canaux. Les coefficients d'échange ainsi déduits sont invariables pour toute la modélisation.

Pour un canal de section carrée de 1 mm de côté, le diamètre hydraulique correspond au côté de la section :

$$D_h = \frac{4S}{p} = \frac{4L^2}{4L} = L = 1\ 10^{-3}\ m \tag{IV.35}$$

avec S la section du canal,
p son périmètre,
et L le côté du canal.

Dans notre cas, on obtient avec les conductivités thermiques données dans le tableau (IV.4) :

Pour l'eau,	$h_{eau} = 2204\ W/m^2/K.$
Pour l'hydrogène,	$h_{H_2} = 680\ W/m^2/K.$
Pour l'air,	$h_{Air} = 99\ W/m^2/K.$

(IV.36)

Nous voyons que le problème thermique, constitué des équations (IV.23) pour les trois couches, (IV.29) et (IV.30) pour les interfaces et (IV.31) et (IV.32) pour les conditions aux limites peut être résolu si on impose les températures des gaz réactifs et de l'eau de refroidissement. Le problème es alors linéaire et peut être résolu analytiquement, une fois que les flux d'eau et les surtensions d'électrodes ont été calculés par l'utilisation des modèles de transferts de masse et de charges présentés auparavant (Chapitrs II et III).

Les profils thermiques du cœur de pile sont alors fonction des conditions de fonctionnement : densité de courant, humidités relatives, températures des gaz d'alimentation et du circuit de refroidissement.

IV.2.2 Résultats

Profils thermiques

Le circuit de refroidissement et la circulation des gaz d'alimentation jouent un rôle prédominant dans la gestion de la chaleur dans le cœur de pile. Les simulations présentées dans cette section correspondent aux épaisseurs définies dans le tableau (I.1). Pour les mêmes conditions de fonctionnement, nous avons tracé deux réseaux de courbes sur les figures (IV.6) et (IV.7), où seules les conditions d'alimentation en gaz réactifs varient :

- ***Cas 1***, sur la figure (IV.6), les gaz d'alimentation sont préchauffés et humidifiés ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9$ et $T_{H_2} = T_{Air} = T_{eau} = 80\ ^\circ C$) ;
- ***Cas 2***, sur la figure (IV.7), seul l'air est humidifié et préchauffé ($T_{Air} = T_{eau} = 80\ ^\circ C$ et $\mathrm{HR}_c = 0.9$) alors que l'hydrogène ne subit aucun traitement ($T_{H_2} = 25\ ^\circ C$ et $\mathrm{HR}_a = 0.1$).

Le premier cas correspond aux conditions idéales d'alimentation de la pile. Les gaz fortement hydratés assurent une bonne hydratation de la membrane (sans saturation dans les diffuseurs) et le préchauffage des gaz réduit les contraintes thermiques dans le cœur de pile. Le second cas de fonctionnement, pouvant correspondre au démarrage de la pile, permet de mettre en évidence les importants gradients thermiques dans les éléments du cœur de pile. La faible humidification à l'anode augmente fortement la résistance protonique de la membrane. De plus, les profils de température sont calculés pour des densités de courant variant de 0 à $1.3 A/cm^2$ dans le premier cas (figure (IV.6)), et de 0 à seulement $0.35 A/cm^2$ dans le second cas (figure (IV.7)) ; cette dernière valeur correspondant à un potentiel de la cellule nul (Chapitre III. La température du circuit de refroidissement est fixée à $80\ ^\circ C$ et les propriétés thermiques des matériaux constituant l'AME sont celles données dans le tableau (IV.5). Les graphes montrent la distribution des températures dans le diffuseur anodique ($0 \leq z \leq 230\ \mu m$), dans la membrane ($230\ \mu m \leq z \leq 405\ \mu m$) et dans le diffuseur cathodique ($405\ \mu m \leq z \leq 635\ \mu m$).

La forte dépendance des champs de température à l'égard de la densité de courant est liée aux mécanismes physiques à l'origine des principales sources de chaleur : surtensions d'électrode (équation (IV.17)), effet Joule dans la membrane (équation (IV.1)) et entropie de réaction (équation (IV.16)). Tous ces phénomènes sont proportionnels à la densité de courant appliquée. Seule la génération ou l'absorption de chaleur due respectivement à la sorption et à la désorption de l'eau dans la membrane (équation (IV.18)) est proportionnelle au flux d'eau la traversant, qui peut être très important en l'absence de courant électrique, s'il existe un gradient de pressions partielles de l'eau entre les côtés anodique et cathodiques.

L'importante différence entre les températures dans l'AME et celles du circuit de refroidissement doit être soulignée. Quand les deux gaz sont humidifiés et préchauffés (figure (IV.6)), les températures dans la membrane et dans les couches actives peuvent être supérieure de plusieurs degrés (jusqu'à $6\ ^\circ C$ pour les très forts courants) à celle de l'eau. La chaleur est évacuée de manière équivalente vers les canaux anodique et cathodique. Le modèle thermique présenté dans cette étude prévoit un échauffement de l'AME du même ordre de grandeur que ceux calculés par Djilali et al [DL02] mais en tenant compte des résistances de transferts thermiques avec l'eau et le gaz, dont les températures constituent des paramètres

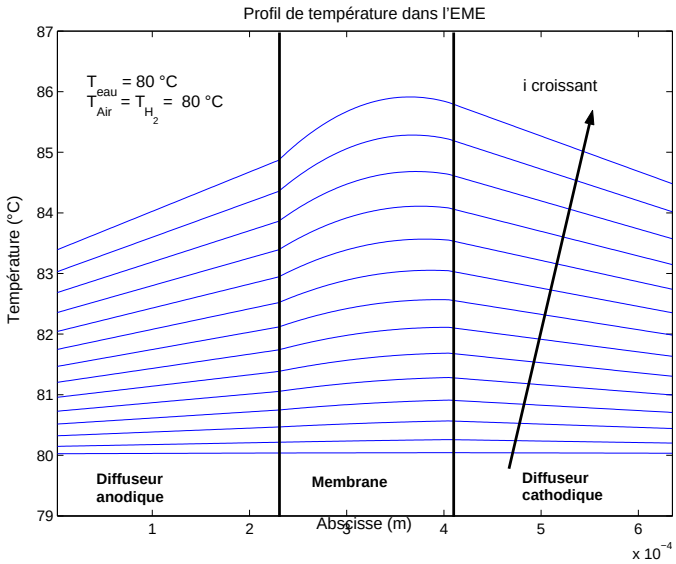


Fig. IV.6 – Profil de température dans l'AME pour des gaz préchauffés ($i = \{0.02,\ 0.1 : 0.1 : 1.3\ A/cm^2\}$).

de fonctionnement.

Quand la cellule est alimentée avec de l'hydrogène sec et froid (figure (IV.7)), la température minimum dans la couche de diffusion anodique peut être de 10 $^{\circ}C$ inférieure à la température de l'eau. Ce fort écart est dû à l'effet réfrigérant de l'hydrogène froid. L'eau du circuit externe et la bonne conductivité thermique du graphite ne suffisent pas à porter le cœur de pile à 80 $^{\circ}C$ côté anode. Il en découle des flux thermiques importants dans chaque élément du cœur de pile, dirigés de la cathode vers l'anode. La membrane est alors soumise à des gradients thermiques de près de 30 $^{\circ}C/mm$, plus importants que ceux dus à l'effet Joule uniquement (jusqu'à 10 $^{\circ}C/mm$ pour la figure (IV.6)). Toutefois, tout laisse à penser que ces flux vont rapidement réchauffer l'hydrogène circulant dans la plaque bipolaire, et ainsi diminuer les gradients de température dans la cellule. Ce point sera éclairci lors d'une modélisation complémentaire des transferts dans les canaux d'alimentation. L'étude des effets de tels gradients thermiques sur la condensation de l'eau, et par conséquent sur l'engorgement des électrodes, sera abordée dans la suite à l'aide du modèle bidimensionnel.

Contribution convective au transfert

La distribution linéaire de température dans les diffuseurs est caractéristique d'un transfert thermique purement conductif. De même, la distribution de température dans la membrane est représentative d'un transfert conductif avec une source de chaleur volumique uniforme répartie dans son épaisseur. En effet, les faibles vitesses, des gaz dans les diffuseurs et de l'eau dans la membrane, permettent de négliger la contribution convective au transfert thermique. Cette remarque est confirmée par les ordres de grandeur des nombres de Péclet mis en jeu. Ceux-ci sont calculés avec la dimension macroscopique des milieux ($L_m = 185\ \mu m$ et $L_{a,c} = 230\ \mu m$) et en choisissant la diffusivité la plus faible parmi celles des constituants du mélange, à 300 K. Les vitesses utilisées ont été estimées pour un fort gradient de teneur

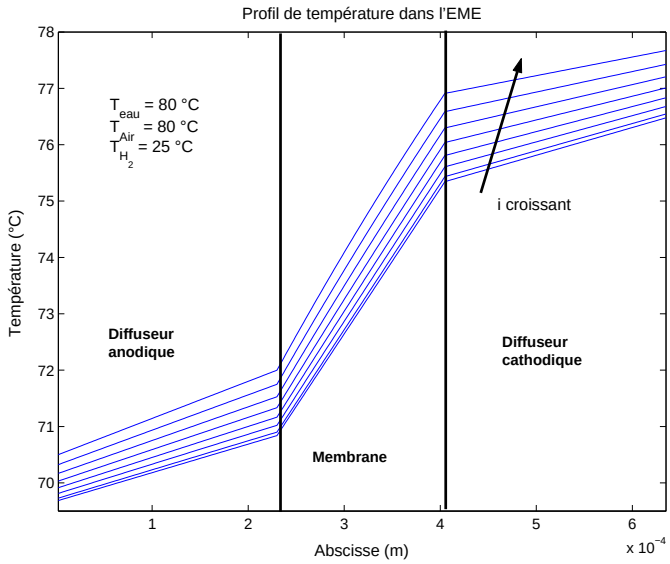


Fig. IV.7 – Profil de température dans l'AME pour de l'air préchauffé et de l'hydrogène froid ($i = \{0.02,\ 0.05 : 0.05 : 0.35\ A/cm^2\}$).

en eau dans la membrane ($v_m \propto 10^{-5}\ m/s$) et pour une forte intensité (fort débit de gaz) ($v_{gaz}^{a,c} \propto 10^{-3}\ m/s$). Ces vitesses découlent de nos résultats sur la simulation du transfert de masse.

$$Pe_m = \frac{v_m L_m k_{H_2O}}{(\rho Cp)_{H_2O}} \propto 10^{-2} \tag{IV.37}$$

$$Pe_a = \frac{v_{gaz}^a L_a k_{H_2}}{(\rho Cp)_{H_2}} \propto 10^{-3} \tag{IV.38}$$

$$Pe_c = \frac{v_{gaz}^c L_c k_{Air}}{(\rho Cp_{Air})} \propto 10^{-2} \tag{IV.39}$$

Origine des sources de chaleur

Il est intéressant d'observer la distribution des sources de chaleur dans la cellule pour une meilleure compréhension des phénomènes à l'origine des gradients thermiques. La répartition non uniforme de ces sources peut engendrer de forts gradients thermiques, eux-mêmes responsables d'une distribution hétérogène des flux thermiques à évacuer entre l'anode et la cathode. En effet, dans le but d'une optimisation future du circuit de refroidissement, il faut pouvoir dissocier la part évacuée à l'anode de la part évacuée à la cathode. Nous ne nous intéressons ici qu'aux puissances produites dans la pile et à leur évacuation. Les flux thermiques sont comptés positivement quand ils sont évacués du coeur de pile (indépendamment de leur direction). Il faut noter que la quantité de chaleur évacuée par les gaz et l'eau de refroidissement correspond à la somme des chaleurs fournies par chacune des sources internes :

$$Q_{tot} = Q_a + Q_c + Q_J L_m = \varphi_a + \varphi_c \tag{IV.40}$$

Pour distinguer les mécanismes à l'origine de ces dissipations de chaleur, il est possible de dissocier les puissances produites par effet Joule et les puissances « réversibles » (prenant en compte les effets de sorption/désorption de l'eau et les chaleurs de demi-réactions), des dégagement de chaleur dus aux surtensions aux électrodes. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure (IV.8).

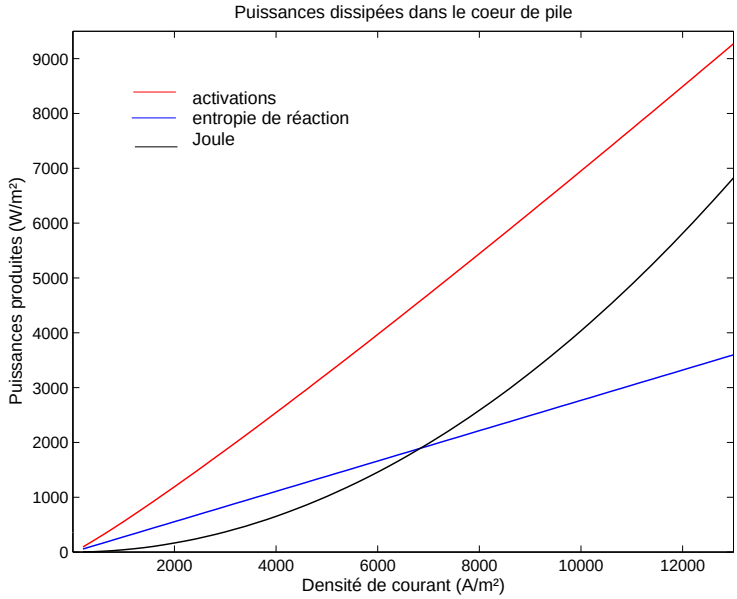


Fig. IV.8 – Mécanismes à l'origine des sources de chaleur (Cas 1).

Cette représentation permet de s'affranchir (partiellement) des phénomènes de transfert de masse dans le cœur de pile. En effet, les surtensions ne varient que très légèrement avec l'humidification de l'électrode, et la puissance « réversible » tracée est totalement indépendante des flux de matière. Globalement, seule l'eau produite à la cathode doit être vaporisée : le flux d'eau condensé à l'interface anode/membrane se retrouve vaporisé à l'interface membrane/cathode, auquel s'ajoute la quantité d'eau produite. Finalement, la quantité de chaleur « réversible » globale peut s'exprimer de la façon suivante, si on élimine les flux d'eau anodique et cathodique et que l'on utilise $N_{H_2} = N_{H_2O}^{Prod}$ (Chapitre III) :

$$Q_{tot}^{rev} = Q_a^{rev} + Q_c^{rev} + Q_a^{sorp} + Q_c^{sorp}, \tag{IV.41}$$

soit,

$$\begin{aligned} Q_{tot}^{rev} &= Q_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-} N_{H_2} + Q_{1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{liq}} N_{H_2O}^{\text{Prod}} + Q_{H_2O_{vap} \rightarrow H_2O_{liq}} N_{H_2O}^{a} \\ &\quad + Q_{H_2O_{liq} \rightarrow H_2O_{vap}} \left(N_{H_2O}^{a} + N_{H_2O}^{\text{Prod}} \right) \\ &= T \left[\left(\Delta S_{H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-} + \Delta S_{1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{liq}} + \Delta S_{H_2O_{liq} \rightarrow H_2O_{vap}} \right) N_{H_2O}^{\text{Prod}} \right] \\ &= T \Delta S_{H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_{vap}} N_{H_2O}^{\text{Prod}} \end{aligned} \tag{IV.42}$$

En se rappelant que le flux d'eau produit est directement proportionnel à la densité de courant, il est normal que la source réversible croisse linéairement avec la densité de

courant. Cette source de chaleur représente la chaleur dissipée dans la pile par les mécanismes réactionnels.

La source de chaleur liée aux surtensions paraît linéaire mais ne l'est pas. En effet, l'allure logarithmique des surtensions n'est pas suffisamment marquée (notamment aux fortes densités de courant) pour s'écarter notablement d'un profil linéaire. On retrouve bien le profil attendu pour les effets Joule (en i^2).

Les sources d'activation, notamment à la cathode (les surtensions anodiques sont bien plus faibles), sont à l'origine de la majeure partie de la chaleur dégagée. Toutefois, pour des cas où les gaz sont moins humidifiés, la puissance dissipée par effet Joule peut devenir plus importante que celle due aux surtensions, notamment aux fortes densités de courant. Les effets réversibles sont moins importants mais pas pour autant négligeables. Ainsi les principaux responsables du dégagement de chaleur sont les effets irréversibles, liés aux phénomènes électriques. Les mêmes remarques peuvent être formulées pour toute autre condition de fonctionnement ; seule la production de chaleur due à l'effet Joule peut se trouver modifiée.

Ces résultats sont confirmés par ceux proposés par Ju et col. [JMW05], où les puissances dégagées par chaque mécanisme sont identifiées et évaluées. Ses estimations sont donnés dans le tableau (IV.9), issu de sa publication.

Table 5
Summary of energy balance results

	$A_{react} = 2.17 cm^2$	L7c	L6c	F7c	F6c
Total heat released	Eq. (3) [W]	0.6083	1.6319	1.5072	2.9206
(1) Anode catalyst layer	Irreversible reaction heat, [W]	0.0074	0.0404	0.0260	0.0999
	$S_{T,irrev,a} = \int_V j \cdot \eta \, dV$	(1.21%)	(2.45%)	(1.72%)	(3.40%)
	Ohmic joule heating, [W]	0.0052	0.0292	0.0177	0.0658
	$S_{T,jouleH,a} = \int_V \frac{I}{\kappa^{eff}} dV$	(0.85%)	(1.77%)	(1.17%)	(2.24%)
(2) Membrane	Ohmic joule heating, [W]	0.0544	0.2107	0.0645	0.2179
	$S_{T,jouleH,mem} = \int_V \frac{I}{\kappa^{eff}} dV$	(9.04%)	(12.75%)	(4.26%)	(7.41%)
(3) Cathode catalyst layer	Irreversible reaction heat, [W]	0.2865	0.7428	0.7748	1.4411
	$S_{T,irrev,c} = \int_V j \cdot \eta dV$	(46.69%)	(44.95%)	(51.21%)	(48.99%)
	Ohmic joule heating, [W]	0.0154	0.0442	0.0217	0.0559
	$S_{T,jouleH,c} = \int_V \frac{I}{\kappa^{eff}} dV$	(2.51%)	(2.67%)	(1.43%)	(1.90%)
	Entropic heat, [W]	0.2436	0.5850	0.6084	1.0612
	$S_{T,rev,c} = \int_V j \cdot (T \frac{\delta U_0}{\delta T}) dV$	(39.71%)	(35.40%)	(40.21%)	(36.07%)
Sum	(1) + (2) + (3), [W]	0.6136	1.6523	1.5131	2.9418
Energy efficiency, η_e	Eq. (4)	0.47	0.40	0.47	0.40

Fig. IV.9 – Origine et répartition des sources de chaleur dans l'AME selon Ju et col. [JMW05].

Pour comparaison, les précédentes puissances évalués par notre modèle sont rapportés à la puissance totale dissipée, $Q^{reac,act,Joule}/Q_{tot}$. Les parts relatives à chaque mécanisme à l'origine d'un dégagement de chaleur sont tracées sur la figure (IV.10).

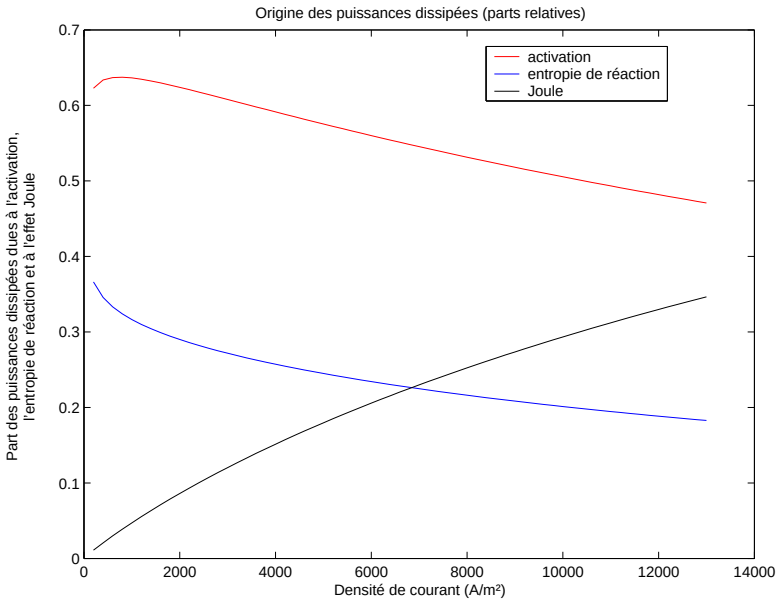


Fig. IV.10 – Décomposition des sources de chaleur dans l'AME (Cas 1).

Les puissances dues aux irréversibilités des réactions représentent la principale part du dégagement de chaleur dans le cœur de pile (≥ 50 %). La part globale associée à l'effet Joule est plus faible pour le modèle de Ju et col., mais la membrane utilisée est une membrane Gore d'épaisseur bien plus faible (10 μm). Ainsi, les résistances protoniques estimées sont plus faibles que pour une membrane plus épaisse. Enfin, la part associée aux effets entropiques est globalement du même ordre de grandeur. Toutefois, les auteurs ne dissocient pas les sites et mécanismes à l'origine de ce dégagement de chaleur. Seule l'entropie totale de la réaction est prise en compte ; les phénomènes de sorption/désorption de l'eau dans la membrane sont par conséquent négligés. La partie suivante permet de mettre en évidence la forte influence de ce phénomène sur la distribution des sources dans l'AME.

Distribution des sources de chaleur

Trois sites sont responsables du dégagement de chaleur (les électrodes anodique et cathodique, et la membrane). Nous avons tracé la part relative des sources de ces différentes zones à la chaleur totale produite, $Q_{a,c,m}/Q_{tot}$, dans la pile sur les figures (IV.11) et (IV.12).

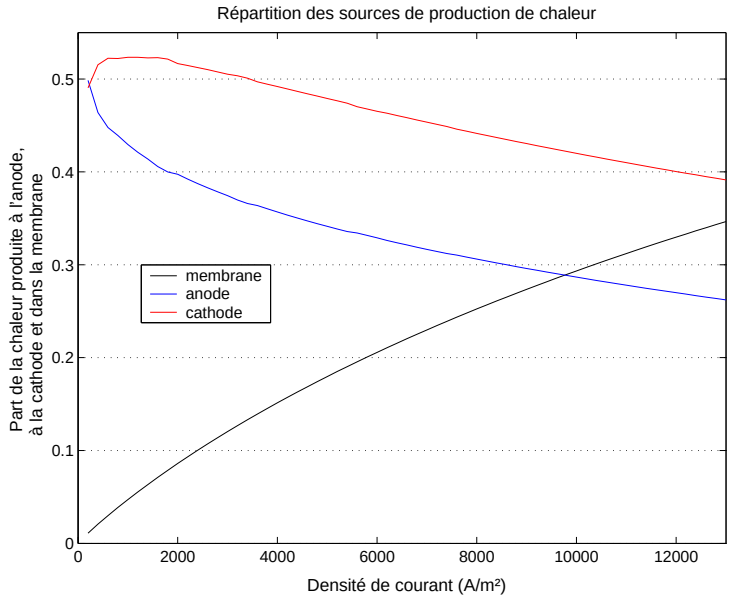


Fig. IV.11 – Localisation des sources de chaleur (Cas 1).

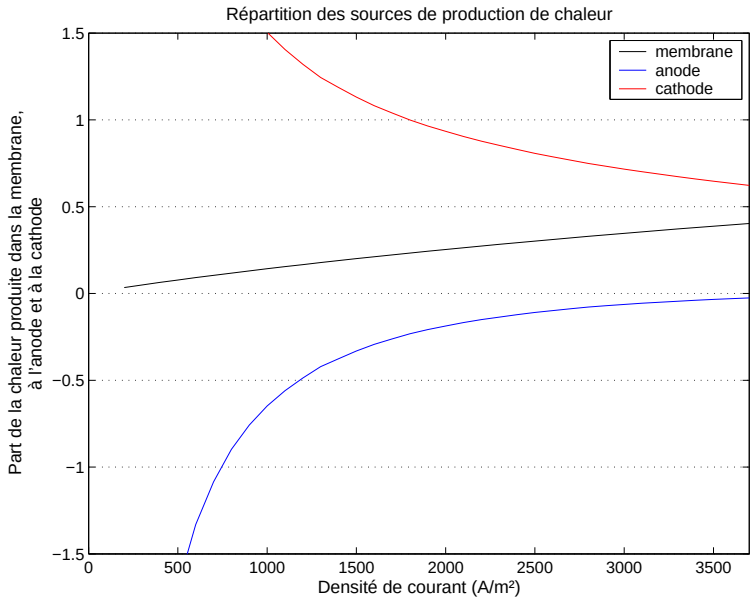


Fig. IV.12 – Localisation des sources de chaleur (Cas 2).

Les figures (IV.11) et (IV.12) permettent de mettre en évidence la forte influence du flux d'eau sur la répartition des sources dans le cœur de pile. Dans le premier cas, le flux d'eau membranaire est principalement controlé par le flux électro-osmotique (l'équilibre en eau des compartiments anodique et cathodique est globalement assuré par l'humidification égale des gaz en entrée). Ainsi, le flux d'eau dirigé de l'anode vers la cathode est responsable d'un dégagement de chaleur à l'anode et d'un puit de chaleur à la cathode (équation (IV.18)). Les

phénomènes de sorption/désorption viennent réduire les écarts de puissances dissipées par les réactions électrochimiques entre l'anode et la cathode.

En revanche, pour le second cas, le flux électro-osmotique ne suffit pas à contrer le flux diffusif imposé par le déséquilibre en humidification des gaz. Le flux d'eau est alors dirigé de la cathode vers l'anode. Il en découle la création d'un puit de chaleur à l'anode et d'une source de chaleur équivalente (en valeur absolue) à la cathode venant augmenter le déséquilibre des puissances dissipées entre l'anode et la cathode. Dans ce cas particulier, l'anode est alors endothermique. Les asymptotes verticales aux faibles densités de courant s'expliquent par l'importance des sources (ou puits) devant la puissance totale dissipée (quasi nulle aux faibles intensités).

Hors ces phénomènes de sorption, la puissance dissipée à la cathode est bien plus importante que celle dissipée à l'anode. Les surtensions à l'anode sont faibles devant celles à la cathode (Chapitre III) et toute la chaleur de réaction est localisée à la cathode (IV.16). Les sources de chaleur sont alors généralement plus importantes à la cathode qu'à l'anode (qui peut même se transformer en puit de chaleur si le flux d'eau se vaporise à son niveau).

L'effet Joule dans la membrane devient une source importante de chaleur aux fortes densités de courant, pouvant représenter jusqu'à près de 40% de la chaleur totale produite dans le cœur de pile. Cette part peut également fortement augmenter si la membrane est moins bien humidifée.

Distribution des flux thermiques

Enfin, la répartition des flux thermiques entre l'anode et la cathode mérite d'être observée pour une meilleure analyse du comportement thermique du cœur de pile.

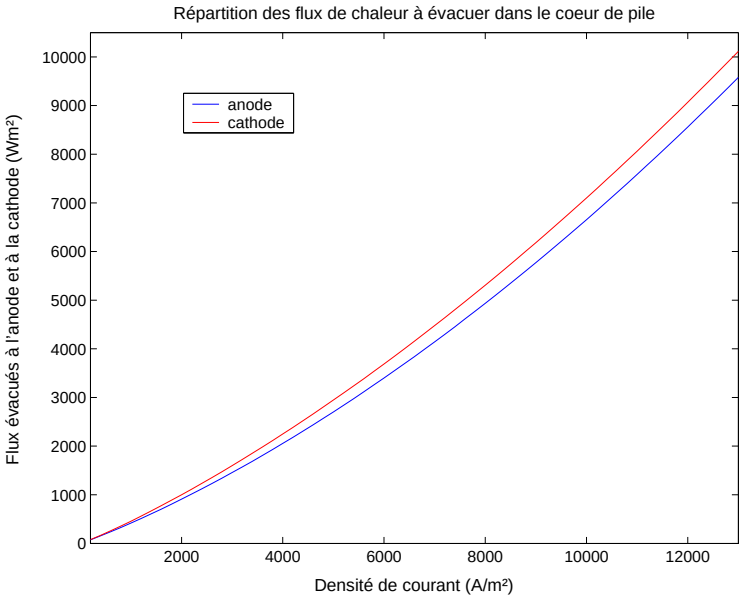


Fig. IV.13 – Répartition des flux de chaleur (Cas 1).

La distribution des flux thermiques pour le Cas 2, où l'hydrogène est à 25 $^{\circ}C$ et l'air à 80 $^{\circ}C$, n'est pas représenté. Dans ce cas, les flux thermiques sont évidemment dirigés de la cathode vers l'anode. Ceux-ci sont relativement importants (jusqu'à 6 kW/m^2) et permettent d'envisager un réchauffement rapide de l'hydrogène dans les canaux d'alimentation en régime transitoire.

Quand les gaz sont portés à la même température (ou presque), la répartition des flux de chaleur est directement liée à la répartition des sources de chaleur dans la pile. Ainsi, les disparités de quantité de chaleur produite à l'anode et à la cathode sont responsables d'un déséquilibre des flux thermiques entre anode et cathode en général (les sources de chaleur sont généralement plus importantes à la cathode qu'à l'anode). Ainsi il apparaît clairement que le circuit de refroidissement côté cathodique doit être surdimensionné par rapport au circuit anodique. A noter toutefois qu'un écart important d'humidification entre les deux compartiments anodiques et cathodiques peut créer un flux d'eau à l'origine d'une distribution des flux thermiques majoritairement dirigés vers l'anode (notamment aux faibles densités de courant). Toutefois, ces flux sont relativement faibles à évacuer et ne méritent pas qu'on s'y attarde.

Enfin, les différentes hypothèses formulées pour la quantification de ces sources peuvent être discutées. La valeur de l'enthalpie de sorption et la corrélation utilisée pour le calcul de la conductivité protonique de la membrane sont communément utilisées. Le calcul des surtensions par la loi de Tafel ou par le modèle de l'électrode poreuse donne des résultats similaires, et les écarts observés sur les puissances dégagées aux électrodes ne sont pas significatifs. En revanche, les effets entropiques des demi-réactions ne sont pas connus. Ainsi l'hypothèse, couramment formulée, d'associer l'intégralité du dégagement de chaleur de la réaction globale à la cathode (et par conséquent, rien à l'anode) reste à confirmer.

Influence de la conductivité du diffuseur

Comme nous l'avons souligné précédemment, la nature des couches de diffusion ne permet pas une estimation directe de la conductivité thermique des diffuseurs. Or, les gradients thermiques et l'échauffement de l'AME sont directement liés à la conductivité thermique des diffuseurs. Les profils thermiques du cœur de pile ont été calculés pour les différentes valeurs de la littérature précédemment citées et les valeurs obtenues par nos mesures expérimentales.

Comme représenté sur la figure (IV.14), la conductivité thermique des couches de diffusion a une grande influence sur les distributions de température. L'échauffement dans l'AME augmente avec une baisse de la conductivité thermique des diffuseurs, alors que la température des plaques bipolaires reste quasi-constante grâce à la bonne conductivité thermique du graphite. Une première conclusion de ces résultats est que la conductivité thermique de couches de diffusion est un paramètre important à connaître. Une autre conclusion importante est que les mesures de température effectuées directement sur ou à l'intérieur des plaques bipolaires ne permettent pas une bonne évaluation de la température du cœur de pile.

Cette première modélisation nous a permis d'appréhender les différents phénomènes thermiques mis en jeu dans une cellule de pile à combustible. Nous avons vu que la caractérisation des sources de chaleur n'est pas triviale, et que certains paramètres, comme la conductivité des diffuseurs méritent d'être étudiés attentivement. Toutefois, ce modèle nous a amené quelques

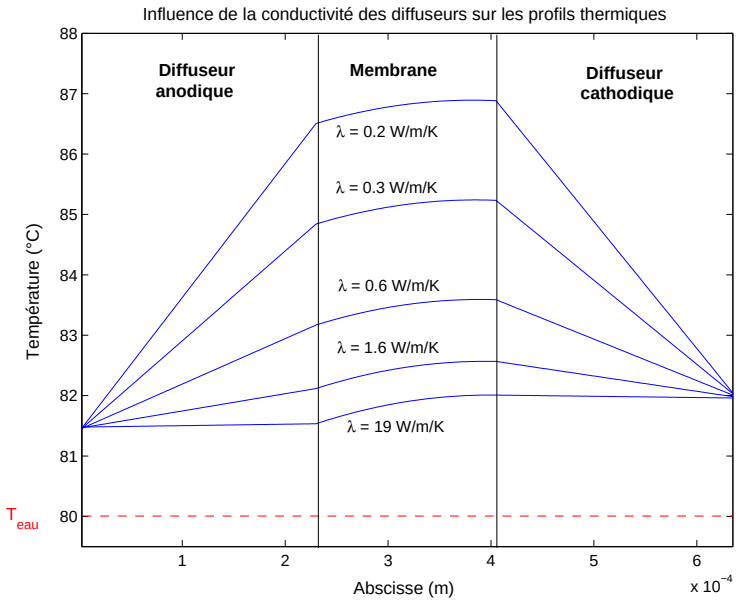


Fig. IV.14 – Profil de température pour différentes valeurs de conductivité thermique des diffuseurs pour $i = 0.7\ A/cm^2$, $\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9$ (Cas 1) ($k = 0.2\ W/m/K$: [VK04], $k = 0.3\ W/m/K$: nos mesures, $k = 0.6\ W/m/K$, $k = 1.6\ W/m/K$: [DL02], [RL01], [Inc01], $k = 19\ W/m/K$: [GLK98], [WHZL03]).

conclusions intéressantes :

- Les échanges avec les gaz d'alimentation et le circuit de refroidissement au niveau des plaques bipolaires sont fondamentaux pour la compréhension des transferts dans le reste de la cellule,
- Les transferts thermiques dans le cœur de pile peuvent être considérés comme purement conductifs : les échanges convectifs peuvent être négligés face aux échanges diffusifs.

A partir de ces premières remarques, nous avons alors pu développer un nouveau modèle.

IV.3 Modèle conductif pur bidimensionnel dans une tranche de cellule

Conforté par ces premiers résultats (profils cohérents avec la littérature), nous avons mis au point une seconde approche bidimensionnelle purement conductive dans une tranche de cellule. L'intérêt de cette modélisation est une meilleure définition des transferts au niveau des plaques bipolaires, point faible du précédent modèle.

L'influence des échanges avec les gaz d'alimentation et le circuit de refroidissement a été mis en évidence grâce au premier modèle. En effet, seuls le circuit de refroidissement et la circulation des gaz d'alimentation peuvent assurer l'évacuation de la chaleur produite dans le cœur de la pile. Or les flux thermiques à évacuer peuvent être relativement importants et peuvent par conséquent entraîner un échauffement des gaz ou de l'eau de refroidissement. Les conséquences d'un tel échauffement ne seront pas décrites à ce niveau, car une modélisation

des transferts dans le plan de la cellule, le long des canaux d'alimentation et du circuit de refroidissement est nécessaire. Toutefois, il est clair que la quantification des flux thermiques à évacuer est cruciale pour une éventuelle optimisation des circuits de refroidissement internes aux plaques bipolaires.

Cette approche doit permettre de mieux préciser les gradients locaux dans le plan de la cellule, et aider à la localisation des phénomènes de saturation par une cartographie des pressions de vapeur saturante.

IV.3.1 Mise en place du modèle

La géométrie des plaques bipolaires nous a conduit à utiliser une représentation bidimensionnelle des transferts de chaleur dans la cellule. Pour des raisons de symétrie, il est possible d'isoler thermiquement une tranche de cellule où apparaissent un canal d'alimentation et le circuit de refroidissement, comme représenté sur la figure (IV.15).

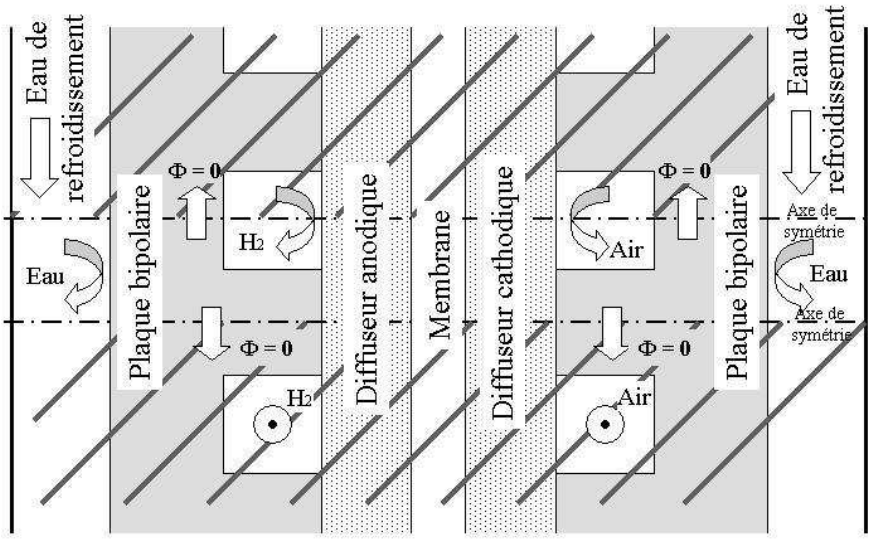


Fig. IV.15 – Représentation d'une tranche de cellule isolée thermiquement.

Le même cœur de pile (AME) que précédemment est étudié ; celui-ci est placé entre les plaques bipolaires. Les canaux, de 1 *mm* de côté, traversant ces plaques assurent l'alimentation en gaz et le refroidissement par la circulation d'eau. Suite aux résultats du premier modèle, les transferts convectifs dans l'AME sont négligés. Les mêmes coefficients d'échanges et les mêmes sources de chaleur sont utilisées dans ce modèle. Les transferts thermiques sont décrits par l'équation de la chaleur discrétisée à l'aide de la méthode des volumes finis dans toute la tranche précédemment évoquée. Le volume décrit est représenté sur la figure (IV.16).

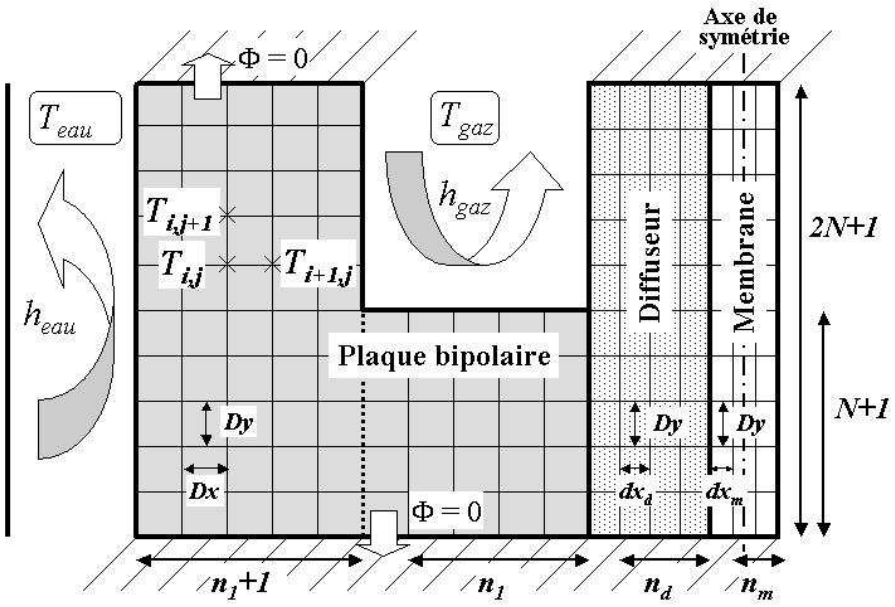


Fig. IV.16 – Représentation du domaine d'étude.

Pour décrire les transferts thermiques dans la tranche considérée, nous écrivons maintenant l'équation de la chaleur (IV.23) en deux dimensions dans les cinq milieux en négligeant le terme d'advection. Les conditions aux limites (IV.31) et (IV.32) sont remplacées par des conditions d'interface qui possèdent deux formes : égalité des flux et continuité des températures au contact diffuseur/dent et condition aux limites du troisième type au contact diffuseur/canal.

Les échanges convectifs s'écrivent alors :

$$-k\frac{dT}{dz} = h(T - T_{ext}) \tag{IV.43}$$

Les équations discrétisées au second ordre peuvent s'écrire [Pat80] :

– Dans le volume :

$$\left(-2 - 2\frac{dx_i^2}{Dy^2}\right) T_{i,j} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{dx_i^2}{Dy^2}\left(T_{i,j-1} + T_{i,j+1}\right) + Q_J\frac{dx_i^2}{k} = 0. \tag{IV.44}$$

– Aux frontières Nord et Sud :

$$\left(-2 - 3\frac{dx_i^2}{Dy^2} - 2\frac{dx_i^2}{Dy}\frac{\mathrm{h_{gaz}}}{k}\right) T_{i,j} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{dx_i^2}{Dy^2}\left(4T_{i,j\pm1} - T_{i,j\pm2}\right) + Q_J\frac{dx_i^2}{k} = -2\frac{dx_i^2}{Dy}\frac{\mathrm{h_{gaz}}}{k}T_{\mathrm{gaz}}. \tag{IV.45}$$

– Aux frontières Est et Ouest :

$$\left(-3 - 2\frac{dx_i^2}{Dy^2} - 2dx_i\frac{\mathrm{h_{gaz}}}{k}\right) T_{i,j} + 4T_{i\pm1,j} - T_{i\pm2,j} + \frac{dx_i^2}{Dy^2}\left(T_{i,j-1} + T_{i,j+1}\right) + Q_J\frac{dx_i^2}{k} = -2dx_i\frac{\mathrm{h_{gaz}}}{k}T_{\mathrm{gaz}}. \tag{IV.46}$$

L'ensemble du calcul menant aux équations discértisées est donné en annexe (Annexe B.2). Les équations aux points particuliers (coins du système) sont également détaillées dans cette annexe.

L'ensemble du problème peut alors se traduire par l'expression matricielle suivante :

$$\mathbf{AX} = \mathbf{B}, \tag{IV.47}$$

où les vecteurs $\mathbf{X}$ et $\mathbf{B}$ correspondent respectivement aux températures au point d'indice k et aux termes sources qui leur sont associés. Le champ de température numérique calculé est exprimé sous forme vectorielle pour la résolution. Ainsi, les indices k et (i,j) sont couplés.

Le champ de température peut alors se résoudre simplement par :

$$\mathbf{X} = \mathbf{A^{-1}B} \tag{IV.48}$$

La résolution numérique est réalisée à l'aide de Matlab par une méthode d'inversion de matrice de type LU.

Une discussion est menée par la suite sur la méthode de calcul envisagée et les limites de la modélisation en terme de maillage (ou de puissance de calcul disponible...).

La valeur des températures en tout point du domaine est alors connue.

IV.3.2 Résultats

Après reconstruction spatiale des résultats, il est possible de tracer les champs de température dans l'ensemble de la tranche de cellule isolée.

Convergence du modèle

La résolution d'un tel système matriciel demande une importante capacité de stockage des données. La matrice $\mathbf{A}$ est une matrice carrée dont le nombre de lignes (ou de colonnes) correspond aux points du maillage mis en place. Le maillage est défini par les paramètres suivants (figure (IV.16)) :

- N : le nombre de points dans la demi-hauteur,
- n_1 : le nombre de points dans la demi-épaisseur de la membrane,
- n_d : le nombre de points dans les couches de difusion,
- et n_m : le nombre de points dans la membrane.

Le nombre de points du maillage se calcule alors comme suit :

$$n_{tot} = [2n_1 + 2n_d + n_m + 3](2N + 1) + 2(n_1 - 1)(N + 1) \tag{IV.49}$$

Pour une valeur de ces paramètres fixées à 21, on obtient un nombre total de 5524 noeuds. L'espace disponible pour stocker la matrice $\mathbf{A}$ est alors de $8n_{tot}^2$ (si 8 octets sont utilisés par valeur), soit près de 245 Mo. On voit alors clairement le problème d'espace auquel on va

N	**Qévacué**	**erreur**
-	W/m^2	%
15	10.5905	5.20
17	10.5678	4.97
19	10.5478	4.77
21	10.5301	4.60
25	10.5006	4.30
29	10.4774	4.07
31	10.4677	3.98
35	10.4512	3.81
Qproduit	**10.0674**	

TAB. IV.6 – Etude de convergence du modèle.

rapidement être confronté.

Afin de valider le modèle de calcul, nous avons voulu vérifier que l'énergie évacuée par convection au niveau des plaques bipolaires correspond à la somme des puissances thermiques produites dans le cœur de pile. Pour le cas étudié, la production de chaleur est imposée par le point de fonctionnement considéré, mais les chaleurs évacuées sont directement liées aux profils thermiques calculés. Pour observer la convergence du modèle, nous avons fait varier le nombre de noeuds dans la hauteur en gardant fixes les autres. Une bonne précision dans la hauteur est nécessaire pour traduire correctement les transferts thermiques entre le canal d'alimentation, le diffuseur et la plaque bipolaire. Les variations de section et de conductivité sont responsables d'une déformation des lignes de champs difficile à représenter avec un maillage trop faible.

Les résultats présentés dans le tableau (IV.6) semblent confirmer la convergence du modèle numérique avec l'augmentation du nombre de noeuds dans la hauteur. L'erreur observée est inférieure à 5 % pour un nombre de points égal à 21. L'ensemble des résultats suivants ont été obtenus avec ce dernier maillage.

Il est clair que cette modélisation peut être affinée grâce à une densification du maillage. L'utilisation de matrices creuses peut notamment permettre d'économiser une place importante pour le stockage de la matrice **A** et pour la résolution du système linéaire.

Champs de température

Dans un premier temps, il est intéressant d'analyser le champ de température dans l'AME. Les champs de température dans les plaques bipolaires seront présentés ultérieurement. Nous étudierons ici le cas de fonctionnement suivant :
Cas 3, les gaz sont fortement humidifiés et préchauffés ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9$ et $TH_2 = T_{Air} = Teau = 80\ ^\circ C$) et la densité de courant est importante ($i = 0.9\ A/cm^2$).
La densité de courant est volontairement choisie élevée pour mettre en évidence des échauffements notables du cœur de pile par rapport au circuit de refroidissement. Les températures des gaz d'alimentation et du circuit de refroidissement sont fixées à $80\ ^\circ C$.

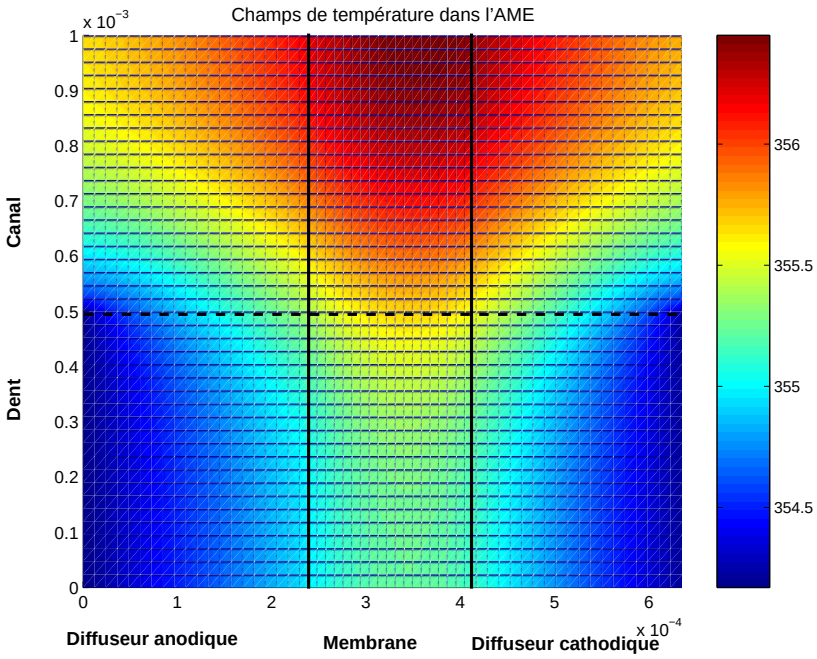


Fig. IV.17 – Champs de temérature dans l'AME.

Sur ce graphe, on peut distinguer les trois zones correspondant aux couches composant l'AME : les diffuseurs anodique et cathodique, et la membrane. Il apparaît clairement que les points chauds se situent dans la membrane, conformément aux résultats du premier modèle. En effet, la localisation des sources de chaleur au niveau des électrodes et de la membrane imposent des températures plus élevées dans la membrane que dans les diffuseurs. Les gradients thermiques dans l'épaisseur sont comparables à ceux obtenus précédemment (de l'ordre de 2 à 3 $^{\circ}C/mm$). En revanche, cette modélisation met en évidence la non uniformité du champ de température dans la hauteur. La représentation bidimensionnelle des transferts dans les plaques bipolaires engendre une non uniformité du refroidissement de la cellule selon sa hauteur (dans la tranche). Les températures aux interfaces du diffuseur avec le canal d'alimentation présentent un écart avec la température des gaz ($80\ ^{\circ}C = 353\ K$) qui sont directement en regard avec elles. Les températures calculées ici sont des températures moyennes de la matrice poreuse carbonée et des gaz occupant ses pores [MDSdS00]. Ainsi, la température moyenne dans le diffuseur peut s'écarter de la température des gaz à son contact. C'est pourquoi, il existe près d'un degré d'écart entre les températures à hauteur du canal et les températures au niveau du centre de la dent, soit un gradient de $1\ ^{\circ}C/mm$. Ces gradients sont exclusivement dus aux transferts thermiques dans les plaques bipolaires ; les milieux et les sources sont homogènes dans le sens de la hauteur dans l'AME. Toutefois ces gradients dans la hauteur risque d'être réduits du fait de l'anisotropie présentée par les couches de diffusion utilisées comme diffuseurs poreux. En effet, la conductivité thermique transverse de ces feutres est généralement bien plus faible que leur conductivité dans le plan, comme précédemment évoqué. L'effet de cette anisotropie est discuté dans la suite.

Comparaison au profil monodimensionnel

Les profils thermiques dans l'épaisseur de la cellule à hauteur de la dent et à hauteur du canal présentent des allures différentes. Sur le graphique suivant (IV.18), nous avons tracé les profils thermiques des sections à mi-dent, à mi-canal et au bord du canal pour comparaison avec les profils obtenus avec le premier modèle mono-dimensionnel.

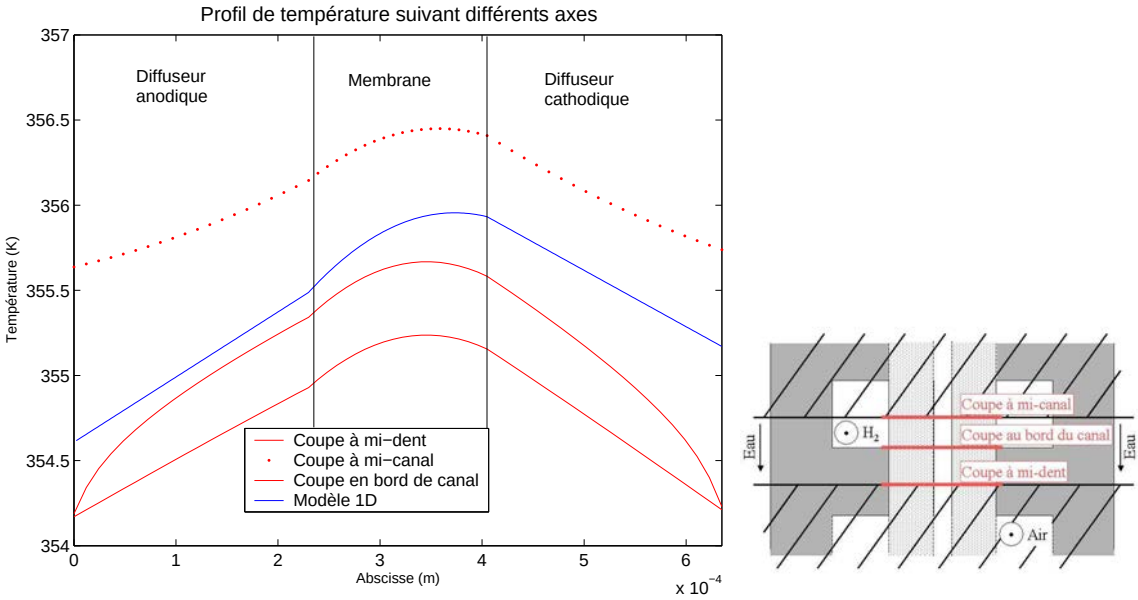


Fig. IV.18 – Comparaison des profils de température 1D et 2D.

Les deux modèles présentent des résultats similaires. Ainsi, les échauffements du modèle 1D sont légèrement surestimés pour les sections à hauteur de la dent de la plaque bipolaire. En revanche, pour les sections passant par le canal d'alimentation, l'échauffement du cœur de pile était alors sous-estimé. On peut relever un écart de 1.2 $^{\circ}C$ pour cette forte densité de courant. Ces écarts sont de l'ordre de l'échauffement observé avec le modèle 1D entre le circuit de refroidissement et le cœur de pile, et ne peuvent pas être négligés par conséquent. Il faut noter que l'amplitude de l'échauffement dans la membrane par rapport aux températures aux interfaces avec les plaques bipolaires est globalement conservé pour toutes les sections. Seules les températures aux interfaces varient avec la hauteur, entraînant alors un gradient à peu près constant dans la hauteur. Ainsi la géométrie bidimensionnelle des plaques bipolaires est seule responsable de cet échauffement supplémentaire.

Il est possible de visualiser le champ de température dans les plaques bipolaires pour confirmer les précédentes remarques (figure (IV.19)). Ces champs de température correspondent au même point de fonctionnement que précédemment pour l'AME. Remarquons que les canaux d'eau de refroidissement, pour lesquels on impose ici la température à 80 $^{\circ}C$ = 353 K, ne sont pas représentés ici.

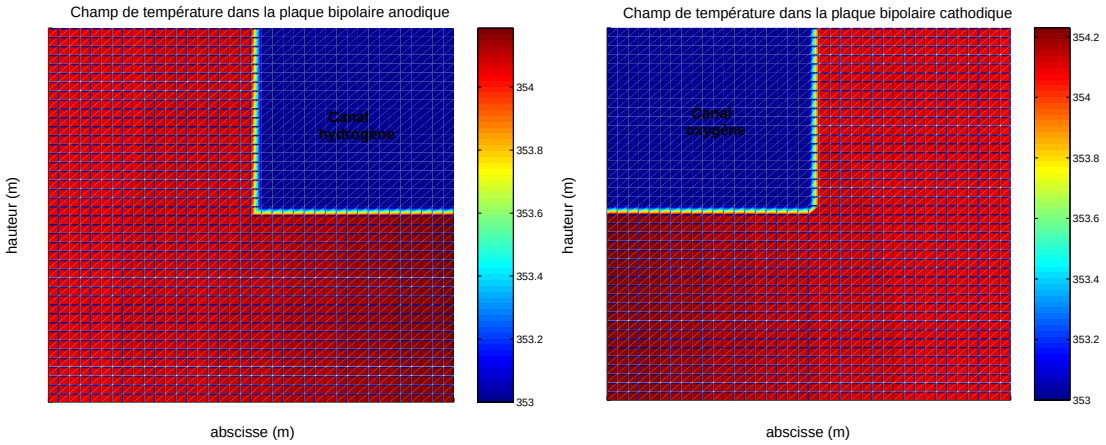


Fig. IV.19 – Profil de température dans les plaques bipolaires.

Les canaux d'alimentation en gaz apparaissent en bleu foncé car leur température a été fixée à 353 K. Il faut également noter que la bonne conductivité des plaques bipolaires assure une homogénéisation des températures. En effet, entre les points les plus chauds et les plus froids de la plaque bipolaire, des écarts de seulement quelques dixièmes de degrés peuvent être relevés. De plus, la forte conductivité des plaques bipolaires assure l'évacuation de la chaleur sur une surface d'échange supérieure à celle entre le diffuseur et le canal d'alimentation. Les échanges thermiques de l'AME avec le circuit de refroidissement se font sur toute la hauteur de la tranche (pas seulement sur la demi-hauteur, pour le canal d'alimentation). Les effets de constriction des lignes de champ dans la plaque peuvent être négligés au vu de la conductivité élevée de cette dernière. De plus, l'eau est un peu plus conductrice que les gaz d'alimentation (hydrogène et air) et permet ainsi de meilleurs échanges thermiques. De cette manière, les flux évacués au niveau de la dent sont plus importants. Le déséquilibre engendré par cette géométrie est responsable de cette distribution des températures dans l'AME, faisant apparaître un point chaud dans la membrane au centre du canal, et des points froids aux interfaces du diffuseur avec les dents des plaques bipolaires.

Calcul des flux thermiques

La répartition des flux thermiques entre l'anode et la cathode, et entre les gaz d'alimentation et le circuit de refroidissement mérite d'être évaluée. Cette analyse devrait nous permettre de confirmer nos précédentes remarques.

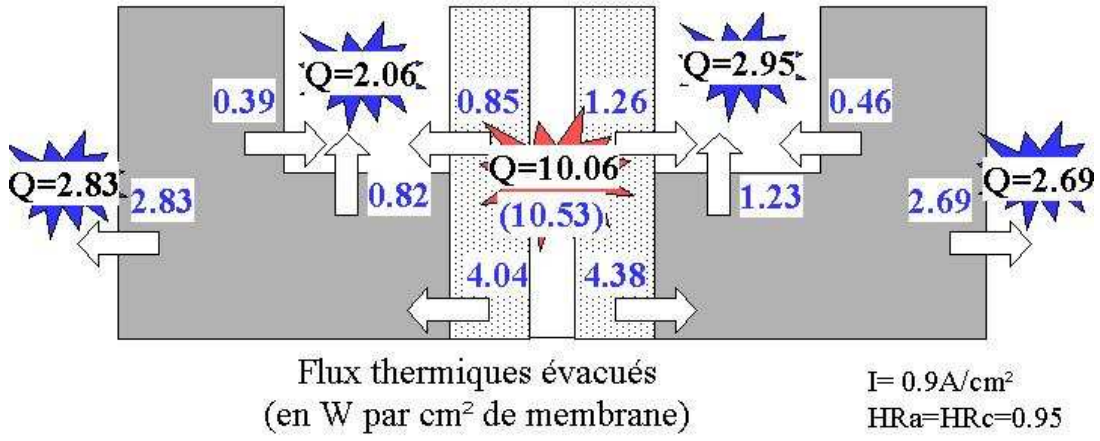


Fig. IV.20 – Répartition des flux thermiques dans l'AME.

Le bilan n'est pas rigoureusement vérifié par manque de précision dans le calcul. Si on observe la figure (IV.20), on remarque que, contrairement à ce que l'on pourrait croire, les canaux d'alimentation jouent un rôle aussi important que l'eau de refroidissement pour l'évacuation de la chaleur. Ainsi, à l'anode, le débit d'hydrogène et de vapeur d'eau évacue $\frac{0.85+0.82+0.39}{10.53} = 19.6\%$ de la chaleur produite et à la cathode le débit d'air et de vapeur d'eau permet l'évacuation de $\frac{1.26+1.23+0.46}{10.53} = 28\%$ de cette chaleur. La moitié de la chaleur produite dans le cœur de pile est alors évacuée par la circulation des gaz d'alimentation dans la plaque bipolaire.

Le modèle nous a permis de mettre en évidence l'utilité d'une représentation bidimensionnelle des transferts thermiques dans l'ensemble de la cellule. Cette étude se termine sur l'étude d'une tranche de cellule en fonctionnement qui constitue la première approche pour une modélisation globale des transferts dans le cœur de pile en prenant en compte les couplages des transferts de masse et de chaleur le long des canaux d'alimentation.

Influence de l'anisotropie des diffuseurs

Dans le chapitre V nous mettrons en évidence l'anisotropie des couches de diffusion utilisées en pile. La structure et l'arrangement des fibres dans le feutre de carbone sont responsables d'une meilleure conductivité thermique dans le sens des fibres (dans le plan des feutres) que dans la direction transverse.

Afin de pouvoir discuter de l'effet de l'anisotropie des diffuseurs sur le champ thermique dans le cœur de pile, nous avons introduit dans le précédent modèle deux conductivités thermiques dans les diffuseurs : une dans l'épaisseur des couches de diffusion k_z^{Diff}, l'autre dans le plan des diffuseurs $k_{x,y}^{Diff}$.

Par manque de connaissance sur la conductivité transverse $k_{x,y}^{Diff}$, nous avons choisi arbitrairement de la fixer à 5 fois celle de la conductivité dans l'épaisseur.

$$k_{x,y}^{Diff} = 5k_z^{Diff} \tag{IV.50}$$

Pour notre cas, nous avons alors :

$$k_z^{Diff} = 1.6\ W/m^2/K \tag{IV.51}$$

$$k_{x,y}^{Diff} = 8\ W/m^2/K \tag{IV.52}$$

Ce rapport est volontairement choisi élevé pour mettre en évidence l'effet d'une telle anisotropie. Le champ thermique obtenu est donné sur la figure (IV.21).

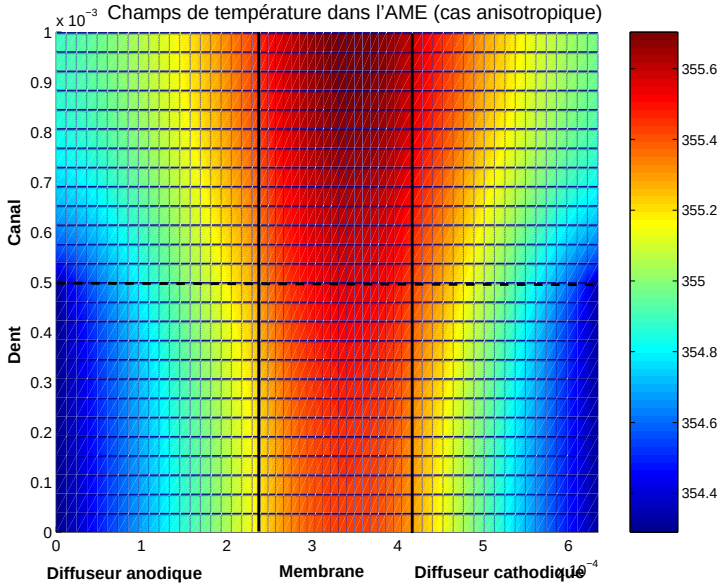


Fig. IV.21 – Variation du titre molaire de saturation avec la température.

Par comparaison avec le champ obtenu figure (IV.17), dans le cas d'un diffuseur isotrope de conductivité thermique $k_{Diff} = 1.6\ W/m^2/K$, on voit clairement que la conductivité thermique plus importante dans le plan du diffuseur va assurer une meilleure homogénéité en température dans la hauteur de la cellule. Les précédentes remarques sur l'effet bidimensionnel de la plaque bipolaire (dent/canal) restent valables mais les écarts relevés précédemment risquent d'être amoindris. Notamment, l'échauffement maximum du cœur de pile est réduit d'un degré ($T_{Max}^{iso} = 356.7\ K$ pour le cas isotrope et $T_{Max}^{aniso} = 355.7\ K$ sinon). La nature des diffuseurs tend alors à réduire les échauffements dans la membrane grâce à l'uniformisation des températures dans la hauteur.

Ainsi, l'ensemble des observations formulées sur le champ de température dans l'AME pour un diffuseur isotrope sont valables pour un diffuseur anisotrope. Le cas isotrope tend simplement à surestimer les températures dans le cœur de pile.

Discussion de l'hypothèse « Température uniforme » pour le transfert de matière

Pour l'ensemble des modélisations précédentes (Chapitres II et III) nous avons supposé le système isotherme. Maintenant que les profils thermiques dans l'AME sont connus, il est

possible de justifier cette hypothèse. En effet, les écarts maximaux relevés entre l'AME et la température du circuit de refroidissement ne sont que de quelques degrés (jusqu'à 4 degrés dans la membrane).

Les principaux mécanismes thermodépendants sont :
- la diffusion des gaz dans les diffuseurs. Les coefficients de diffusion augmentent faiblement avec la température et il peut exister un transport thermo-diffusionnel (ou effet Soret, décrit ultérieurement).
- les phénomènes d'activation électrochimiques et de sorption de l'eau aux électrodes.
- et la conductivité protonique de la membrane.

Toutefois, l'influence de ces légères variations de température sur le transport de matière reste sans conséquences sur les transferts de matière et de charges dans le cœur de pile.

Attention toutefois, pour les cas critiques (proche de la saturation) où une modélisation fine des transferts de matière est nécessaire : les phénomènes thermodépendants méritent d'être intégrés. Dans la section suivante, une discussion est entamée sur les mécanismes de la saturation dans la pile PEMFC et quelques conclusions peuvent être avancées.

IV.3.3 Saturation

Les phénomènes de saturation dépendent fortement de la température. La pression de vapeur saturante est directement liée à la température par la corrélation suivante :

$$\frac{\mathrm{P^{sat}}}{\mathrm{P}} = \exp\left(13.669 - \frac{5096.23}{\mathrm{T_{moy}}}\right) \tag{IV.53}$$

Avec T_{moy} exprimée en K.

Soit, sur la figure (IV.22).

Ainsi la connaissance des champs de température dans le cœur de pile est primordiale pour prévoir les risques de saturation. La production d'eau, désorbée aux interfaces membrane/diffuseur, va augmenter la quantité d'eau vapeur emportée par les gaz d'alimentation. Celle-ci peut augmenter jusqu'à atteindre le titre de vapeur saturante et entraîner la condensation de l'eau. Toutefois, l'échauffement observé dans le cœur de pile va augmenter le titre de saturation. Ainsi, ces deux phénomènes sont antagonistes, et il est fondamental pour une description fine des transferts dans le cœur de pile de déterminer l'état de l'eau dans les diffuseurs (l'eau est communément sous forme liquide dans la membrane). Cette étude va donc permettre de prédire les risques et les sites préférentiels de condensation de l'eau.

Variation du titre molaire en eau

Les résultats de l'étude du transfert de masse isotherme dans la pile nous a permis de déterminer les profils de titre en eau dans les diffuseurs. Le résultat suivant a été obtenu pour une densité de courant de $0.9 A/cm^2$, des humidités relatives de 95 % à l'anode et à la cathode, conformément aux conditions de fonctionnement du Cas 3. Les profils obtenus pour

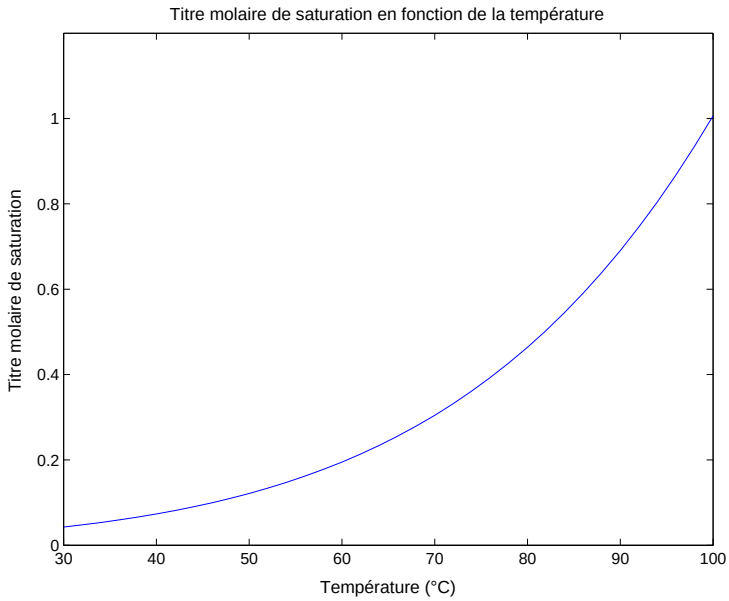


Fig. IV.22 – Variation du titre molaire de saturation avec la température.

ce point de fonctionnement sont donnés sur les graphes suivants (IV.23) qui représentent des sorties du modèle de transfert de masse sans rebouclage avce les tempéartures calculées.

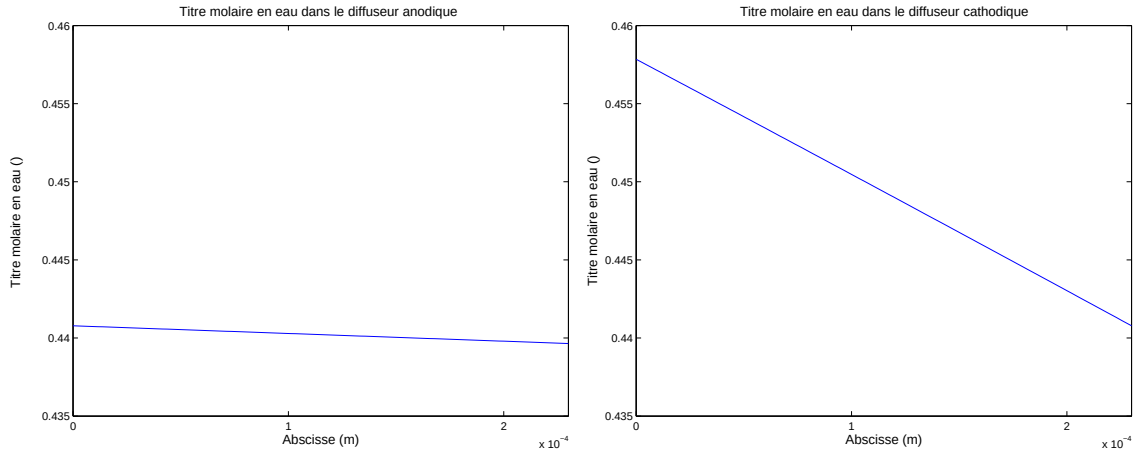


Fig. IV.23 – Profils de titre molaire en eau dans les diffuseurs.

Les titres molaires en eau aux entrées des diffuseurs sont directement imposés par les humidités relatives fixées par le point de fonctionnement. Ici, pour le Cas 3, les titres molaires en entrée sont de 0.44 pour une humidité relative de 95 % à 80 $^{\circ}C$. Pour ce cas de fonctionnement où les humidités relatives d'entrées sont égales, le flux d'eau dans l'AME est globalement imposé par le flux électro-osmotique dirigé de l'anode vers la cathode. Ce flux d'eau relativement important va entraîner une légère diminution du titre en eau à l'anode et une augmentation à la cathode. Ces profils correspondent à toute la hauteur de la tranche

car les vitesses d'écoulement sont relativement faibles et la répartition des gaz peut alors être considérée uniforme sur toute la hauteur [Bea04]. Ces profils sont donc à comparer avec les champs de titre molaire de saturation obtenus avec la modélisation thermique bidimensionnelle.

Effet Soret

Rappelons ici que les profils de titre molaire en eau présentés ici ont été calculés en supposant le système isotherme. En réalité, les effets thermiques dans les diffuseurs poreux peuvent avoir de l'importance sur le transport de masse compte tenu des gradients thermiques observés.

Le transport thermodiffusionnel, appelé aussi effet Soret, est observé pour une solution initalement homogène constituée d'au moins deux composants et soumise à un gradient thermique. La densité de flux molaire thermodiffusionnel de l'espèce j est donné par :

$$N_j^T = -D_j^T \frac{\nabla T}{T} \tag{IV.54}$$

où D_j^T est le coefficient de diffusion thermique du constituant j (m^2/s).

Cette relation se met couramment sous la forme suivante :

$$N_j^T = -cD_{i,j}k^T \frac{\nabla T}{T} \tag{IV.55}$$

où c est la concentration molaire du mélange,
$D_{i,j}$ est le coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j de la loi de Stefan-Maxwell
et k^T la constante thermodiffusionnelle (sans dimension) est généralement donnée par :

$$k^T = \sigma x_i x_j T \tag{IV.56}$$

avec x_i $(-)$ la fraction molaire du constituant i,
et σ (K^{-1}) le coefficient de Soret, qui peut être positif ou négatif.

La thermo-diffusion peut avoir une influence significative sur la variation de la composition du mélange gazeux transporté dans les diffuseurs poreux. Cependant, le flux thermodiffusif correspondant est extrêmement dépendant de la valeur du coefficient k^T et de son signe. Par manque de connaissances plus précises sur les valeurs de ces coefficients, ce phénomène est négligé dans cette discussion, mais mériterait d'être approfondi pour une description détaillée des mécanismes de condensation de l'eau.

Variation de la pression de vapeur saturante

La représentation suivante (IV.24) donne la valeur du titre de saturation en tout point de la tranche de cellule à partir de l'équation (IV.53) et du champ de température estimé pour le cas 3 (figure (IV.17)).

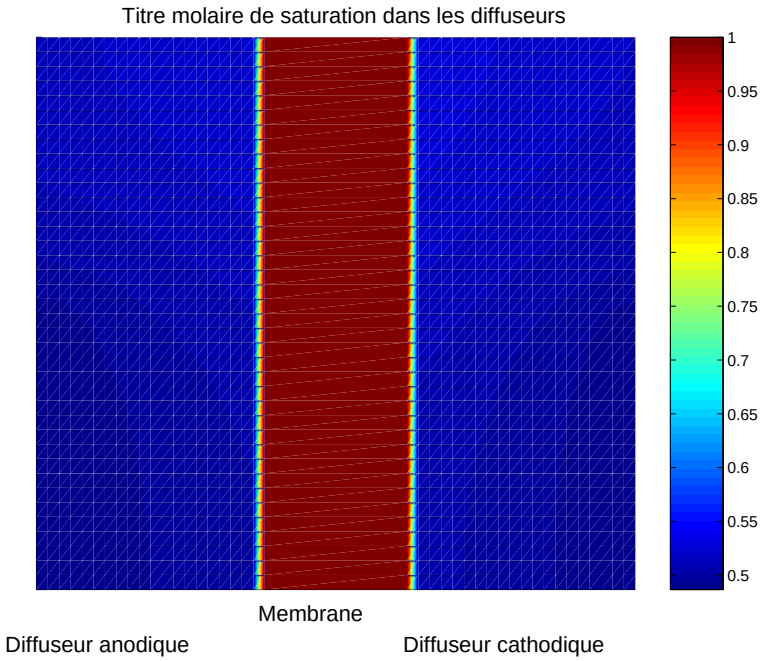


Fig. IV.24 – Titre de saturation dans l'AME.

La répartition des titres de saturation correspond parfaitement à celle des températures dans les diffuseurs, conformément à la loi qui les lie. Les points où le risque de saturation est le plus élevé correspondent aux points froids du système. Ainsi, les risques de saturation sont plus élevés au niveau des dents de la plaque bipolaire qui assurent un meilleur refroidissement, comme remarqué précédemment. Si on compare ces résultats aux profils de titre en eau dans les diffuseurs (figure (IV.23)), on peut vérifier que l'augmentation en température du cœur de pile est suffisante pour compenser la production d'eau. En effet, le titre molaire en eau dans les diffuseurs reste inférieur au titre molaire de saturation en tout point. L'eau restera donc sous forme vapeur partout dans les diffuseurs. Il faut toutefois noter que le risque de saturation est plus élevé à hauteur de mi-dent, où les profils de températures sont les plus bas. Il faut donc garder en tête que dans une tranche la condensation de l'eau se fera préférentiellement au niveau de la dent.

Discussion

A partir de ce cas il est intéressant de discuter des différentes possibilités de condensation de l'eau dans les diffuseurs anodiques et cathodiques (si les effets thermodiffusionnels sont négligés). On peut représenter schématiquement le problème comme suit :

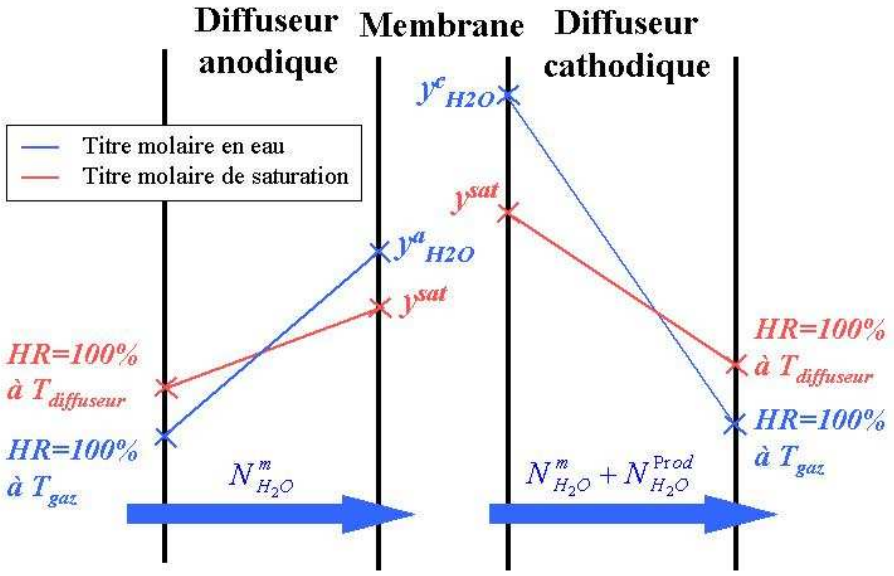


Fig. IV.25 – Conditions de condensation de l'eau vapeur.

Comme nous l'avons vu, il existe un saut entre la température des gaz d'alimentation et la température des diffuseurs à leur contact. Ainsi, le titre molaire en eau dans les canaux d'alimentation est forcément plus faible que le titre de saturation en entrée du diffuseur, même pour le cas de gaz saturés. Pour assister à la condensation de la vapeur d'eau, il faut alors que le titre molaire en eau dépasse le titre molaire de saturation, augmentant avec la température. Dans ce cas, la saturation aurait alors lieu au niveau de la membrane.

- A l'anode, il y a risque de saturation si les températures augmentent peu dans le diffuseur (aux basses intensités) et s'il existe un flux d'eau, $N_{H_2} = i/F$, inférieur au flux d'hydrogène consommé, , (pour faire augmenter le titre). Le flux d'eau ne peut pas être négatif si l'anode est parfaitement hydratée, cela signifierait que le titre en eau à la cathode serait plus élevé (voir la saturation à la cathode). Et si la cathode est fortement humidifiée aussi, le flux électro-osmotique suffit quasiment ($N^m_{H_2O} \geq N^{osmose}_{H_2O} = \tau_0 \lambda i/F \approx i/F = N_{H_2}$) à produire un flux aussi important que le flux d'hydrogène consommé. Ainsi la saturation au niveau de l'interface diffuseur anodique/membrane ne peut se produire qu'après saturation préalable à la cathode, ou directement en entrée de cellule, dans les canaux d'alimentation.
- A la cathode, la production d'eau (et une bonne humidification de l'anode) peuvent entraîner une augmentation du titre en eau au niveau de la membrane. Mais pour une production importante d'eau, il faut des densités de courant élevées, responsables d'un échauffement important. Ainsi, ces deux phénomènes sont antagonistes. Comme on a pu le montrer, il semblerait qu'aux fortes intensités le risque de condensation dans les diffuseurs soit nul, et aux faibles densités de courant, la production d'eau n'est pas suffisante pour compenser l'échauffement du cœur de pile.

On peut alors en conclure que la saturation de la vapeur d'eau se fera préférentiellement au niveau des canaux d'alimentation plutôt qu'au niveau de la membrane, lieu de production de l'eau liquide, comme on aurait pu le penser à partir d'une modélisation isotherme. Cette analyse est en accord avec les résultats présentés par Berning et Djilali [BD03a], où la condensation est plus importante à l'interface diffuseur/plaque bipolaire.

Les précédentes remarques ne sont valables que pour une cellule alimentée par des gaz d'alimentation à la même température que le circuit de refroidissement. Dans le cas où les gaz d'alimentation sont humidifiés à une température plus importante que celle du circuit d'eau, le risque de saturation est très faible, car les gaz vont rapidement s'échauffer suffisamment pour compenser la production d'eau. A l'inverse, si les gaz sont amenés à une température supérieure à la température de l'eau, la partie du diffuseur en contact avec la dent de la plaque bipolaire risque de présenter un point froid, où l'eau peut alors se condenser.

Ce modèle nous a permis d'estimer les risques de saturation dans les diffuseurs. Toutefois, cette modélisation des transferts dans une tranche de cellule ne tient pas compte des variations de concentrations et de température des gaz d'alimentation le long des canaux. En effet, la consommation des gaz réactifs et l'évacuation de l'eau peuvent entraîner la condensation de l'eau dans les canaux d'alimentation. Ces canaux correspondent aux points froids du parcours de l'eau vapeur dans la pile. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter à cette modélisation une représentation complémentaire des transferts le long des canaux d'alimentation d'une cellule pour mettre en évidence ces phénomènes de condensation.

IV.4 Conclusion

La modélisation des transferts thermiques dans le cœur de pile est primordiale pour une analyse fine des performances d'une pile à combustible. La dépendance des phénomènes de transports de masse et de charge vis à vis de la température montre bien l'importance d'une évaluation du champ de température dans le cœur de pile. A cela, s'ajoute le risque de condensation de l'eau dans les diffuseurs pouvant alors réduire l'accès des gaz aux électrodes, entraînant par conséquent une chute brutale des performances de la pile.

Dans un premier temps, nous avons pu accéder au champ de température dans l'AME, et mettre en évidence l'échauffement du cœur de pile. Aux fortes densités de courant, nous avons pu relever un échauffement dans la membrane de 2 $^{\circ}C$ par rapport à la température du circuit de refroidissement, à la hauteur du canal d'alimentation. A la hauteur de la dent, l'échauffement n'est alors plus que de 1 $^{\circ}C$. Ces écarts sont à l'origine de points chaud et froid, que l'on a pu localiser.

Cette modélisation nous a permis d'évaluer en outre les flux thermiques mis en jeu dans l'AME, et les gradients thermiques en résultant. Nous avons donc pu préciser les contraintes thermiques appliquées aux couches formant l'AME et estimer les flux thermiques évacués respectivement par la circulation des gaz (hydrogène et air) et par le circuit de refroidissement. L'évacuation de la chaleur se traduit par un échauffement des gaz et de l'eau de refroidissement dans la plaque bipolaire. Ainsi, cette modélisation globale constitue la base à coupler avec

une modélisation des transfert de masse et de charge le long des canaux d'alimentation.

Enfin, cette modélisation nous a fourni de nouveaux éléments sur le risque de saturation dans les diffuseurs. Nous avons pu localiser les points où le risque de saturation est le plus élevé. Ces points correspondent à l'interface du diffuseur avec la dent de la plaque bipolaire. Toutefois, la discussion engagée semble conclure que le risque de saturation de l'eau dans les diffuseurs est nul. Cette affirmation reste à vérifier à l'aide de cas limites. La condensation de l'eau, si elle a lieu, aura alors forcément lieu dans les canaux d'alimentation, d'où l'intérêt de développer un modèle complémentaire de transferts de masse et de charge dans les canaux d'alimentation.

V

Mesure de conductivité thermique des diffuseurs

Sommaire

V.1 Description du milieu 124
V.2 Approche théorique 126
V.2.1 Conductivité de la phase solide 126
V.2.2 Conductivité thermique équivalente 128
V.3 Dispositif expérimental 131
V.4 Exploitation des mesures 132
V.4.1 Mesures multicouches 133
V.4.2 Estimation de la résistance de l'échantillon 134
V.5 Résultats 135
V.5.1 Résultats pour les échantillons multicouches 136
V.5.2 Mesures sur échantillons de même nature et d'épaisseurs différentes (***Quintech*** 190 μm et 280 μm) 138
V.6 Conclusion et perspectives 140

L'étude des transferts thermiques dans le cœur de pile (Chapitre IV) nous a permis de mettre en évidence la forte sensibilité des champs thermiques à la conductivité thermique des diffuseurs. De plus, la nature de ces éléments rend l'estimation de la conductivité thermique équivalente du milieu difficile. Les différents procédés de fabrication de ces feutres entraînent des variations de leur structure et de leur composition. Face aux importants écarts relevés dans la littérature et grâce à l'expérience du laboratoire dans les techniques de caractérisation thermique, nous avons choisi d'effectuer des mesures expérimentales sur différents échantillons.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la structure du milieu. La nature poreuse et fibreuse a pu être mise en évidence grâce à des clichés pris au Microscope à Balayage Electronique. Cette approche est complétée par une analyse de la composition de ces couches de diffusion par spectroscopie aux rayons X.

Ensuite, nous verrons les limites des approches théoriques pour la description des transferts de chaleur par conduction dans un tel milieu fibreux, qui présente une forte anisotropie. L'utilisation de corrélations classiques pour l'estimation de la conductivité équivalente d'un milieu poreux permet toutefois de donner un premier encadrement de la valeur de la conductivité effective du milieu.

Le dispositif expériemental utilisé est ensuite présenté et le principe de mesure (par plaque chaude) est exposé.

Les mesures ne permettant pas l'estimation directe de la conductivité du milieu, plusieurs expériences sont nécessaires pour éliminer les résistances thermiques de contact : entre le dispositif de mesure et l'échantillon et entre échantillons pour des mesures multicouches.

Enfin, les résultats expérimentaux et leur exploitation sont présentés puis discutés dans la dernière section.

V.1 Description du milieu

La conductivité thermique des diffuseurs est un paramètre dont les profils thermiques dans le cœur de pile sont fortement dépendants. De plus, l'estimation de ce paramètre n'est pas aisée au vu de la nature poreuse et fibreuse des couches de diffusion testées. La structure de ces feutres apparaît clairement sur les quelques photographies réalisées avec un Microscope à Balayage Électronique (figure (V.1)).

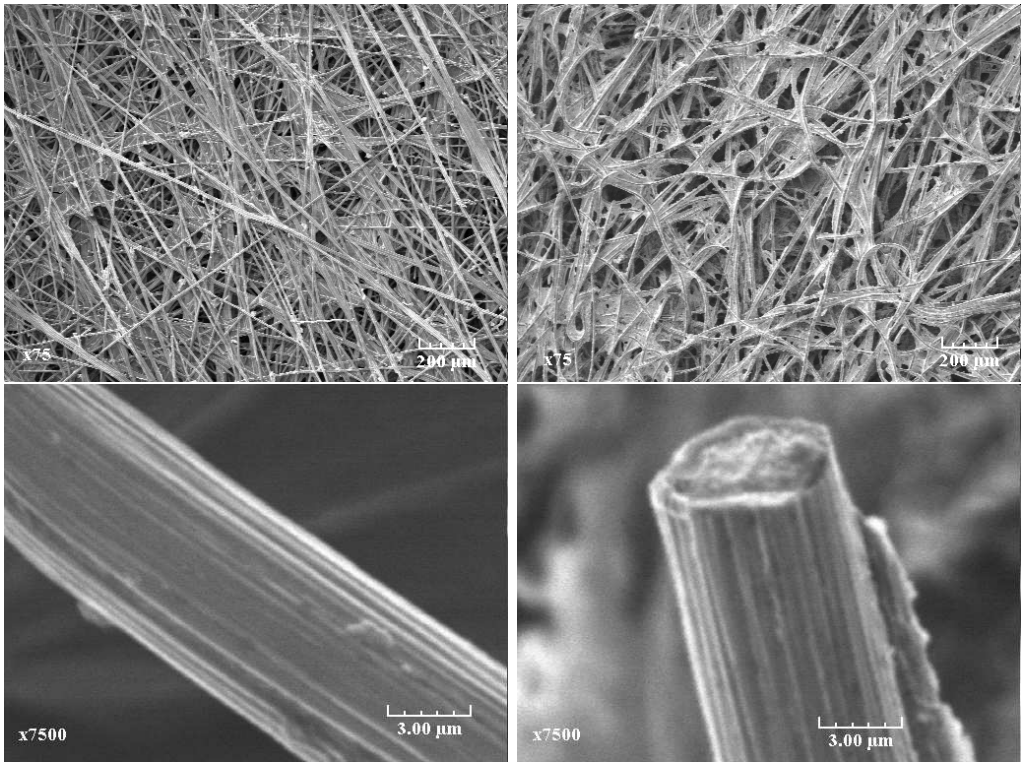


Fig. V.1 – Structure des échantillons de ***Quintech***(à droite) et ***SGL Carbon*** (à gauche)

Les deux échantillons issus de ***Quintech*** et ***SGL Carbon*** présentent la même structure : de fines fibres de carbones (de 7 μm de diamètre environ) non ordonnées forment la matrice poreuse dans laquelle la fraction de "vide" est importante. Cette structure présente en effet une porosité élevée, estimée à 80% [Inc01]. Toutefois, il faut noter que les fibres de carbone sont droites pour les diffuseurs de ***Quintech*** et courbes pour ceux de ***SGL Carbon***. Cette différence de structure, certainement due au procédé de fabrication de ces feutres, va entraîner des écarts sur la conductivité thermique équivalente des diffuseurs [DB97]. Sur les images (V.1), il est possible de distinguer de la matière (***Téflon***) entre les fibres du feutre de ***SGL Carbon*** vraisemblablement déposée lors d'un traitement après fabrication visant à rendre le milieu hydrophobe. Celle-ci est absente des échantillons de ***Quintech***, ceux-ci n'étant pas traités. Ces remarques sont confirmées par une analyse en spectroscopie aux rayons X effectuée sur ces mêmes échantillons. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure (V.1).

Ce type de mesure permet de connaître les atomes constituant l'échantillon. Dans les trois spectres, le cuivre et l'aluminium sont présents, mais ils correspondent aux constituants du support de l'échantillon. Ces molécules ne sont donc pas caractéristiques de l'échantillon mais correspondent au support. Sur le ***spectre a*** des diffuseurs de ***Quintech***, seul le carbone est présent. Ces couches de diffusion non traitées sont donc quasi-exclusivement constituées de carbone. Les diffuseurs de ***SGL Carbon*** (***spectre b***) présentent un pic supplémentaire de fluor, que l'on peut attribuer à la présence de ***Téflon***, correspondant au revêtement hydrophobe du milieu. Enfin, sur le ***spectre c***, effectué sur un diffuseur après utilisation dans l'assemblage Électrode-Membrane-Électrode, on peut distinguer plusieurs nouveaux consti-

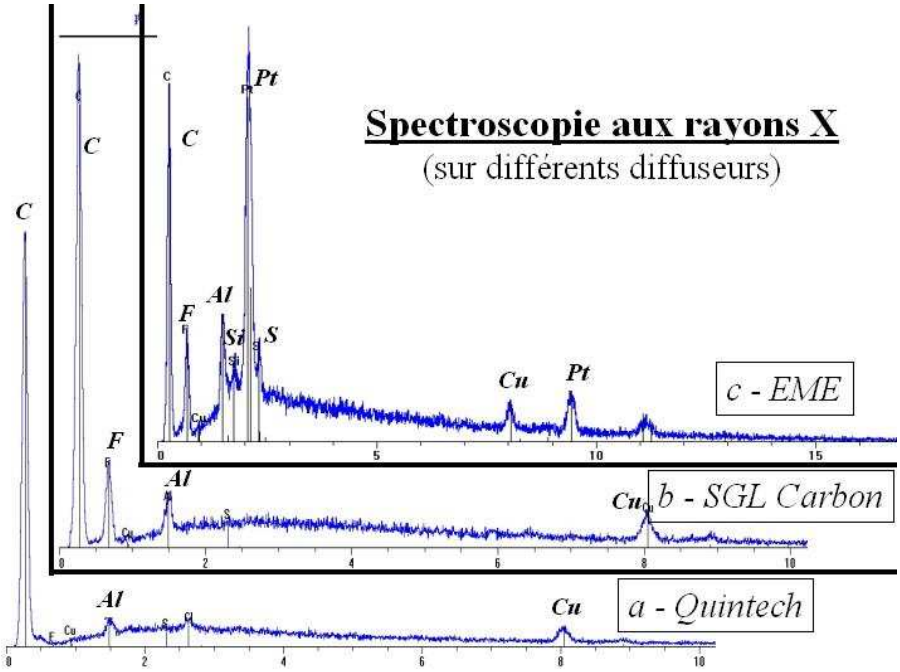


Fig. V.2 – Expériences de spectroscopie aux rayons X sur différents diffuseurs réalisées au LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique)

tuants : le platine, catalyseur situé au niveau de l'électrode, le souffre que l'on retrouve dans les molécules constituant le polymère de la membrane (***Nafion***) également présent au niveau de l'électrode, et des traces de silicium provenant de la graisse isolante utilisée (par erreur) pour le montage au niveau des vis de serrage.

V.2 Approche théorique

L'objectif de cette étude est de déterminer une conductivité thermique transverse du diffuseur, constitué d'une matrice solide poreuse. Les conductivités recherchées ici sont des conductivités thermiques apparentes (ou équivalentes) résultant du trasnfert thermique dans le matériau solide et dans les gaz occupant les pores [MDSdS00], et éventuellement des effets de convection naturelle du fluide.

V.2.1 Conductivité de la phase solide

Nous nous intéressons dans cette partie à la conductivité du matériau seul. Les modèles de conductivités présentés ici supposent que les pores de la matrice solide sont vides.

Conductivité thermique de la fibre

Les fibres de carbone constituant le feutre ont une section pratiquement cylindrique et une longueur beaucoup plus grande que le diamètre. Elles présentent également une forte anisotropie thermique : le filage est à l'origine d'un réarrangement du réseau cristallin dans

la fibre, responsable d'écarts entre les conductivités axiales et radiales.

Pour les modèles développés par la suite, il nous faut connaître la conductivité thermique axiale de la fibre. On peut supposer que les transferts conductifs le long de la fibre ne sont pas diminués par les opérations de filage et sont proches de ceux dans le matériau solide. Pour la conductivité thermique de la fibre (dans le sens longitudinal), nous prendrons alors la valeur attribuée au graphite dense :

$$k_f = 120\ W/m/K \tag{V.1}$$

Conductivité thermique de la matrice (assemblage de fibres)

A l'anisotropie de la fibre s'ajoute une anisotropie du feutre due à l'arrangement (plus ou moins ordonné) de ces fibres. Le feutre est vraisemblablement très conducteur dans le plan des fibres et bien moins dans les directions transverses. En effet, si la résistance aux transferts longitudinaux dans un feutre est majoritairement de nature conductive, la résistance au flux de chaleur transversal dépend aussi des résistances de contact, liées au passage de la chaleur d'une fibre à l'autre.

Ainsi, il apparaît clairement que les deux feutres étudiés ici vont présenter des conductivités transverses différentes et fortement éloignées de la conductivité axiale des fibres les constituant.

Danes et Bardon [DB97] ont mis en place un modèle permettant le calcul de la conductivité thermique de feutres (à fibres isotropes) en fonction de nombreux paramètres souvent difficiles d'accès, tel que la tortuosité τ, le taux d'enchevêtrement U ou le rayon du point de contact entre deux fibres a. La connaissance de a permet d'introduire le paramètre de constriction $\alpha = a/b$, représentant le rapport du rayon du point de contact sur le rayon moyen de la fibre.

$$k_s^{\perp} = f(k_f,\ \varepsilon,\ \tau,\ U,\ \alpha), \qquad \text{et } k_s^{//} = \frac{1-\varepsilon}{2\tau^2} k_s^{\perp} \tag{V.2}$$

Par manque de connaissances sur ces paramètres, nous ne pourrons définir qu'une gamme raisonnable de conductivité du feutre. Nous avons alors considéré deux diffuseurs modèles (structures 1 et 2), dont les caractéristiques sont données dans le tableau (V.1). La structure 2 est plus conductrice que la structure 1 compte tenu de l'arrangement des fibres dans le feutre (faible tortuosité des fibres et fort enchevêtrement). Les résultats présentés dans le tableau (V.1) ont été estimés pour une porosité de 0.8 et une conductivité de la fibre égale à $120\ W/m/K$.

paramètre	**unité**	**valeur**	
		Structure 1	Structure 2
ε	(-)	0.8	0.8
τ	(-)	1.7	1
U	(-)	5%	20%
α	(-)	1%	3%
$k_s^{//}$	(W/m/K)	4.15	12
$k_s^{\perp}$	(W/m/K)	0.21	1.39

TAB. V.1 – Encadrement analytique de la conductivité thermique (transverse et dans le plan) des feutres d'après Danes et Bardon [DB97].

Les conductivités ainsi calculées sont très faibles comparées à la conductivité longitudinale d'une fibre seule. En effet, la nature du milieu réduit considérablement la conduction dans le matériau du fait de l'apparition de résistances de constriction, prises en compte analytiquement dans le modèle de Danes et Bardon. Ces résistances sont évidemment plus importantes dans l'axe perpendiculaire au feutre que dans son plan ($k_s^{\perp} < k_s^{//}$).

Rappelons ici que nous désirons principalement caractériser les transferts conductifs dans l'épaisseur des diffuseurs. Les conductivités thermiques dans le plan ne sont données ici qu'à titre indicatif et ne sont plus utilisées dans la suite de cette étude.

V.2.2 Conductivité thermique équivalente

La conductivité thermique de la phase solide n'est pas seule responsable du transfert thermique dans le milieu. Les pores étant saturés en fluide, celui-ci va assurer un transfert conductif auquel un transfert convectif doit être ajouté si nécessaire pour rendre compte du mouvement du fluide.

Afin d'estimer l'importance de la convection, on calcule le nombre de Grashof, s'interprétant comme le rapport des forces de poussée d'Archimède aux forces de viscosité :

$$Gr = \frac{\rho \beta g L^3 \delta T}{\mu} \tag{V.3}$$

où ρ est la masse volumique du fluide considéré,
β le coefficient de dilatation volumique,
μ la viscosité dynamique,
g l'accélération de la pesanteur,
L une longueur caractéristique, ici l'épaisseur de la couche,
et δT l'écart de température aux bornes de la couche.

Une estimation de ce coefficient sur une couche d'air de 500 μm soumise à un écart de 5 K donne un nombre de Grashof faible ($Gr < 0.1$). Cette surestimation du nombre de Grashof (épaisseur amplifiée et absence de la phase solide réduisant les mouvements du fluide) permet d'affirmer que les effets de convection naturelle dans le diffuseur seront négligeables.

De la même manière, la faible influence de la convection forcée dans les diffuseurs est confirmée par les ordres de grandeur des nombres de Péclet mis en jeu. Ceux-ci sont calculés avec la dimension macroscopique des diffuseurs ($L_d = 230\ \mu m$) et en choisissant la diffusivité la plus faible parmi celles des constituants du mélange, à 300 K. Les vitesses utilisées ont été estimées pour une forte intensité (fort débit de gaz) ($v_{gaz}^{a,c} \propto 10^{-3}\ m/s$). Ces vitesses découlent de nos résultats sur la simulation du transfert de masse.

$$Pe = \frac{v_{gaz} L_d k_{gaz}}{(\rho Cp)_{gaz}} \leq 10^{-2} \tag{V.4}$$

La conductivité thermique équivalente du feutre dépend de la nature du gaz présent dans les pores. Les variations de la conductivité dues à la présence d'eau liquide ne seront pas traitées ici. La mauvaise connaissance des caractéristiques du milieu poreux étudié et les écarts de conductivités entre phase solide et gaz sont à l'origine d'une large gamme de conductivités équivalentes du milieu, et les estimations proposées dans la littérature sont rarement en accord ([WBS+98] et [GLK98] d'après des corrélations, et [KR03] d'après des mesures expérimentales de températures).

Il existe des centaines de corrélations permettant une estimation de la conductivité thermique d'un milieu poreux à partir des conductivités thermiques du solide et du fluide occupant ses pores. Les plus simples consistent à mettre en série ou en parallèle les résistances thermiques des deux milieux associés respectivement à la matrice poreuse et au fluide, par la connaissance de la porosité du milieu étudié ([VH90] repris dans [BV91]). Les conductivités ainsi obtenues sont notées respectivement k_{eq}^{Min} pour le modèle série et k_{eq}^{Min} pour le modèle parallèle :

$$k_{eq}^{Min} = \sum_i \varepsilon_i k_i \qquad \text{pour le modèle parallèle,} \tag{V.5}$$

$$(k_{eq}^{Max})^{-1} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{k_i} \qquad \text{pour le modèle série,} \tag{V.6}$$

Les formules de ***Maxwell*** (bornes supérieure et inférieure) [Max92] sont également très usitées pour le calcul de conductivité équivalente. La borne inférieure du modèle de ***Maxwell***, la plus utilisée, se calcule comme suit :

$$k_{eq} = \frac{k_s[(1-\varepsilon)(2k_s + k_f) + 3\varepsilon k_f]}{(1-\varepsilon)(2k_s + k_f) + 3\varepsilon k_s} \tag{V.7}$$

où k_f et k_s sont respectivement les conductivités thermiques du fluide et du solide, définies précédemment,
et ε la porosité.

Dans le cas de la conductivité équivalente des diffuseurs poreux de pile à combustible, quelques auteurs ([GLK98], [WHZL03]) se servent de cette formule (V.7) qui donne une

conductivité de 19 $W/m/K$ (avec $k_s = 120\ W/m/K$). Toutefois, cette corrélation est appropriée pour des milieux de porosité proche de 1 car le modèle est basé sur un milieu constitué de sphères solides dispersées dans une phase fluide continue [Max92], sans interactions entre elles. La porosité des diffuseurs est relativement élevée mais la nature fibreuse de la matrice poreuse ne permet pas l'application de ce modèle. En effet, les fibres de carbone vont assurer une meilleure conductivité thermique dans leur longueur, et par conséquent améliorer la conductivité thermique équivalente.

Certains s'accordent tout de même ([DL02], [RL01]), pour attribuer aux couches de diffusion une conductivité thermique de 1.6 $W/m/K$. Cette même valeur est également citée par un industriel ([Inc01]), fabricant de couches de diffusions pour pile à combustible.

Les conductivités thermiques utilisées ici sont répertoriées dans le tableau (V.2) et les valeurs de la conductivité équivalente obtenues par encadrement à partir des différents modèles cités sont présentées dans le tableau (V.3).

élément	**conductivité thermique**
	$k\ (W/m/K)$
H_2	0.206
O_2	0.0307
N_2	0.0295
Air	0.03
H_2O_{vap}	0.0246
H_2O_{liq}	0.67
$PTFE$	0.23

TAB. V.2 – Conductivités thermiques utilisées (à 80 $degresC$).

		structure 1			**structure 2**		
k_s (Tab. V.1)	(W/m/K)		4.15			12	
Conductivité équivalente		k_{eq}^{Min}	k_{eq}^{MAX}	k_{eq}^{Max}	k_{eq}^{Min}	k_{eq}^{MAX}	k_{eq}^{Max}
k_{eq}	(W/m/K)	0.036	0.057	0.066	0.037	0.23	0.30

TAB. V.3 – Encadrement analytique de la conductivité thermique des feutres

Il faut noter que les valeurs obtenues ainsi sont faibles par rapport aux estimations proposées dans la littérature. Rappelons que ces conductivités thermiques ont été calculées à partir des estimations de la conductivité des feutres (section V.2.1). La forte porosité et la faible conductivité des feutres (dans le sens transverse) sont responsables des faibles valeurs observées, dont l'ordre de grandeur est au maximum de quelques 0.1 $W/m/K$. Pour la ***structure 1***, plus isolante que la ***structure 2***, les conductivités équivalentes sont encore plus petites d'un ordre de grandeur.

Comme nous l'avons souligné, il n'est pas facile d'estimer la conductivité thermique équivalente d'un milieu poreux fibreux. La conductivité du milieu solide est en général mal connue et toutes les corrélations correspondent à des gammes d'utilisations relativement restreintes. De plus, tout comme la conductivité thermique de chaque phase, la conductivité thermique effective dépend de la température, et dans le cas où le fluide qui sature l'espace des pores est un gaz, la conductivité effective dépend également de la pression. Ainsi, l'influence de tous ces paramètres et l'anisotropie du milieu ne peuvent pas être décrites par les modèles simples. En conséquence, le recours à la détermination expérimentale est généralement indispensable pour une évaluation précise de cette grandeur.

V.3 Dispositif expérimental

Un dispositif a été conçu pour mesurer les résistances thermiques d'un milieu soumis à diverses conditions thermiques et mécaniques. Il peut être utilisé soit pour mesurer les résistances thermiques de contact entre matériaux (si les propriétés thermiques des matériaux sont connues), soit pour caractériser thermiquement des matériaux minces ou multicouches en terme de conductivité thermique équivalente.

L'estimation des conductivités est effectuée en régime permanent. Le principe de la mesure consiste à soumettre l'échantillon à un flux de chaleur unidirectionnel et à mesurer le saut de températures aux extrémités de l'échantillon [BD94]. Le dispositif est représenté sur le schéma de la figure (V.3).

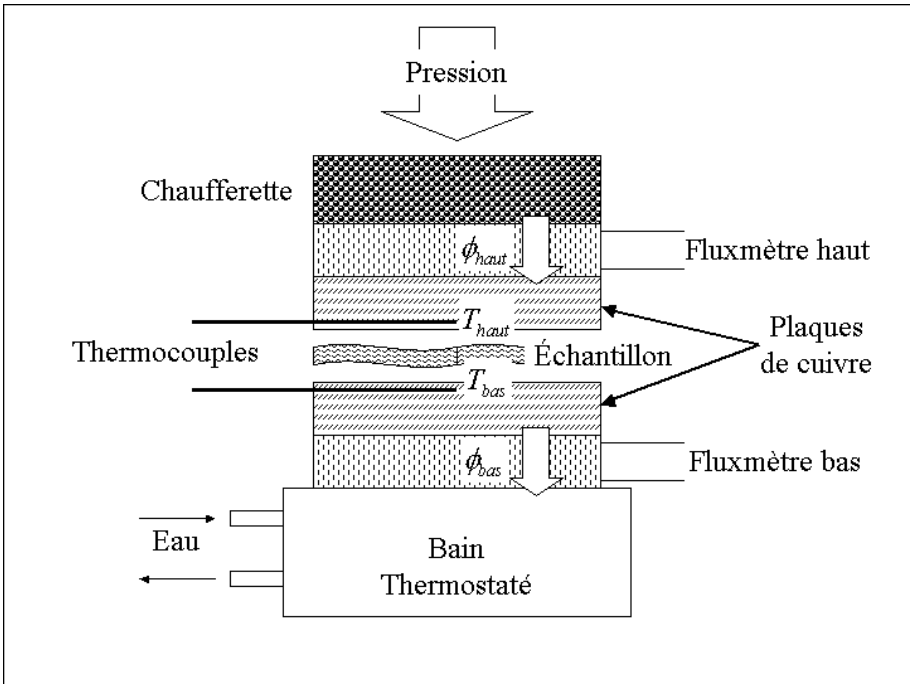


Fig. V.3 – Schéma du dispositif

Le flux est imposé par la chaufferette et le bain thermostaté entre lesquels est placé l'échantillon. La chaufferette va produire une puissance thermique par effet Joule, et le bain va servir de source froide. La puissance thermique ainsi imposée sur la face haute de l'échantillon va naturellement le traverser pour atteindre la source froide. Ce flux est mesuré par deux fluxmètres préalablement étalonnés [DMD98], placés de part et d'autre de l'empilement. L'échantillon ainsi sollicité va être soumis à une différence de températures entre sa face haute et sa face basse, qui sera mesurée à l'aide des thermocouples situés dans les plaques en cuivre entre lesquelles est placé l'échantillon. L'utilisation de ces plaques de cuivre est nécessaire pour assurer une mesure correcte des températures aux bornes de l'échantillon : le cuivre est suffisamment bon conducteur pour supposer la température uniforme dans toute la surface. Cependant de façon à limiter les effets de bord, le thermocouple est placé au centre de la section affleurant l'échantillon. De la graisse thermique est également placée entre les éléments de l'empilement (hormis au niveau de l'échantillon) afin de minimiser les résistances de contact dans le dispositif de mesure (plaques de cuivre/fluxmétres et fluxmétres/chaufferette ou bain thermostaté). Enfin, le dispositif est équipé d'un système de mise en charge de l'échantillon couplé à un dynamomètre permettant la mesure de la pression exercée.

La seule connaissance du flux traversant l'échantillon et des températures sur ses faces suffit à déterminer la résistance thermique totale R_{tot} du système étudié, comme suit :

$$R_{tot} = \frac{\triangle T}{\varphi_m} \tag{V.8}$$

où $\triangle T$ est l'écart de température entre les deux faces de l'échantillon,
et φ_m est la moyenne des deux flux relevés par les fluxmètres.

En effet, les deux flux mesurés présentent un écart qui s'explique aisément par des pertes thermiques convectives latérales. Pour limiter ces pertes à moins de 5 %, le rapport de l'épaisseur de l'échantillon sur sa conductivité doit rester compris entre 10^{-3} $K.m^2/W$ et $2\ 10^{-2}$ $K.m^2/W$, [BD94].

De plus, la température du bain et la puissance dissipée dans la chaufferette sont choisies de manière à maintenir l'échantillon à une température proche de la température ambiante pour réduire les échanges thermiques avec l'air. Une cloche est également placée autour du dispositif pour limiter les phénomènes convectifs.

V.4 Exploitation des mesures

Le dispositif mis en place ne permet pas une mesure directe de la résistance associée au matériau testé. La résistance totale mesurée prend en compte en plus de la résistance du matériau, différentes résistances de contact entre le dispositif de mesure et l'échantillon et entre deux couches d'échantillons, s'il y a lieu. Une représentation schématique de ces différentes résistances est donnée sur la figure V.4 pour un échantillon monocouche *(a)* et un échantillon multicouche *(b)*.

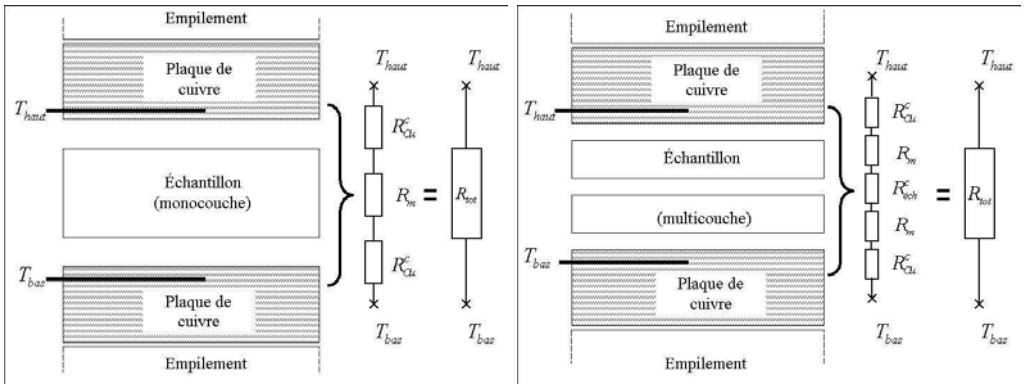


Fig. V.4 – Schéma des résistances pour un échantillon monocouche ou multicouches

La résistance mesurée comprend donc des résistances de contact (entre échantillons et entre échantillon et dispositif) qu'il faut estimer ou mesurer. Ainsi pour évaluer R_{ech} (et donc en déduire k_{eq}), il faut estimer les valeurs des résistances de contact. Pour cela, deux approches sont possibles :

- utiliser des échantillons multicouches pour déterminer la résistance de contact échantillon/cuivre R^c_{Cu},
- utiliser deux échantillons de même nature et d'épaisseurs différentes pour déterminer la résistance de contact entre échantillons R^c_{ech}.

V.4.1 Mesures multicouches

L'empilement de plusieurs couches d'un même matériau permet de s'affranchir de la connaissance de la résistance de contact avec le dispositif R^c_{Cu}.

En effet, si l'on note n le nombre de couches (de même nature et de même épaisseur) composant l'échantillon, la résistance totale mesurée est donnée par :

$$\text{Pour } n \geq 1 \qquad R_{tot}(n) = nR_m + (n-1)R^c_{ech} + 2R^c_{Cu} \tag{V.9}$$

où R_m est la résistance d'une couche,
R^c_{Cu}, la résistance de contact entre l'échantillon et le dispositif de mesure,
et R^c_{ech}, la résistance de contact entre deux couches.

Ainsi, si on trace la variation des résistances mesurées en fonction du nombre de couches (figure (V.5)), la pente correspond à $R_m + R^c_{ech}$.

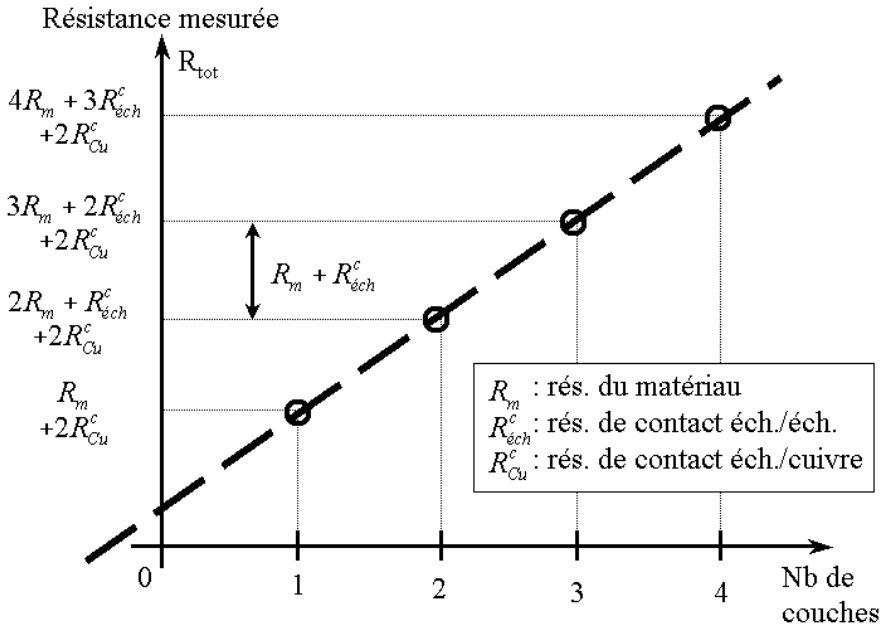


Fig. V.5 – Évolution de la résistance en fonction du nombre de couches

Les mesures effectuées (figures , (V.5.1), (V.5.1) et (V.5.1)) qui tendent à passer par l'origine, nous ont poussé à formuler une nouvelle hypothèse : la résistance de contact entre échantillons (poreux) vaut le double de celle entre l'échantillon et une surface plane (bonne conductrice), soit $R^c_{ech} \cong 2R^c_{Cu}$. Cette hypothèse se justifie par une analyse des phénomènes de transmission du flux aux interfaces [Bar72]. Les résistances de contact correspondant aux phénomènes de constriction des lignes de flux thermique sont inversement proportionnelles à la conductivité du matériau. Ainsi, la résistance de constriction dans le cuivre (bon conducteur) sera négligeable devant celle dans l'échantillon ; et la résistance de contact (somme des résistances de constrictions dans chaque matériau) entre l'échantillon et le dispositif est donc réduite de moitié par rapport à celle entre échantillons (figure (V.6)).

Cette remarque permet de simplifier le modèle mis en place et de confirmer les mesures effectuées. Dans ce cas-là, la précédente droite représentant l'évolution de la résistance mesurée en fonction du nombre de couches passe par l'origine et le modèle à 3 inconnues (R_m, R^c_{ech} et R^c_{Cu}) se réduit à un modèle à 2 inconnues :

$$R_{tot}(n) \cong n(R_m + R^c_{ech}) \tag{V.10}$$

V.4.2 Estimation de la résistance de l'échantillon

Pour estimer la résistance de l'échantillon seul R_m, il faut évaluer la résistance de contact entre échantillons R^c_{ech}. Pour cela, les mesures précédentes sont renouvelées sur un échantillon de nature identique et d'épaisseur différente. Si l'on suppose que les résistances de contact entre échantillons (et entre échantillon et dispositif) restent égales et que les pertes latérales

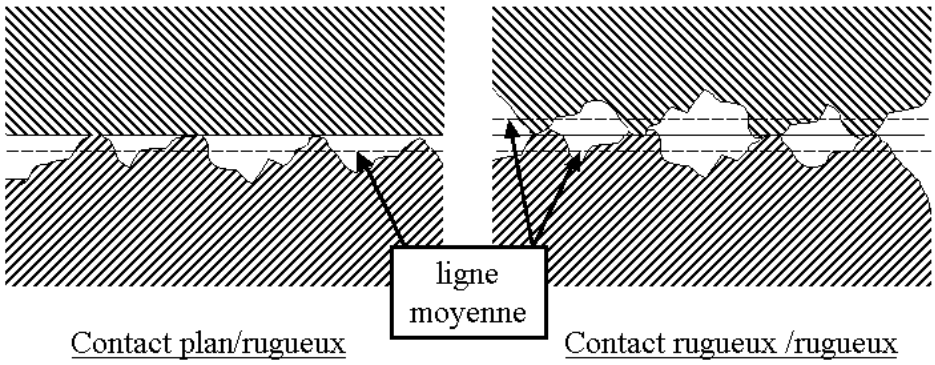


Fig. V.6 – Contacts plan-rugueux et rugueux-rugueux

sont équivalentes dans les deux cas, il est alors possible de déduire des pentes précédentes le système suivant :

$$R_{m1} + R^c_{ech} = R_1 \qquad \text{pour une épaisseur } e_1 \qquad \text{avec } R_{m1} = \frac{e_1}{k_{eq} S} \tag{V.11}$$

$$R_{m2} + R^c_{ech} = R_2 \qquad \text{pour une épaisseur } e_2 \qquad \text{et } \; R_{m2} = \frac{e_2}{k_{eq} S} \tag{V.12}$$

Le système se résout alors aisément, et la conductivité de l'échantillon de feutre est alors donnée par :

$$\boxed{k_{eq} = \frac{e_1 - e_2}{(R_1 - R_2) S}} \tag{V.13}$$

Ainsi il est nécessaire d'effectuer de multiples mesures pour évaluer la conductivité thermique du matériau testé.

V.5 Résultats

Des essais sur divers échantillons de ***Toray Carbon Paper*** vendus par ***Quintech***, d'épaisseurs 190 μm, 280 μm et 230 μm (après utilisation en pile) et par ***SGL Carbon***, de 420 μm ont été réalisés. Les échantillons testés ont une surface carrée de 4 cm de côté ($S = 16\ cm^2$).

L'enregistrement temporel de la réponse de l'échantillon en régime permanent permet de vérifier la reproductibilité de la manipulation et d'estimer les erreurs de mesure liées au dispositif. Le régime permanent est atteint après environ **2 heures** de mise en marche du dispositif. Les résultats suivants ont été obtenus avec une pression de serrage proche de 0.25 bar, une puissance dissipée de 4 W dans la chaufferette et un bain maintenu à 10 ^oC.

Quelques résultats obtenus à partir de mesures répétées sont donnés dans les tableaux (V.4) et (V.5).

paramètre	**unité**	**essai**					
		1	2	3	4	5	6
R	(K/W)	0.455	0.40	0.485	0.47	0.39	0.44
erreur	(K/W)	$\pm$0.01	$\pm$0.01	$\pm$0.015	$\pm$0.02	$\pm$0.02	$\pm$0.02
	(%)	(2.2)	(2.5)	(3.1)	(4.3)	(5.1)	(4.6)
R	**(K/W)**	**0.44 $\pm$ 0.05**					
erreur	(%)	(**11.4**)					

TAB. V.4 – Vérification de la reproductibilité et estimation de l'erreur de mesure pour les échantillons Quintech (190 μm).

paramètre	**unité**	**essai**			
		1	2	3	4
R	(K/W)	0.455	0.485	0.50	0.47
erreur	(K/W)	$\pm$0.015	$\pm$0.01	$\pm$0.02	$\pm$0.02
	(%)	(3.3)	(2.1)	(4)	(4.3)
R	**(K/W)**	**0.48 $\pm$ 0.04**			
erreur	(%)	(**8.3**)			

TAB. V.5 – Vérification de la reproductibilité et estimation de l'erreur de mesure pour les échantillons Quintech (280 μm).

L'erreur relevée pour chaque mesure, relative au bruit de mesure, est de l'ordre de 0.02 $W/m^2/K$, soit inférieure à 5% pour notre cas. En revanche, la reroductibilité n'est assurée qu'avec une marge d'erreur plus importante. Pour l'échantillon ***Quintech*** (190 μm), les valeurs relevées oscillent entre 0.39 et 0.49 $W/m^2/K$: la valeur moyenne est alors de 0.44 $W/m^2/K$ avec des écarts relatifs maximaux par rapport à la valeur moyenne de 11.4%. Pour l'échantillon ***Quintech*** (280 μm), on obtient une valeur moyenne de 0.48 $W/m^2/K$ pour une erreur de 8.3%. L'erreur diminue avec l'épaisseur des couches.

V.5.1 Résultats pour les échantillons multicouches

Les mesures suivantes représentent les variations de la résistance totale avec le nombre de couches sur les différents échantillons présentés en début de section (figures (V.5.1), (V.5.1), (V.5.1) et (V.5.1)). Une erreur relative de 15 % est prise pour les mesures, conformément aux variations relatives observées sur les mesures précédentes.

Nous pouvons vérifier, comme nous l'avons mis en évidence dans le paragraphe précédent, que la droite obtenue par régression sur les points expérimentaux (droite pleine) coupe l'axe des ordonnées à proximité de l'origine, exception faite de la plus fine couche (***Quintech*** 0.19 mm) sur laquelle nous reviendrons. L'hypothèse formulée précédemment ($R^c_{ech} = 2R^c_{Cu}$) est alors vérifiée. Par conséquent nous avons forcé la droite à passer par l'origine, correspondant à un point pertinent. Dans la suite, nous utiliserons les valeurs obtenues en considérant l'origine (droite en pointillée).

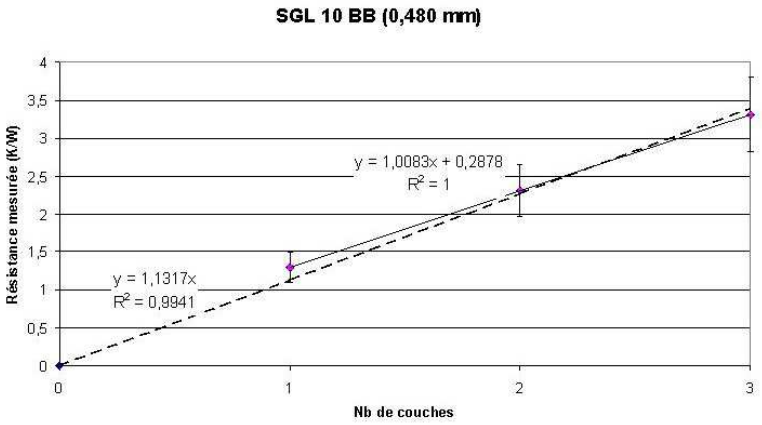


Fig. V.7 – Mesure sur les échantillons SGL carbon en multicouches (erreurs relatives de 15%)

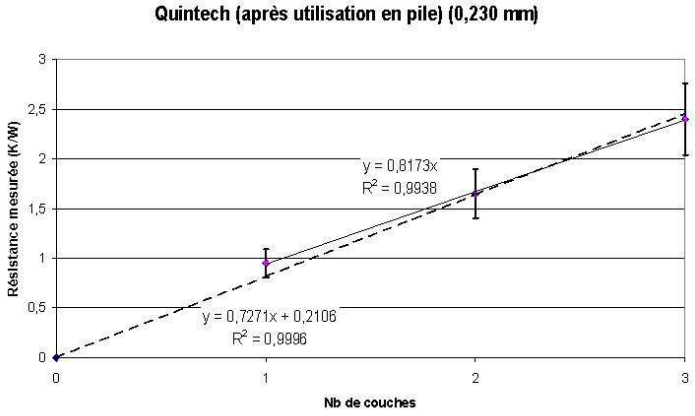


Fig. V.8 – Mesure sur les échantillons Quintech (230 μm) en multicouches (erreurs relatives de 15%)

La régression linéaire effectuée sur les mesures permet de déterminer le coefficient directeur de la droite qui correspond à la somme de la résistance du matériau seul et la résistance de contact entre échantillons (équation (V.10)). Les coefficients de corrélation linéaire sont satisfaisants : $R^2 > 0.99$ (sauf pour la couche de 0.19 mm de ***Quintech***), et le modèle théorique représente bien l'évolution de la résistance globale avec le nombre de couches.

Les problèmes de mesures rencontrés sur l'échantillon ***Quintech*** de 0.19 mm peuvent se justifier par son épaisseur trop faible : le modèle mis en place par ***Batsale*** et ***Degiovanni*** [BD94] permet une mesure de conductivité convenable si la résistance mesurée est comprise entre 10^{-3} $K.m^2/W$ et 2.10^{-2} $K.m^2/W$. Or, ici, les résistances mesurées pour les deux échantillons de ***Quintech*** de 280 et 190 μm d'épaisseur sont légèrement inférieures, de l'ordre de 8.10^{-4} $K.m^2/W$. Il y a alors un risque que les résistances de contact deviennent trop importantes par rapport aux résistances du matériau et nuisent ainsi à une bonne mesure. L'échantillon plus épais ($0,28$ mm) donne tout de même des mesures cohérentes.

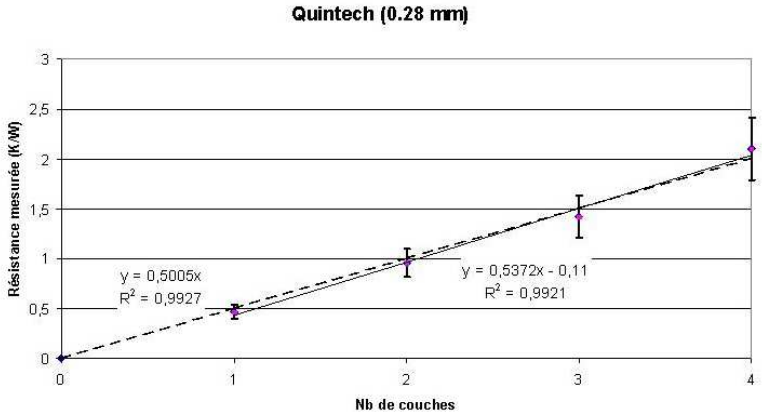


Fig. V.9 – Mesure sur les échantillons Quintech (280 μm) en multicouches (erreurs relatives de 15%)

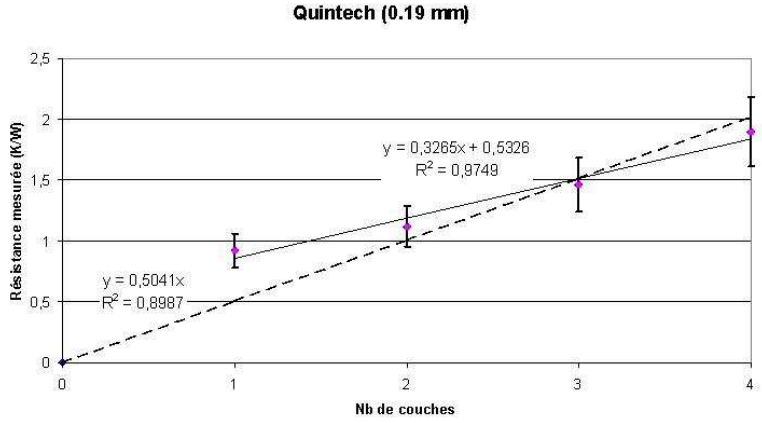


Fig. V.10 – Mesure sur les échantillons Quintech (190 μm) en multicouches (erreurs relatives de 15%)

V.5.2 Mesures sur échantillons de même nature et d'épaisseurs différentes (*Quintech* 190 μm et 280 μm)

Les précédentes mesures nous donnent la somme des résistances $R_m + R^c_{ch}$ par le biais du coefficient directeur de la droite. Nous avons vu comment remonter à la résistance propre au milieu à partir de mesures sur deux échantillons de même nature et d'épaisseurs différentes. Toutefois, au vu des résultats obtenus sur les échantillons ***Quintech*** d'épaisseurs 190 μm et 280 μm issus du même fournisseur, les deux diffuseurs semblent de nature différente. En effet, les deux diffuseurs d'épaisseurs différentes présentent sensiblement la même résistance thermique, alors que le diffuseur plus épais devrait théoriquement avoir une résistance plus élevée. A résistances de contact équivalentes, la résistance au transfert propre à la couche devrait augmenter avec l'épaisseur, augmentant ainsi la résistance globale mesurée. Il est donc probable que le procédé de fabrication des diffuseurs varie en fonction de l'épaisseur souhaitée par l'industriel. Ainsi, la méthode mise en place dans la section précédente pour dissocier la résistance du matériau seul des résistances de contact avec le dispositif, n'est plus applicable.

Devant l'impossibilité de déterminer cette dernière résistance de contact par une mesure sur deux échantillons de même nature et d'épaisseurs différentes, il nous faut formuler des hypothèses pour encadrer la résistance du milieu, et donc sa conductivité.

– Si la résistance de contact entre échantillons peut être négligée, alors la résistance mesurée est intégralement attribuée à la résistance conductive du matériau. Avec cette hypothèse, la conductivité thermique évaluée correspond à la conductivité minimale du matériau testé.

$$\boxed{\text{Si } R^c_{ech} \to 0 \qquad R_m \to R_m^{Max} \qquad k_{Min} = \frac{e}{R_m^{Max} S}} \tag{V.14}$$

– Il est également possible de définir une borne haute de la conductivité thermique si on suppose qu'au maximum la résistance de contact entre échantillons est équivalente à la résistance d'une couche d'air de 10 μm, ce qui est raisonnable au vu du diamètre des fibres de 7 μm. Le maximum imposé par la résistance de contact correspond au minimum de la résistance du matériau, soit au maximum de sa conductivité.

$$\boxed{\text{Si } R^c_{ech} \to 3,85.10^{-4} (K.m^2/W) \qquad R_m \to R_m^{Min} \qquad k_{Min} = \frac{e}{R_m^{Min} S}} \tag{V.15}$$

En conclusion, nous pouvons fixer la gamme de conductivité thermique des différents échantillons testés. Les valeurs sont répertoriées dans le tableau (V.5.2).

Echantillon ($S = 16\ cm^2$)	$\mathbf{R_{mesuree}}$ (K/W)	$\mathbf{R_m^{Max}}$ ($K.m^2/W$)	$\mathbf{k_{Min}}$ ($W/m/K$)	$\mathbf{R_m^{Min}}$ ($K.m^2/W$)	$\mathbf{k_{Max}}$ ($W/m/K$)
Quintech (190 μm)	$0,49$	$7,84\ 10^{-4}$	**0.24**	$3,99\ 10^{-4}$	**0.48**
Quintech (280 μm)	$0,5$	$8\ 10^{-4}$	**0.35**	$4,15\ 10^{-4}$	**0.67**
Quintech (230 μm)	$0,82$	$1,3\ 10^{-3}$	**0.18**	$9,15\ 10^{-4}$	**0.25**
SGL Carbon (420 μm)	$1,13$	$1,8\ 10^{-3}$	**0.23**	$1,42\ 10^{-3}$	**0.3**

Une fois encore, les valeurs relevées sont relativement faibles et inférieures à la majorité des estimations proposées dans la littérature. Cependant, les ordres de grandeur rejoignent ceux évalués de manière analytique (section V.2.2) dans le cas d'un feutre plutôt conducteur (***Structure 2***). Bien qu'à l'origine les fibres de carbone soient bonnes conductrice de la chaleur, leur organisation dans le feutre et la forte porosité observés réduisent considérablement les transferts par conduction dans l'épaisseur du feutre.

La méthode mise en place permet un encadrement relativement précis de la conductivité du milieu. Les ordres de grandeur des conductivités estimées sont raisonnables et les résultats sont proches de ceux avancés d'un point de vue analytique pour un feutre bon conducteur. Les écarts de conductivités entre deux matériaux du même fournisseur mais d'épaisseurs différentes, mis en évidence précédemment, sont ici quantifiées.

V.6 Conclusion et perspectives

Ces expériences nous ont permis de déterminer une gamme de conductivités thermiques pour des échantillons minces de diffuseurs poreux utilisés dans les piles à combustible. Théoriquement, avec l'utilisation de matériaux de même nature et d'épaisseurs différentes, il aurait été possible de déterminer une valeur de conductivité du matériau poreux sec. Toutefois, nous arrivons à un encadrement raisonnable à partir d'hypothèses réalistes, sans avoir recours à cette méthode.

Différents problèmes expérimentaux se sont manifestés. Nous avons observé une variation de la résistance mesurée en fonction de la pression de serrage appliquée à l'échantillon. La résistance globale mesurée diminue avec la pression. En effet, en écrasant l'échantillon celui-ci va se compacter en évacuant l'air de ses pores et en améliorant les contacts entre fibres, et sa conductivité apparente va par conséquent augmenter. Les pressions qui s'exercent en coeur de pile sont mal connues car difficiles d'accès. Il est nécessaire d'effectuer ces mesures ***in situ*** pour évaluer la pression réelle exercée sur les diffuseurs. D'après les plans de montage de l'EME celle-ci n'est que très peu contrainte mécaniquement, mais les effets de gonflement de la membrane peuvent venir modifier ces efforts. Tout laisse à penser que la pression exercée sur les diffuseurs n'est pas homogène sur toute leur surface. Il est alors possible que la pression de serrage exercée lors de nos expérimentations soit trop faible pour représenter les contraintes que subit le diffuseur lors du fonctionnement de la pile (hydratée). Ceci pourrait expliquer le choix d'une conductivité plus élevée dans les modélisations de la littérature ([GLK98], [WHZL03]).

De plus, les conductivités mesurées ici correspondent à la conductivité thermique apparente du milieu poreux saturé en air. Toutefois les conductivités des gaz sont proches de celle de l'air (de l'ordre de 3.10^{-2} $W/m/K$ à 80 ^oC [DM01]). Seule la conductivité thermique de l'hydrogène est plus élevée (2.10^{-1} $W/m/K$ [DM01]) et peut entraîner une légère augmentation de la conductivité apparente du milieu. La présence potentielle d'eau liquide ($k_{H_2O_{liq}} = 0.67$ $W/m/K$ à 80 $degresC$ [DM01]) dans les diffuseurs va entraîner une augmentation de la conductivité équivalente. Ainsi, pour les modèles de transferts thermiques dans le cœur de pile en présence d'eau liquide, la conductivité thermique globale sera un peu plus élevée que celles mesurées ici. Enfin, les échantillons de diffuseurs testés n'ont pas tous été traités avec du ***PTFE***, dont la conductivité thermique est proche de 0.23 $W/m/K$ [DM01]. La présence de ***PTFE*** semble légèrement réduire les conductivités des diffuseurs traités (***Quintech*** 230 μm utilisé et ***SGL Carbon***). Néanmoins, les écarts entre la conductivité du ***PTFE*** et celle estimée expérimentalement ne sont pas suffisamment significatifs pour engendrer de variations importantes de la conductivité globale des diffuseurs traités.

Les conductivités ainsi obtenues sont bien plus faibles (un ordre de grandeur) que celles citées dans la littérature ([GLK98], [WHZL03] : 19 $W/m/K$; [DL02], [RL01], [Inc01] : 1.6 $W/m/K$). Les faibles valeurs obtenues par rapport à la conductivité élevée de la matrice poreuse en carbone se justifient par la forte porosité du milieu, impliquant une forte quantité d'air, moins conducteur.

Ces résultats sont à comparer aux résultats expérimentaux obtenus par ***Vie*** et ***Kjelstrup*** [VK04] à partir de mesures de champs de température dans le cœur de pile en fonctionnement. La conductivité des diffuseurs ***ETEK*** estimée à l'aide de leur expérimentation ($k_{ETEK} =$

$0.2 \pm 0.1\ W/m/K$) est du même ordre que celles obtenues avec nos mesures et vient confirmer les faibles valeurs de conductivité de ces feutres pourtant constitués de fibres de carbone, bon conducteur de chaleur. Ainsi la majeure partie des conductivités utilisées dans la littérature semblent trop élevées.

Pour améliorer la qualité et la précision des mesures il aurait été intéressant d'effectuer ces mesures sous une atmosphère contrôlée. Ainsi il serait possible d'évaluer les variations de la conductivité thermique des diffuseurs utilisés en pile en fonction de l'humidité relative en présence dans l'enceinte. Des mesures peuvent également être effectuées en fonction de la pression de serrage pour mettre en évidence les variations de conductivité thermique des diffuseurs avec leur écrasement.

VI

Transport de masse dans les canaux d'alimentation

Sommaire

VI.1 Influence du transport de masse dans les canaux d'alimentation sur les performances électriques de la pile 144
VI.1.1 Limite du modèle 1D 145
VI.1.2 Revue de la littérature 146
VI.1.3 Détermination des temps de séjour (DTS) 150
VI.2 Mise en place du modèle pseudo-2D 152
VI.2.1 Principe 152
VI.2.2 Transport de masse dans les canaux d'alimentation 154
VI.2.3 Hypothèse d'équipotentialité 155
VI.3 Résultats des simulations 156
VI.3.1 Comparaison avec le modèle 1D 156
VI.3.2 Analyse des puissances dissipées 159
VI.4 Perspectives 164
VI.4.1 Etude des transferts de chaleur 164
VI.4.2 Fonctionnement avec condensation de l'eau 167
VI.5 Conclusion 168

Les précédentes modélisations permettent une description de l'ensemble des phénomènes de transfert dans le cœur de pile, toutefois ces approches supposent une répartition uniforme des gaz sur toute la surface de la cellule. En réalité, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (Chapitre I), l'alimentation en gaz de la pile est assurée par les plaques bipolaires, à l'aide de micro-canaux généralement usinés dans leur épaisseur. Celles-ci doivent également assurer la collecte du courant dans la cellule (ou plus précisément des électrons produits par la réaction). Différentes structures de canaux d'alimentation sont encore à l'étude, mais aucune ne permet de garantir une répartition uniforme des gaz sur toute la surface de l'électrode, notamment pour des cellules de grandes dimensions. Nous nous attachons ici à mettre en évidence l'influence du transport de matière dans les canaux d'alimentation sur les performances électriques de la pile.

Pour débuter ce chapitre, nous mettrons en évidence les limites du modèle monodimensionnel précédemment décrit pour une description complète des phénomènes de transfert dans une cellule. Le transport des gaz dans les canaux d'alimentation est responsable d'une distribution non uniforme des densités de courant dans le plan de la cellule. Les principales modélisations proposées dans la littérature sont présentées et discutées. Enfin, une attention particulière est portée à la méthode de détermination des temps de séjour dans une plaque bipolaire qui permet une introduction au principe du modèle présenté par la suite.

Le modèle de type pseudo-2D utilisé est ensuite présenté. Le principe de découpage de la cellule en tranches successives et le calcul des débits en gaz dans les canaux sont expliqués. L'hypothèse forte d'équipotentialité des tranches d'une cellule est enfin formulée.

Les résultats de ces simulations sont exploités par la suite. Les deux cas de fonctionnement décrits dans les précédents chapitres sont repris afin de pouvoir mener une comparaison entre les résultats des modèles 1D et pseudo-2D. Les répartitions non uniformes en densité de courant, flux d'eau, résistance ohmique et concentration en gaz sont mises en évidence. Ces simulations permettent également d'estimer la répartition des sources de chaleur dans le plan de la cellule.

Enfin, ce chapitre se termine sur des perspectives à intégrer au modèle. Une discussion sur l'évolution des champs de température dans le plan de la cellule est menée et une introduction au transfert diphasique de l'eau dans la cellule est présentée.

VI.1 Influence du transport de masse dans les canaux d'alimentation sur les performances électriques de la pile

L'alimentation en gaz des cellules PEMFC et l'évacuation de l'eau produite et des gaz non consommés sont assurées par les canaux d'alimentation gravés dans les plaques bipolaires.

Différentes géométries de canaux sont utilisées dans le but d'obtenir une distribution des réactifs la plus uniforme possible sur la surface de l'électrode. En illustration (figure (VI.1)) sont données les photographies de designs de plaques bipolaires couramment utilisées.

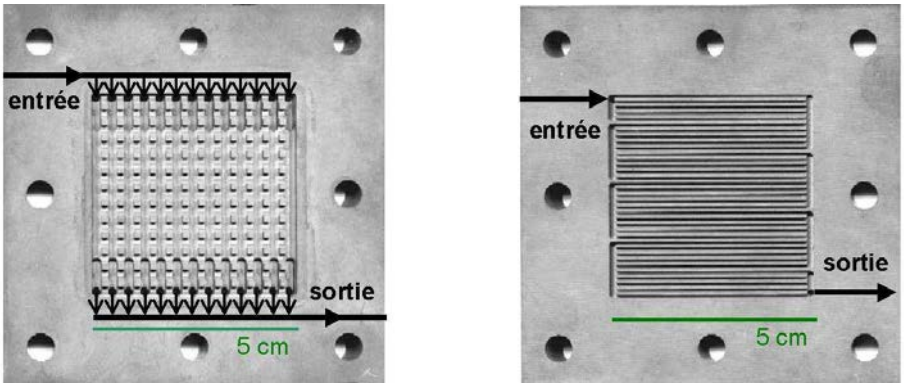


Fig. VI.1 – Designs courants de canaux d'alimentation dans les plaques bipolaires, de type « plots » à gauche, et « serpentin » à droite.

Dans le cas des plaques de type « plots », les gaz sont distribués sur toute la largeur de la cellule avant de traverser la plaque pour atteindre le côté opposé où le surplus de gaz est récupéré. Les plots répartis sur toute la surface de la plaque sont supposés distribuer les réactifs sur toute la surface.

Les plaques de type « serpentin » présentent une entrée où les gaz se répartissent entre 5 canaux parallèles. A chaque extrémité de la plaque, les canaux se rejoignent et les gaz se mélangent avant d'être redistribués dans les 5 canaux parallèles suivants. La sortie est située dans le coin opposé à l'entrée.

Durant la traversée de la plaque bipolaire, d'une part les gaz réactifs sont consommés et d'autre part l'eau produite par la réaction doit être évacuée par l'excès de gaz ou l'azote résiduel. Ainsi, la composition du mélange gazeux circulant dans les plaques bipolaires évolue entre l'entrée et la sortie. Nous nous intéressons ici à caractériser l'influence des variations locales de concentrations en réactifs sur les performances électriques de la pile.

VI.1.1 Limite du modèle 1D

L'ensemble des modélisations précédentes (Chapitres II, III, IV) permet de décrire les phénomènes de transferts dans l'épaisseur d'une cellule. Ces descriptions monodimensionnelles supposent une répartition parfaitement uniforme des gaz sur toute la surface de la cellule. Or, comme il a été mis en évidence dans plusieurs publications [GLK98, YL02, BLD02, NBD04, JMW05], le mélange gazeux dans la plaque bipolaire voit sa composition varier sensiblement durant son parcours. Ces variations de concentration sur la surface de la plaque sont responsables d'une distribution non uniforme des densités de courant dans la cellule [BLD02, NBD04, JMW05]. Une mesure expérimentale de la distribution de densité de courant dans la cellule est donnée dans [CPCB$^+$04].

Il est alors impossible pour nos modèles monodimensionnels de prévoir correctement le comportement électrique de la cellule. Quelques résultats peuvent alors paraître erronés :

- Dans le chapitre (Chapitre III), nous avons démontré l'intérêt de bien humidifier l'hydrogène avant son entrée en pile pour réduire les pertes ohmiques dans la membrane. Sans humidification, les performances estimées sont relativement faibles. Or, la majorité des installations sont alimentées en hydrogène sec. En réalité, le débit gazeux pénétrant en pile à l'anode voit sa composition évoluer entre l'entrée et la sortie et est largement humidifié par l'eau produite et la vapeur d'eau servant à l'humidification de l'air qui traverse la membrane en amont, comme l'ont observé Williams et col. [WKF04]. Le fonctionnement d'une pile PEMFC dans ces conditions est modélisé par Büchi et Srinivasan [BS97] qui prévoient des performances électriques raisonnables grâce à l'humidification en interne de l'hydrogène.
- A l'inverse, les conditions de condensation de l'eau pour nos modèles monodimensionnels (discutées dans le chapitre (Chapitre IV) sont trop exclusives. L'apparition d'eau liquide a pu être observée dans de nombreuses piles fonctionnant avec des gaz secs [WKF04]. La production d'eau et la consommation des réactifs peuvent largement augmenter les titres molaires en vapeur d'eau des mélanges gazeux jusqu'à atteindre le titre de saturation.

Les divergences relevées entre nos simulations et les observations pratiques de pile en fonctionnement sont dues aux variations de concentrations des gaz circulant dans les canaux d'alimentation de la plaque bipolaire, qui ne peuvent pas être prises en compte par une approche monodimensionnelle.

Il faut cependant noter que dans le cas d'une alimentation en forte sur-stœchiométrie, les variations de concentrations dans les canaux peuvent être négligées. Alors, la répartition des gaz tend vers une répartition uniforme sur toute la surface de l'électrode et le modèle de transfert unidimensionnel peut être utilisé. Malheureusement, dans la pratique, nous ne serons jamais confronté à ce type de cas nécessitant un surdimensionnement important des auxiliaires d'alimentation et le recyclage des gaz sortant de la pile.

VI.1.2 Revue de la littérature

Dans les canaux d'alimentation

La distribution non uniforme des réactifs, des températures et de la densité de courant dans le plan de la cellule a été mise en évidence numériquement par Costamagna [Cos01]. Toutefois, les canaux d'alimentation assurant la répartition des gaz dans la cellule ne sont pas pris en compte. La plaque bipolaire est assimilée à un milieu poreux assurant la distribution des gaz sur toute la surface de la cellule. Ainsi la répartition des réactifs ne correspond pas à celle obtenue pour une pile alimentée par des canaux d'alimentation internes aux plaques bipolaires.

A l'aide d'un modèle pseudo-2D, en réalité composé de deux résolutions monodimensionnelles couplées dans l'AME et dans les canaux, Fuller et Newmann [FN93] calculent les évolutions de la concentration et de la température des gaz d'alimentation le long des canaux. L'échauffement des gaz, fortement lié aux échanges thermiques avec le circuit de refroidissement, peut être suffisamment important pour entraîner la déshydratation de la membrane en cas d'évacuation insuffisante de la chaleur.

Les variations de concentration le long des canaux sont mises en évidence par Gurau et col. [GLK98] grâce à leur représentation bidimensionnelle du cœur de pile. Ces résultats sont confirmés par la récente publication de Ju et col. [JMW05], où les évolutions de la concentration et de la température des gaz d'alimentation entraînent des variations de densité de courant en fonction de la distance à l'entrée des gaz (figure (VI.2), (VI.3), (VI.4)).

Table 4
Parametric study results at $T_{cell} = 353.15\,K$

	$V_{cell} = 0.7\,V$		$V_{cell} = 0.6\,V$	
Low humidity inlet ($RH_a/RH_c = 75\%/0\%$)	L7a Isothermal model	$I_{avg} = 3469\,A/m^2$	L6a Isothermal model	$I_{avg} = 9719\,A/m^2$
	L7b $k_{GDL} = 2.94\,W/m\,K$	$I_{avg} = 3483\,A/m^2$, $T_{avg} = 353.8\,K$	L6b $k_{GDL} = 2.94\,W/m\,K$	$I_{avg} = 9130\,A/m^2$, $T_{avg} = 355.2\,K$
	L7c $k_{GDL} = 1.0\,W/m\,K$	$I_{avg} = 3519\,A/m^2$, $T_{avg} = 354.9\,K$	L6c $k_{GDL} = 1.0\,W/m\,K$	$I_{avg} = 8389\,A/m^2$, $T_{avg} = 357.7\,K$
	L7d $k_{GDL} = 0.5\,W/m\,K$	$I_{avg} = 3558\,A/m^2$, $T_{avg} = 356.0\,K$	L6d $k_{GDL} = 0.5\,W/m\,K$	$I_{avg} = 7985\,A/m^2$, $T_{avg} = 360.3\,K$
Fully humidified inlet ($RH_a/RH_c = 100\%/100\%$)	F7a Isothermal model	$I_{avg} = 8179\,A/m^2$	F6a Isothermal model	$I_{avg} = 14530\,A/m^2$
	F7b $k_{GDL} = 2.94\,W/m\,K$	$I_{avg} = 8369\,A/m^2$, $T_{avg} = 354.9\,K$	F6b $k_{GDL} = 2.94\,W/m\,K$	$I_{avg} = 14837\,A/m^2$, $T_{avg} = 356.7\,K$
	F7c $k_{GDL} = 1.0\,W/m\,K$	$I_{avg} = 8720\,A/m^2$, $T_{avg} = 357.6\,K$	F6c $k_{GDL} = 1.0\,W/m\,K$	$I_{avg} = 15014\,A/m^2$, $T_{avg} = 362.0\,K$
	F7d $k_{GDL} = 0.5\,W/m\,K$	$I_{avg} = 8796\,A/s\,m^2$, $T_{avg} = 360.4\,K$	F6d $k_{GDL} = 0.5\,W/m\,K$	$I_{avg} = 14466\,A/m^2$, $T_{avg} = 366.7\,K$

Fig. VI.2 – Définition des conditions de fonctionnement étudiées [JMW05].

Il apparaît alors clairement que les variations de densité de courant le long des canaux méritent d'être considérées. L'influence des variations de concentration dans les canaux sur le comportement électrique de la cellule (notamment en terme de résistance ohmique) est discutée par Futerko et Hsing [FH00] à l'aide de leur modèle bidimensionnel. Ces approches sont complétées par des études numériques permettant d'envisager différentes configurations de canaux d'alimentation [DSZ01, JLPK04]. Les vitesses d'écoulement et les chutes de pression sont également estimées.

Dans le but de définir les valeurs des nombreux coefficients utilisés par les précédentes modélisations, certains auteurs s'attachent plus particulièrement à caractériser les phénomènes de transport dans la plaque bipolaire seule. Les travaux de Yuan et col. [YRS01] présentent les nombres de Nusselt et de Reynolds obtenus par simulation numérique des écoulements sur des canaux de différentes sections. Les mêmes informations sont issues de simulations pour la comparaison d'une géométrie des canaux d'alimentation de type serpentin ou de type fractal (le canal principal d'alimentation se sépare en deux canaux de section plus réduite qui se séparent eux-mêmes en deux autres canaux, etc.) [SP04]. Les auteurs préconisent l'utilisation du second type de géométrie de canaux réduisant les pertes de charges.

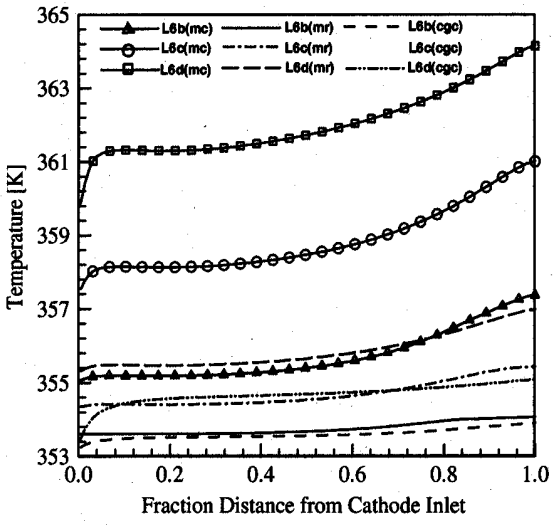


Fig. 3. Temperature distributions in different regions along the flow direction for L6b–L6d cases (RH_a/RH_c = 75%/0%, V_{cell} = 0.6 V).

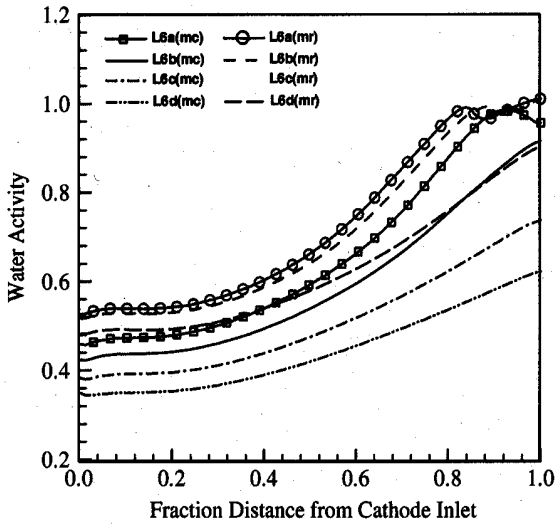


Fig. 4. Water activity distributions in different regions of the membrane along the flow direction for L6a–L6d cases (RH_a/RH_c = 75%/0%, V_{cell} = 0.6 V).

Fig. VI.3 – Evolution de l'activité de l'eau et de la température en fonction de la distance à l'entrée dans la plaque bipolaire [JMW05].

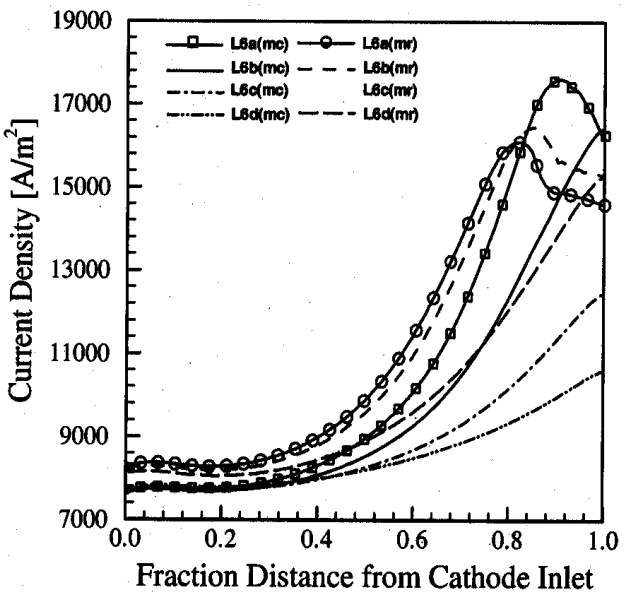


Fig. 5. Current density distributions in different regions of the membrane along the flow direction for L6a–L6d cases (RH_a/RH_c = 75%/0%, V_{cell} = 0.6 V).

Fig. VI.4 – Evolution de la densité de courant en fonction de la distance à l'entrée dans la plaque bipolaire [JMW05].

L'équipe de Djilali a récemment publié plusieurs articles sur la représentation bidimensionnelle et tridimensionnelle des phénomènes de transport dans le cœur de pile en régime permanent. Dans un premier modèle bidimensionnel, Singh et col. [SLD99] montrent l'influence des variations de concentration en eau dans les canaux d'alimentation sur la répartition de l'eau dans la cellule. Une autre approche 3D [BLD02] permet de décrire l'ensemble des phénomènes de transport dans une cellule (conduction thermique dans les plaques bipolaires, transports convectifs de masse et de charge dans les canaux d'alimentation, et transferts de l'eau et des gaz dans l'AME). La résolution numérique du modèle donne les champs de concentrations, de température et de densité de courant dans les canaux d'alimentation, venant confirmer les observations précédentes. Toutefois, le circuit de refroidissement n'est pas pris en compte et une condition de flux nul est imposée aux extrémités de l'empilement. Ainsi les résultats obtenus surestiment probablement l'échauffement du cœur de pile. Le même modèle est utilisé pour la représentation d'une cellule alimentée par des canaux « serpentins »[NBD04].

Saturation

Certaines études se restreignent à l'étude des transferts diphasiques côté cathodique dans le but de mettre en évidence les mécanismes et les origines de la condensation de l'eau vapeur en eau liquide. La cathode seule est étudiée car elle est le site de production de l'eau et correspond par conséquent aux lieux où le risque de condensation est le plus élevé. L'influence de ce phénomène sur les performances de la cellule est modélisée et discutée dans l'étude de You et Liu [YL02]. Les auteurs montrent que les mécanismes de saturation sont fortement dépendants des conditions de fonctionnement (humidités relatives et densité de courant) et des caractéristiques des couches de diffusion. Les travaux de Natarajan et Nguyen [NN01] permettent de préciser l'influence de paramètres tels que la porosité des diffuseurs et la taille des canaux d'alimentation sur l'apparition de l'eau liquide.

Les deux précédentes approches présentent l'inconvénient d'être isothermes. L'influence de la température locale sur la pression de vapeur saturante est alors négligée. La modélisation non isotherme des transferts diphasiques à l'anode et à la cathode de Berning et Djilali [BD03a] permet de préciser les mécanismes à l'origine des phénomènes d'évapo-condensation dans la cellule :

- La consommation des gaz réactifs et la production d'eau entraînent une augmentation du titre molaire en eau. Ce procédé seul mènerait alors à la condensation de la vapeur d'eau une fois le titre de saturation atteint.
- Les variations de pression totale du mélange gazeux peuvent mener, suivant les conditions d'approvisionnement, à la condensation ou l'évaporation de l'eau. La consommation des réactifs se traduit par une diminution de la pression totale du mélange gazeux (fortement dépendante de la perméabilité des diffuseurs), et donc de la pression partielle en eau. Dans ce cas, cet effet se traduit par l'évaporation de l'eau liquide. En revanche, quand l'air est sec, une majorité de l'eau liquide produite est vaporisée. Ainsi, pour une molécule d'oxygène deux molécules de vapeur d'eau sont produites. La pression du mélange gazeux augmente alors et se traduit par de la condensation.
- Enfin, la pression de saturation est fonction de la température. L'augmentation de température locale due à la chaleur produite par les mécanismes électrochimiques (Chapitre IV) induit une augmentation de la pression de vapeur saturante, favorisant

l'évaporation de l'eau liquide.

Dans le stack

Enfin, ces descriptions de la cellule ne permettent pas une représentation globale du stack en fonctionnement, bien que certains auteurs utilisent les résultats de simulations (ou expérimentations) sur une cellule seule pour les étendre à leur assemblage en stack. Lee et Talk [LL98] ont montré la possibilité d'approcher les performances électriques d'un stack à partir de la caractérisation d'une cellule seule, en comparant les résultats de leur simulation à des essais expérimentaux sur un stack de 5 cellules.

Pathapati et col. [PXT05] ont récemment mis en place une modélisation transitoire des phénomènes de transfert dans un stack en s'appuyant sur les résultats du comportement de la cellule. Les temps de réponse électrique observés sont de l'ordre de 2 minutes.

Amphlett et col. [AMP+96] proposent une modélisation de la réponse transitoire d'un stack PEMFC. L'approche système utilisée pour leur modèle permet de traduire le comportement électrique en fonction des conditions extérieures de fonctionnement. Cependant, l'approche mise en oeuvre ne prend pas en compte la physique des transferts dans le cœur de pile : la tension de cellule est notamment estimée à l'aide de simples corrélations de type loi de Tafel. Cette approche est également utilisée par Zhang et col. [ZOL+04] qui ont mis au point un modèle thermique transitoire du système (stack, pompe, radiateur...) à partir de considérations thermodynamiques. Les temps de réponse de ces deux modèles sont de l'ordre de la vingtaine de minutes, bien plus importants que ceux relevés par Pathapati et col. [PXT05].

Les différentes techniques d'assemblage des cellules en stacks sont discutées dans l'article de Jiang et Chu [JC01] qui affirment qu'un assemblage à l'aide de plaques bipolaires est le plus approprié pour des puissances moyennes ou importantes (de 100 W à 1 MW). Cette technique d'assemblage reste alors la plus répandue et par conséquent la plus étudiée.

VI.1.3 Détermination des temps de séjour (DTS)

Cette étude [BDL05], réalisée au LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy), concerne la caractérisation de l'hydrodynamique dans les canaux des plaques bipolaires. Le principe de la méthode de la DTS consiste à injecter un traceur en entrée du système considéré et à en analyser la réponse en sortie. Les temps de séjour relevés permettent de traduire le transport dans les canaux qui peut ensuite être modélisé suivant l'approche des réacteurs idéaux.

Le traceur utilisé dans cette étude est l'ozone dont les propriétés hydrodynamiques sont proches de l'oxygène. Les plaques bipolaires étudiées correspondent aux plaques de type « plots » et de type « serpentin », présentées en début de chapitre (figure (VI.1)). Les résultats obtenus pour des débits volumiques de 0.19 cm^3/s et 9.33 cm^3/s sur ces deux types de plaque bipolaires sont données sur les figures (VI.5) et (VI.6).

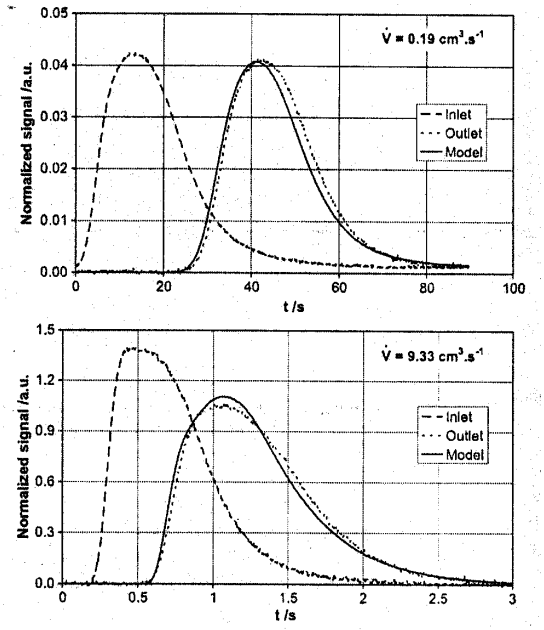


Fig. 4. RTD measurements and modelling of the serpentine flow pattern (signals in arbitrary units).

Fig. VI.5 – Mesure des temps de distribution pour la plaque de type « serpentin ».

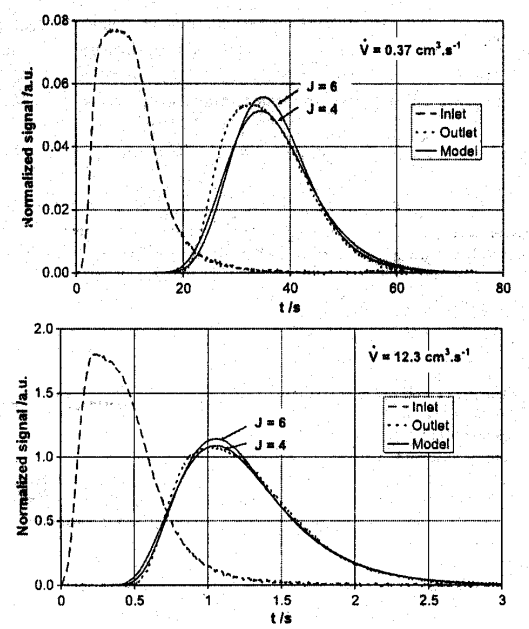


Fig. 5. RTD measurements and modelling of the column flow pattern (signals in arbitrary units).

Fig. VI.6 – Mesure des temps de distribution pour la plaque de type « plots ».

Les résultats obtenus en sortie sont analysés par la méthode des réacteurs parfaits. L'écoulement sera donc modélisé avec des réacteurs de type piston ou de type parfaitement agité. Les premiers traduisent un retard pur entre l'entrée et la sortie et les seconds, où la réponse est une exponentielle décroissante, sont typiques d'un système du premier ordre. En général, pour un réacteur réel, où l'écoulement est de type quelconque, la DTS est intermédiaire entre les réponses des deux réacteurs idéaux. Pour représenter un réacteur quelconque, on utilise alors la cascade de J réacteurs parfaitement agités [Vil95]. En effet, ce modèle assure la transition entre les deux réacteurs idéaux (cas extrêmes : pour $J = 1$, réacteur parfaitement agité et pour $J \to \infty$, réacteur piston).

Dans le premier cas, pour la plaque de type « serpentin », il s'avère que même si les cinq canaux de distribution de gaz sont mélangés à chaque changement de direction, un seul réacteur piston permet une bonne représentation de la DTS de cette plaque.

Pour les plaques de type « plots », bien que les résultats soient plus mitigés, il semblerait q'une cascade de 4 réacteurs parfaitement agités soit la plus appropriée.

Ces résultas indiquent que l'hydrodynamique dans les plaques bipolaires est fortement dépendante de la géométrie des canaux d'alimentation. Cependant, il est possible, à l'aide d'une représentation en réacteurs idéaux de proposer un modèle simple du transport dans les plaques bipolaires. Par exemple, le transport dans les canaux d'alimentation de la plaque « plots » peut être approché avec un découpage des canaux d'alimentation en 4 zones où la concentration en gaz est homogène. Pour les plaques « serpentin », il faut augmenter ce nombre de zones jusqu'à une centaine au moins pour traduire le comportement de type réacteur piston observé expérimentalement.

Ce type de résultats permet alors d'envisager un modèle de type pseudo-2D, où les transferts dans l'épaisseur de l'AME sont répétés autant de fois que de tranches de cellules considérées. Cependant, les limtes de cette approche sont évidentes quand la géométrie des canaux d'alimentation, et donc l'hydrodynamique, sont différents à l'anode et à la cathode.

VI.2 Mise en place du modèle pseudo-2D

Afin de pouvoir simuler les variations de densité de courant sur la surface de la cellule, les modélisations monodimensionnelles présentées précédemment doivent être couplées à une description des variations de composition du mélange gazeux le long des canaux d'alimentation. Ainsi, les variations de concentrations du mélange gazeux durant la traversée de la plaque bipolaire pourront être estimées puis utilisées pour déterminer la densité de courant produite localement.

VI.2.1 Principe

L'idée est de subdiviser la surface de la cellule en tranches où les transferts dans l'épaisseur de l'AME peuvent être considérés localement comme monodimensionnels. La résolution du transfert de charge dans la membrane est alors possible à partir de la connaissance de la

composition du mélange gazeux circulant dans les canaux d'alimentation. La consommation en réactifs et la quantité d'eau rejetée à l'anode et à la cathode sont également connues. Il reste alors à mettre en place une description des échanges gazeux dans les canaux d'alimentation[1] en prenant en compte la consommation de réactifs et l'évacuation de l'eau estimées localement par les modèles monodimensionnels. Le schéma explicatif de la figure (VI.7) rend compte du principe de la méthode.

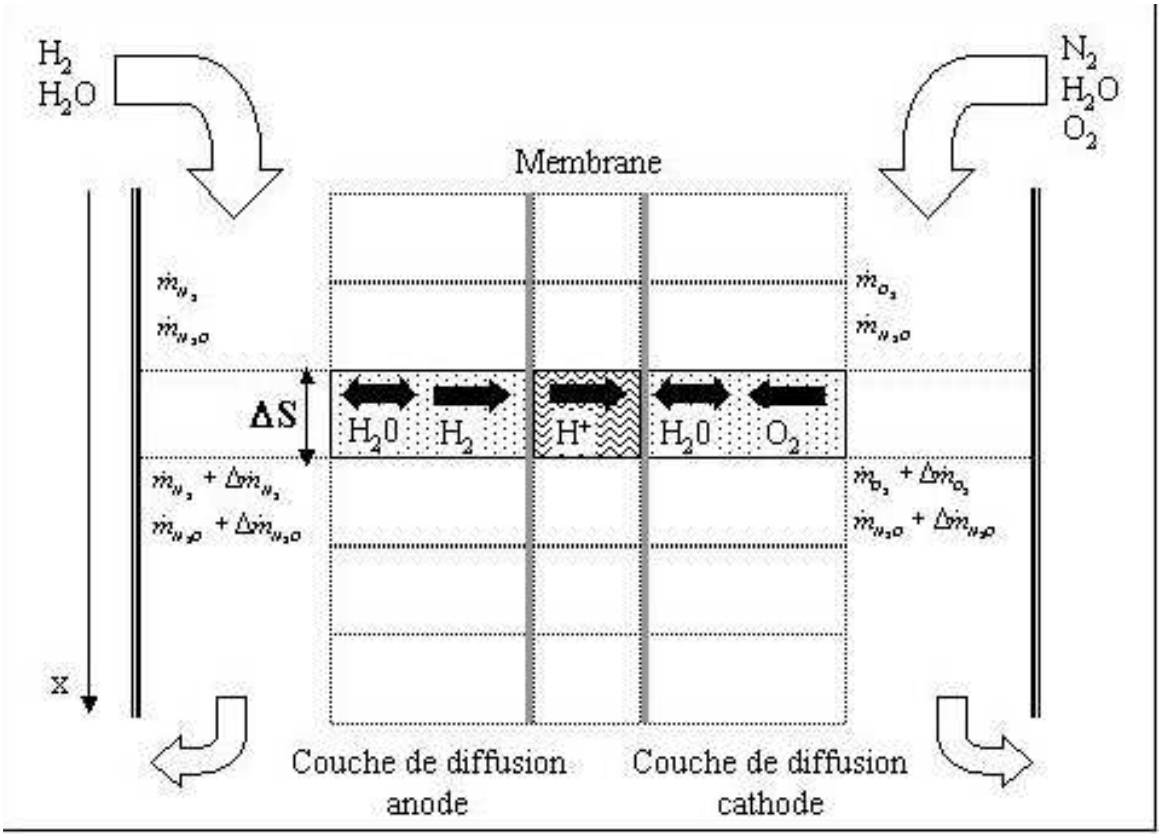


Fig. VI.7 – Schéma représentatif du modèle pseudo-2D.

L'abscisse x utilisée pour le transport de masse dans les canaux d'alimentation correspond à la distance parcourue par les gaz depuis leur entrée dans la plaque bipolaire jusqu'à leur sortie. Cette abscisse permet de traiter indifféremment toute configuration simple de canaux d'alimentation indépendamment de leur géométrie.

La description du système est dite pseudo-bidimensionnel car les variations de la composition des gaz dans les canaux d'alimentation sont déterminées suivant la direction parallèle au plan des plaques (verticale sur la figure (VI.7)) tandis que les phénomènes de transport de matière dans l'AME sont décrits dans la direction perpendiculaire (horizontale sur la figure (VI.7)). Ces deux modélisations étant résolues indépendamment, on ne peut alors pas parler de représentation bidimensionnelle en toute rigueur.

[1]Dans le plan de la cellule.

VI.2.2 Transport de masse dans les canaux d'alimentation

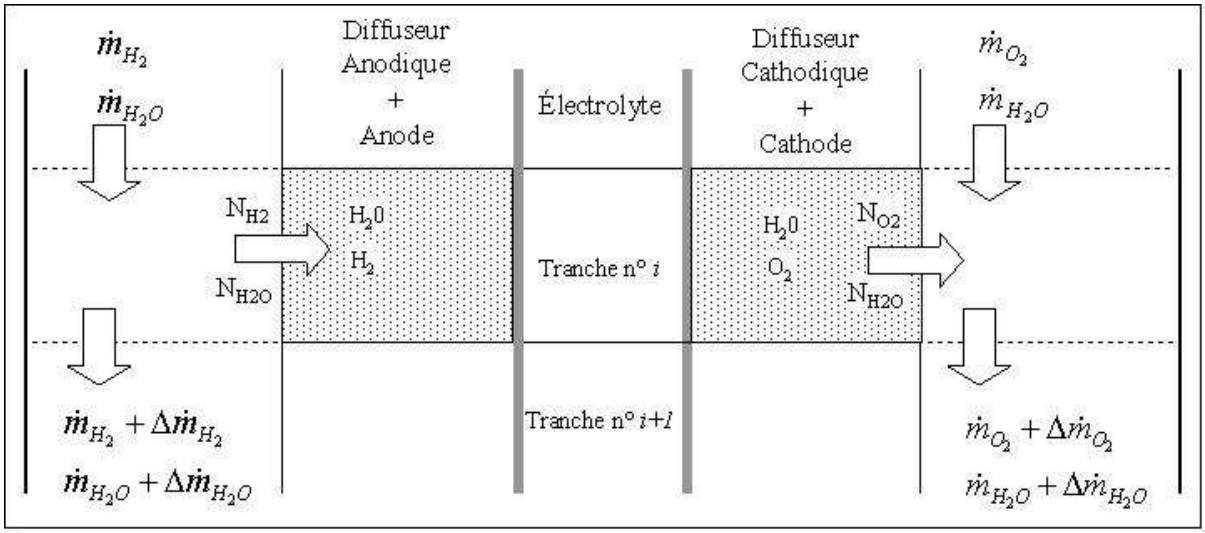


Fig. VI.8 – Schéma représentatif du modèle pseudo-2D.

Les variations de composition des gaz dans les canaux d'alimentation sont calculées grâce à de simples bilans de matière. Dans la section de passage de ces canaux, les écoulements de gaz sont supposés uniformes en vitesse, température et pression. La représentation figure (VI.8) mène au bilan suivant (pour chaque espèce) :

$$\Delta\dot{m}_j = \pm N_j M_j \Delta S \tag{VI.1}$$

avec $\dot{m}_j$ (kg/s) le débit massique de l'espèce j dans le canal d'alimentation,
N_j $(mol/m^2/s)$ les densités de flux de matière dans l'épaisseur de la tranche i,
M_j (kg/mol) la masse molaire de l'espèce j,
ΔS (m^2) la surface d'une tranche.

Le signe du deuxième terme de l'équation (VI.1) dépend du sens du flux de l'espèce j dans le diffuseur poreux et du sens d'écoulement du gaz dans le canal. Le modèle peut normalement être appliqué à des configurations co-courant (l'air et l'hydrogène circulent dans le même sens dans les canaux) ou contre-courant (le contraire). Cependant, l'algorithme de résolution n'est pas encore adapté à la configuration contre-courant.

Les flux de matière dans l'AME sont calculés par le modèle monodimensionnel (Chapitre II) à partir des caractéristiques des gaz en entrée de tranche et de la tension aux bornes de l'assemblage. La composition et les débits des gaz en entrée de canal (hydrogène côté anodique et air côté cathodique) sont imposés par les humidités relatives (HR_a et HR_a) et les coefficients stoechiométriques (St_{H_2} et St_{O_2}). Ces coefficients stoechiométriques représentent le rapport entre le nombre de moles consommées et le nombre de moles introduites dans l'ensemble de la cellule :

$$St_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}^{entree} - \dot{m}_{H_2}^{sortie}}{\dot{m}_{H_2}^{entree}}, \text{ et} \qquad St_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}^{entree} - \dot{m}_{O_2}^{sortie}}{\dot{m}_{O_2}^{entree}} \tag{VI.2}$$

On peut alors montrer que la consommation des gaz réactifs et les densités de courant sont liées par les relations suivantes :

$$\dot{m}_{H_2}^{entree} - \dot{m}_{H_2}^{sortie} = M_{H_2} \frac{\sum_i i_i \Delta S}{2F} \tag{VI.3}$$

$$\dot{m}_{O_2}^{entree} - \dot{m}_{O_2}^{sortie} = M_{O_2} \frac{\sum_i i_i \Delta S}{4F} \tag{VI.4}$$

où i_i est la densité de courant produite sur la tranche i.

VI.2.3 Hypothèse d'équipotentialité

La discrétisation de la surface de la cellule en nombreuses tranches mérite quelques précautions. Le fonctionnement de chaque tranche n'est pas indépendant de celui des autres tranches formant la cellule. Rappelons que l'ensemble de l'AME est placé entre les plaques bipolaires généralement en graphite. Leur conductivité électrique élevée permet de faire l'hypothèse qu'elles sont équipotentielles. Ainsi, chaque tranche devra présenter la même tension à ces bornes.

Le principe de résolution de l'algorithme consiste à déterminer numériquement, pour chaque tranche, la densité de courant qui correspond à la force électromotrice désirée, en fonction des caractéristiques des gaz à l'entrée de la tranche. Contrairement à la modélisation monodimensionnelle, où la tension est calculée en fonction de la densité de courant, ici nous calculons les densités de courant locales pour une tension de cellule imposée.

Calcul des surtensions de concentrations dans les canaux

Une attention particulière doit être portée au calcul des surtensions de concentrations pour cette configuration. Si on reprend l'expression donnée dans le chapitre III pour la description des surtensions aux électrodes (équation (III.51)), les surtensions de concentration s'écrivent :

$$\eta^{conc} = \frac{RT}{2F} \left[\frac{1}{(1-\alpha)} \ln \frac{a_{H_2}^*}{a_{H_2}} - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{a_{O_2}^*}{a_{O_2}} \right] \tag{VI.5}$$

Il faut noter que les activités $a_{H_2}^*$ et $a_{O_2}^*$ sont les activités à l'équilibre, donc celles en entrée de pile (qui sont ici imposées) et qui ne varient pas lorsqu'on ferme le circuit électrique de charge. Dans notre cas, il s'agit de l'état des gaz dans le mélange gazeux en entrée de plaque bipolaire, et pas en entrée du diffuseur comme c'est le cas pour le modèle monodimensionnel. Les variations de concentrations des gaz dans les canaux d'alimentation se traduisent alors par de nouvelles surtensions de concentrations qui viennent s'ajouter aux surtensions de concentrations dans le diffuseur. On peut alors écrire :

$$\eta^{conc} = \eta_{AME}^{conc} + \eta_{canaux}^{conc} \tag{VI.6}$$

Nous verrons avec les résultats de nos simulations que les surtensions de concentrations sont souvent plus importantes dans les canaux d'alimentation que dans l'AME[2].

[2]Cette remarque est fausse dans le cas d'une alimentation en forte sur-stœchiométrie : les variations de concentrations dans les canaux sont négligeables et les surtensions de concentrations associées s'amenuisent. Pour une alimentation « infinie », on retrouve alors le modèle monodimensionnel, où les surtensions de concentrations dans les canaux sont nulles (il n'y en a pas !).

VI.3 Résultats des simulations

A l'aide des précédentes modélisations, la description des transferts de masse dans les canaux est relativement simple à mettre en œuvre. Cependant, les simulations des modèles monodimensionnels doivent être répétées autant de fois que de tranches de cellule considérées, augmentant ainsi fortement les temps de calcul. Pour réduire les temps de calcul le modèle est résolu sous Fortran.

VI.3.1 Comparaison avec le modèle 1D

Transfert d'eau

La comparaison des performances électriques entre les approches monodimensionnelle et bidimensionnelle montre l'importance du transport dans les canaux d'alimentation. Sur la figure (VI.9) sont tracées les caractéristiques courant-tension et courant-puissance pour le cas de fonctionnement suivant :

$$\begin{array}{ll} \mathrm{HR}_a = 0.1, & \mathrm{HR}_c = 0.9, \\ \text{et } St_{H_2} = 1, & St_{O_2} = 5. \end{array} \tag{VI.7}$$

Pour cette étude le nombre de tranches est de 10000. Afin d'éviter tout risque de condensation de vapeur d'eau dans les diffuseurs et les canaux d'alimentation, la stœchiométrie à la cathode est relativement importante : le balayage de l'air permet d'évacuer l'eau vapeur avant d'atteindre le titre de saturation. En revanche, à l'anode la stœchiométrie est fixée à 1 pour représenter les conditions réelles de fonctionnement d'une pile. En effet, il est rare de voir des piles fonctionnant en sur-stœchiométrie en hydrogène. Le coût en carburant non consommé ou en énergie pour son recyclage est trop important. L'air, gaz commun et gratuit de surcroît, peut en revanche être utilisé en forte sur-stœchiométrie.

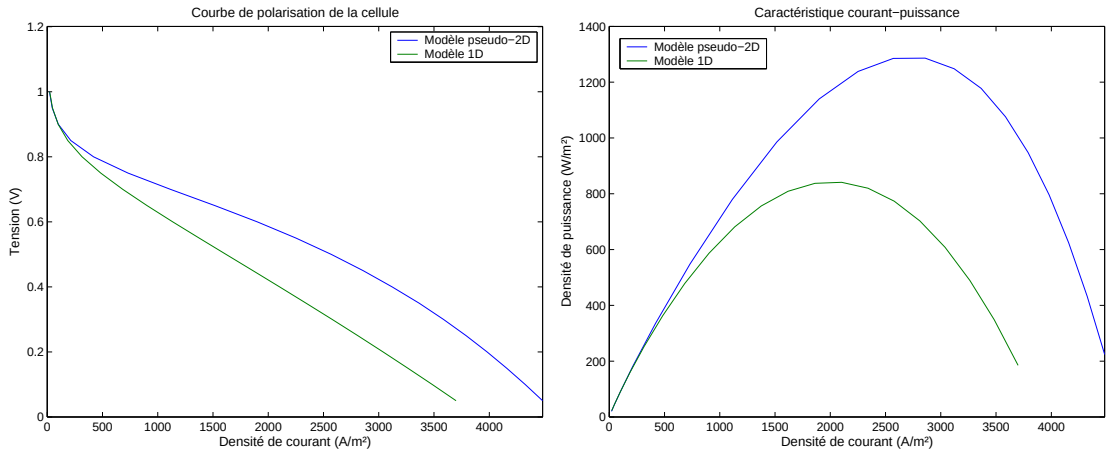


Fig. VI.9 – Comparaison des modèles 1D et pseudo-2D ($\mathrm{HR}_a = 0.1,\ \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1,\ St_{O_2} = 5$).

Pour ce cas de fonctionnement, on peut observer sur les figures (VI.9) que les performances électriques de la pile données par le modèle pseudo-2D sont bien meilleures que celles

données par le modèle 1D. En terme de puissance, le modèle pseudo-2D offre une puissance maximale de plus de 60% supérieure à celle observée pour le modèle 1D et l'optimum se déplace vers les fortes densités de courant.

Ce fort écart se justifie par un important transfert d'eau du canal d'air au canal d'hydrogène assurant alors l'hydrataion de la membrane. Nous avons montré dans le chapitre II que le facteur limitant de ce cas de fonctionnement pour l'approche monodimensionnelle correspond au manque d'humidification de l'hydrogène entraînant un assèchement de la membrane côté anodique, notamment aux fortes densités de courant. Les résultats de la figure VI.10, où sont tracées les évolutions du flux d'eau dans la membrane, des activités de l'eau à l'anode et à la cathode, de la résistance ohmique et de la densité de courant en fonction des tranches, permettent de mettre en évidence le transfert d'eau entre les canaux d'alimentation anodique et cathodique.

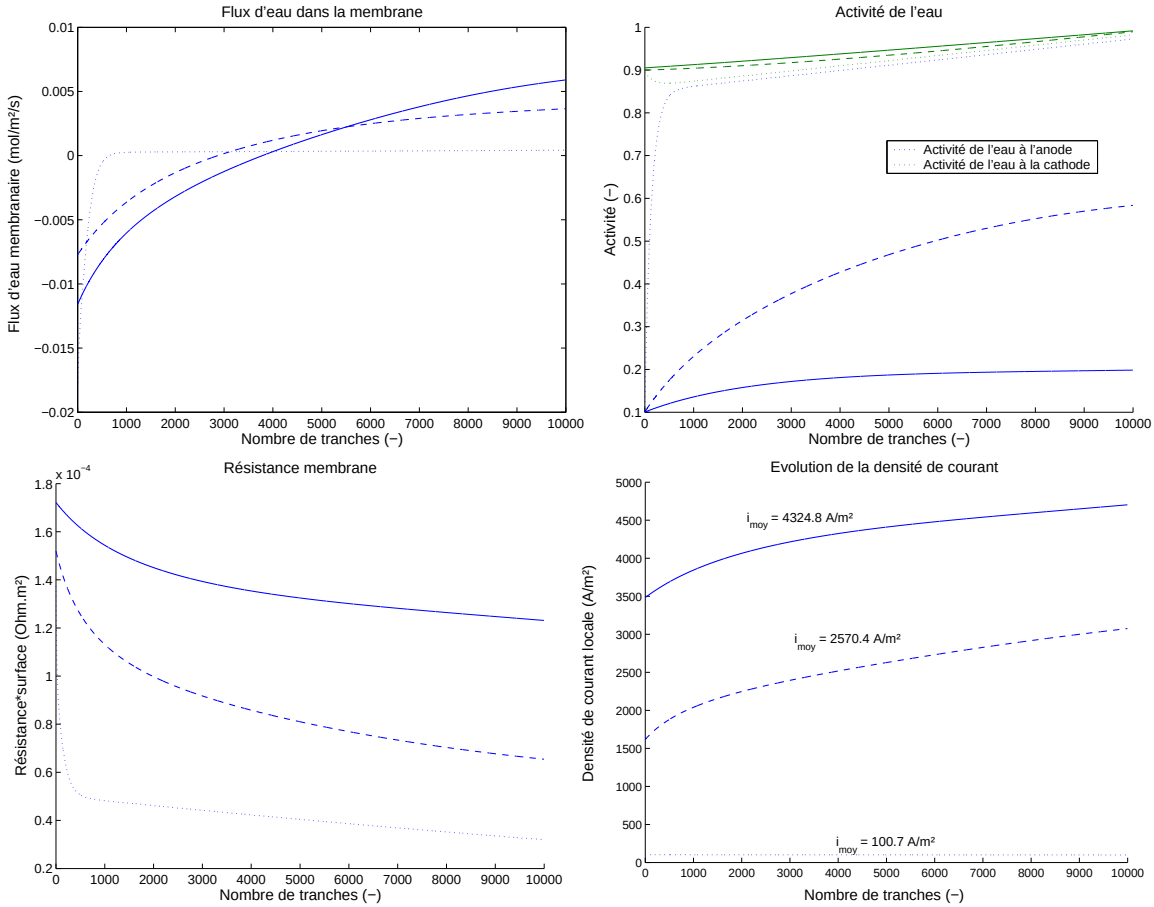


Fig. VI.10 – Analyse de résultats du modèle pseudo-2D par tranche pour $V = 0.1\ V$: trait plein, $V = 0.5\ V$: trait discontinu et $V = 0.9\ V$: trait pointillé ($\mathrm{HR}_a = 0.1,\ \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1,\ St_{O_2} = 5$).

Les flux d'eau dans la membrane sont dirigés de la cathode vers l'anode (en respect à notre convention de signe) et sont relativement importants (en valeur absolue) dans les premières tranches. On assiste alors à une variation qui tend à rapprocher les activités (ou titres molaires) en vapeur d'eau dans les compartiments anodique et cathodique aux faibles

densités de courant. Aux plus fortes densités de courant, le flux électro-osmotique réduit le flux diffusif et le flux d'eau s'inverse pour aller de l'anode à la cathode. Cet échange d'eau entre les deux compartimements assure une hydratation correcte de la membrane et par conséquent une baisse de la résistance ohmique. Ainsi, puisque la résistance ohmique locale diminue et qu'on travaille à tension imposée, la densité de courant produite augmente avec la distance parcourue dans les canaux d'alimentation (figure (VI.10)). La densité de courant moyenne produite par la cellule est ainsi plus importante pour le modèle pseudo-2D que pour le modèle 1D. Nous verrons à l'aide du second cas de fonctionnement que ce n'est pas toujours le cas.

Surtensions de concentrations

Le cas suivant permet de mettre en évidence l'influence des surtensions de concentrations dans les canaux d'alimentation sur le comportement électrique de la pile. La courbe de polarisation d'une pile fonctionnant dans les conditions suivantes est donnée sur la figure (VI.11). Cette courbe est obtenue par la simulation du modèle pour vingt tensions différentes (de 0.05 V à 1 V).

$$\begin{array}{ll} \mathrm{HR}_a = 0.9, & \mathrm{HR}_c = 0.9, \\ \text{et } St_{H_2} = 1.1, & St_{O_2} = 8. \end{array} \tag{VI.8}$$

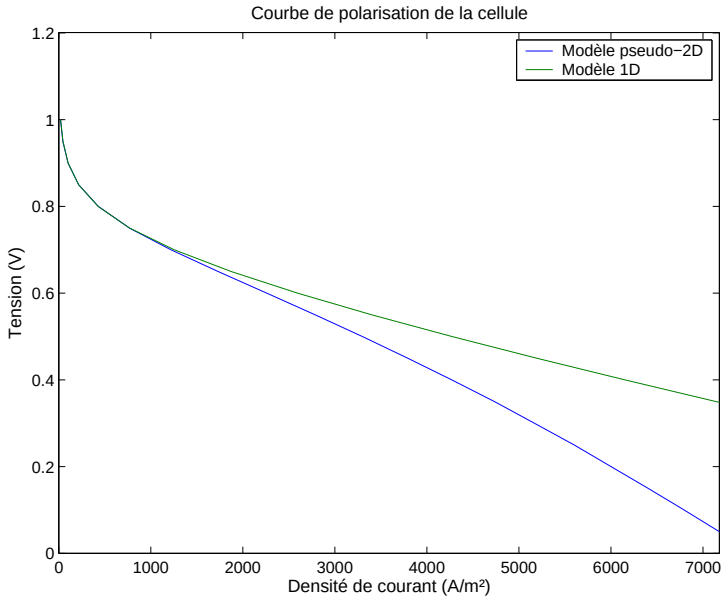


Fig. VI.11 – Comparaison des modèles 1D et pseudo-2D ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1.1,\ St_{O_2} = 8$).

Ici, les gaz sont humidifiés des deux côtés, limitant ainsi le transfert de l'eau de la cathode à l'anode (ou inversement). La stœchiométrie en hydrogène est volontairement proche de 1 pour amplifier les variations de concentration en hydrogène et en eau dans les canaux d'alimentation. Toutefois, pour éviter les conditions de saturation nous n'avons pu fixer ce paramètre à 1 à cause de la forte humidification des gaz. Pour l'air, la stœchiométrie est choisie de manière à éviter les conditions de saturation.

Cette fois, les performances électriques du modèle pseudo-2D sont réduites par rapport à celles du modèle 1D principalement à cause de l'appauvrissement en hydrogène dans les canaux d'alimentation. La diminution de concentration en hydrogène au fur et à mesure de sa consommation dans la pile se traduit par une surtension de concentration qui diminue la densité de courant locale. Ainsi, en fin de circuit les densités de courant sont bien plus faibles qu'en entrée, comme le montre la figure (VI.12).

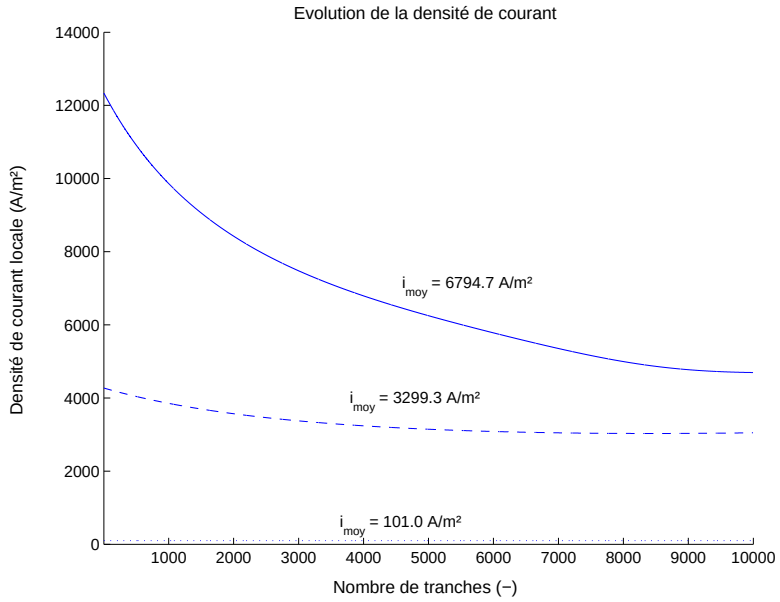


Fig. VI.12 – Analyse de la densité de courant locale par tranche pour $V = 0.1\ V$: trait plein, $V = 0.5\ V$: trait discontinu et $V = 0.9\ V$: trait pointillé ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1.1,\ St_{O_2} = 8$).

Convergence des modèles

Enfin, on peut vérifier sur la figure (VI.13) que les deux modèles convergent pour des stœchiométries importantes.

Pour des sur-stœchiométries importantes, les variations de concentration dans les canaux deviennent négligeables. La répartition des gaz sur la surface de l'électrode peut être considérée comme quasiment uniforme et la prise en compte du transport dans les canaux d'alimentation est sans effet important sur le comportement électrique de la pile. Il est alors normal de retrouver les résultats du modèle 1D.

VI.3.2 Analyse des puissances dissipées

Dans la section précédente, nous avons pu observer les variations de densité de courant dans la cellule. Ces écarts d'intensité entre l'entrée et la sortie de la plaque bipolaire induisent une distribution non uniforme des sources de chaleur dans le plan de la cellule, que nous nous proposons d'étudier ici. Face à la forte différence de comportement de la pile, les deux cas de fonctionnement précédemment décrits sont ici considérés pour analyser la répartiton des

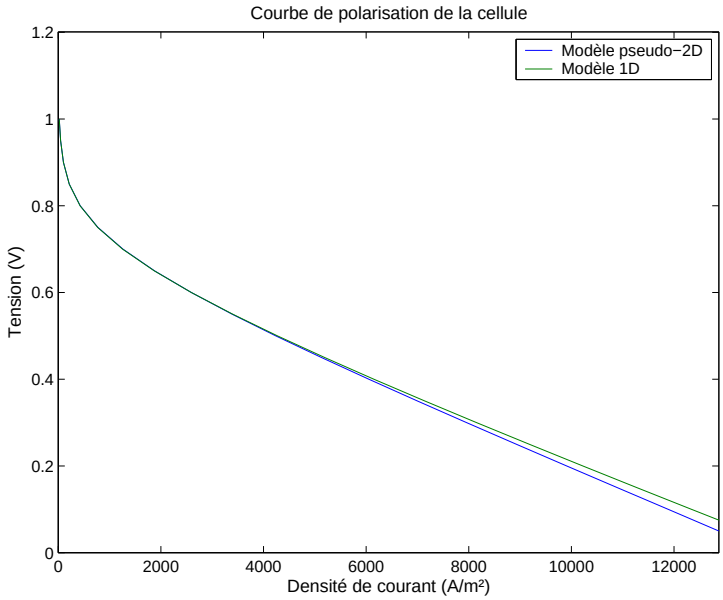


Fig. VI.13 – Comparaison des modèles 1D et pseudo-2D ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = St_{O_2} = 15$).

sources dans le plan de la cellule. L'objectif de cette étude est de déterminer les points chauds du système en fonction des conditions d'alimentation.

Etude du cas 1

Rappelons tout d'abord les conditions d'alimentation considérées :

$$\begin{array}{ll} \mathrm{HR}_a = 0.1, & \mathrm{HR}_c = 0.9, \\ \text{et } St_{H_2} = 1, & St_{O_2} = 5. \end{array} \tag{VI.9}$$

Nous avons vu dans la partie précédente que, grâce à l'important transfert d'eau de la cathode à l'anode dans les premières tranches, la densité de courant augmentait avec la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation. Les sources de chaleur, fortement liées à la densité de courant (Chapitre III), vont également augmenter, comme le montre la figure (VI.14).

Il apparaît déjà clairement que les sources de chaleur dans l'AME sont plus importantes en sortie de plaque bipolaire qu'en entrée, ce qui va se traduire par l'apparition de points chauds localisés vers la sortie des canaux d'alimentation. Une augmentation de 35% de la puissance dissipée peut être relevée pour la tension de 0.1 V entre l'entrée et la sortie de la plaque. Une analyse plus détaillée des origines et de la localisation de ces sources dans l'épaisseur de l'AME (anode, cathode ou membrane) permet de préciser la remarque précédente.

Pour pouvoir être comparés à ceux du modèle 1D, les résultats du modèle pseudo-2D sont moyennés sur l'ensemble des tranches (figure (VI.15)). Seule la part irréversible du dégagement de chaleur est considérée ici. La chaleur dissipée par la réaction et celle associée

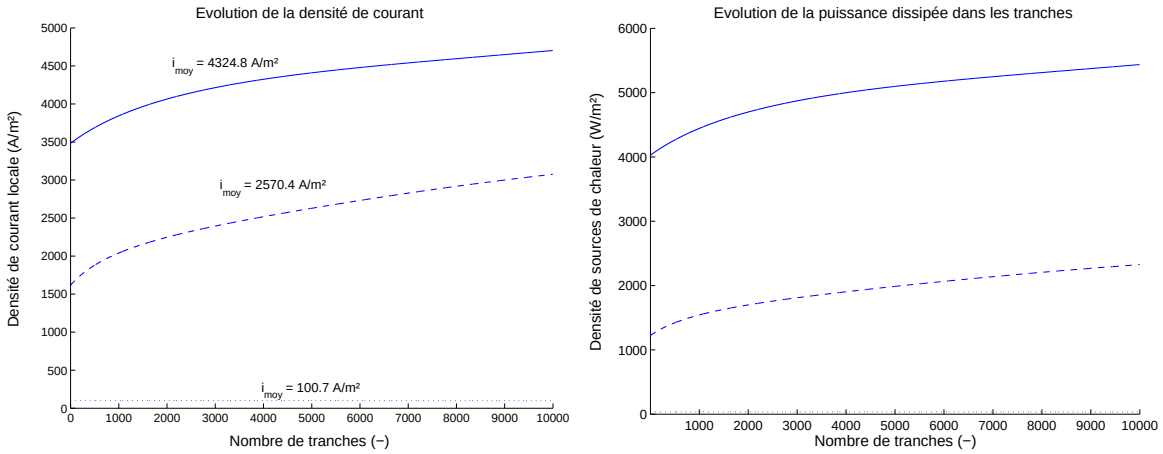


Fig. VI.14 – Evolution de la densité de courant et des puissances thermiques dissipées dans les tranches pour $V = 0.1\ V$: trait plein, $V = 0.5\ V$: trait discontinu et $V = 0.9\ V$: trait pointillé ($\mathrm{HR}_a = 0.1,\ \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1,\ St_{O_2} = 5$).

aux phénomènes de sorption/désorption ne sont donc pas prises en compte ici.

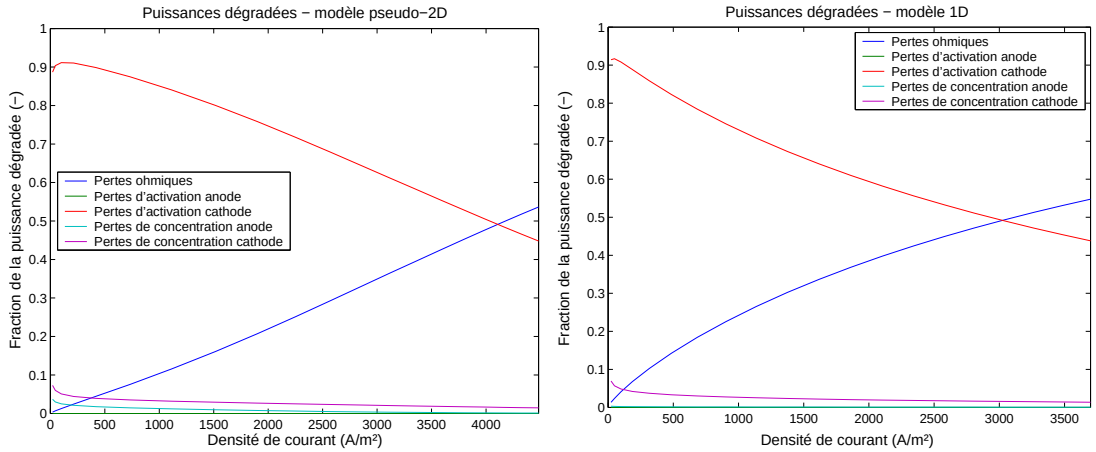


Fig. VI.15 – Origine des puissances thermiques irréversibles dissipées ($\mathrm{HR}_a = 0.1,\ \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1,\ St_{O_2} = 5$) - Comparaison avec le modèle 1D.

Les résultats des deux modélisations sont relativement similaires. Il faut toutefois noter que les pertes ohmiques sont légérement surestimées par le modèle 1D négligeant le transport de l'eau d'un canal à l'autre. De plus, dans le modèle pseudo-2D apparaissent des surtensions de concentrations non négligeables à l'anode, occasionnées très majoritairement par la consommation en hydrogène dans le canal d'alimentation. Ces surtensions de concentrations dans le canal sont bien plus importantes que celles observées dans les diffuseurs (quasi nulles pour le modèle 1D). Une augmentation de la stœchiométrie côté anodique réduit bien évidemment ces pertes de tension, tout comme une réduction de stœchiométrie à la cathode augmenterait les surtensions de concentration déjà relevées.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, les sources de chaleur se distribuent entre les électrodes (anodique et cathodique) et la membrane. La figure (VI.16) montre les évolutions des sources de chaleur à l'anode, dans la membrane et à la cathode pour les trois tensions de cellule considérées ($V = 0.1; 0.5; 0.9\ V$).

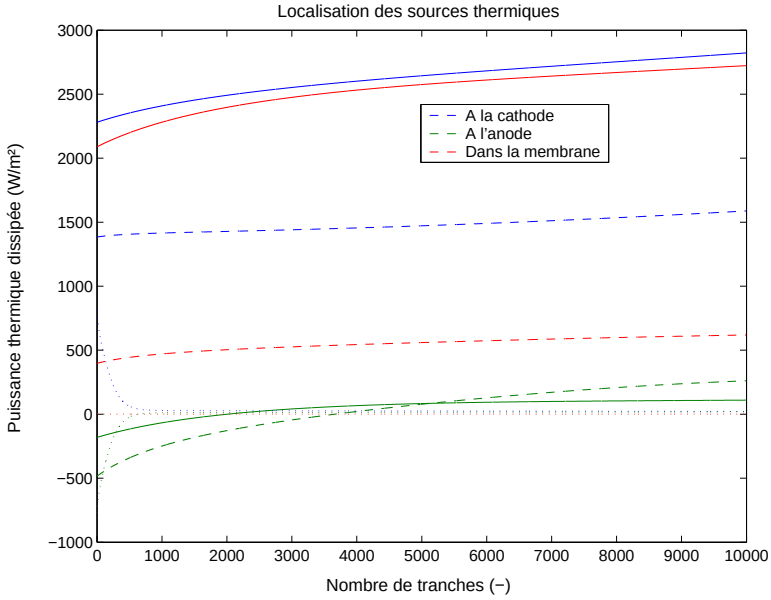


Fig. VI.16 – Localisation des sources thermiques pour $V = 0.1\ V$: trait plein, $V = 0.5\ V$: trait discontinu et $V = 0.9\ V$: trait pointillé ($\mathrm{HR}_a = 0.1,\ \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1,\ St_{O_2} = 5$).

Nous pouvons alors vérifier que les sources de chaleur à l'anode restent négligeables devant les autres. Elles sont même négatives aux faibles densités de courant à cause de l'important flux d'eau dirigé de la cathode vers l'anode à l'origine d'un puit de chaleur associé à l'évaporation de l'eau à l'interface anode/membrane. La principale source de chaleur est à la cathode, où les surtensions d'activation sont prédominantes sauf aux fortes densités de courant, où la chute ohmique dans la membrane devient importante.

Enfin, il faut remarquer que l'intensité des sources de chaleur est croissante en fonction de la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation. L'augmentation de la densité de courant dans les tranches et la consommation des réactifs associés à la production d'eau sont respectivement responsables d'une augmentation des surtensions d'activation et de concentration aux électrodes. Avec l'augmentation de la densité de courant locale, et bien que sa résistance protonique diminue, la puissance dissipée par effet Joule dans la membrane augmente entre l'entrée et la sortie.

L'importante source de chaleur à la cathode à faible densité de courant est majoritairement induite par le flux d'eau dirigé vers l'anode qui se condense à sa hauteur dans les premières tranches. Une fois l'équilibre en eau atteint, les sources associées au changement de phase de l'eau aux électrodes (négative à l'anode et positive à la cathode, dans notre cas) diminuent pour ne laisser apparaître que les puissances dissipées par les surtensions d'activation.

Etude du cas 2

Pour ce cas, nous considérons les conditions d'alimentation suivantes :

$$\begin{array}{ll} \mathrm{HR}_a = 0.9, & \mathrm{HR}_c = 0.9, \\ \text{et } St_{H_2} = 1.1, & St_{O_2} = 8. \end{array} \tag{VI.10}$$

La diminution de la densité de courant en fonction de la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation est dans ce cas responsable d'une diminution des puissances dissipées dans l'AME. Ainsi, contrairement au cas précédent, les points chauds seront localisés en entrée de plaque bipolaire. On observe figure (VI.17) une chute de plus de 60% de la puissance dissipée entre l'entrée et la sortie.

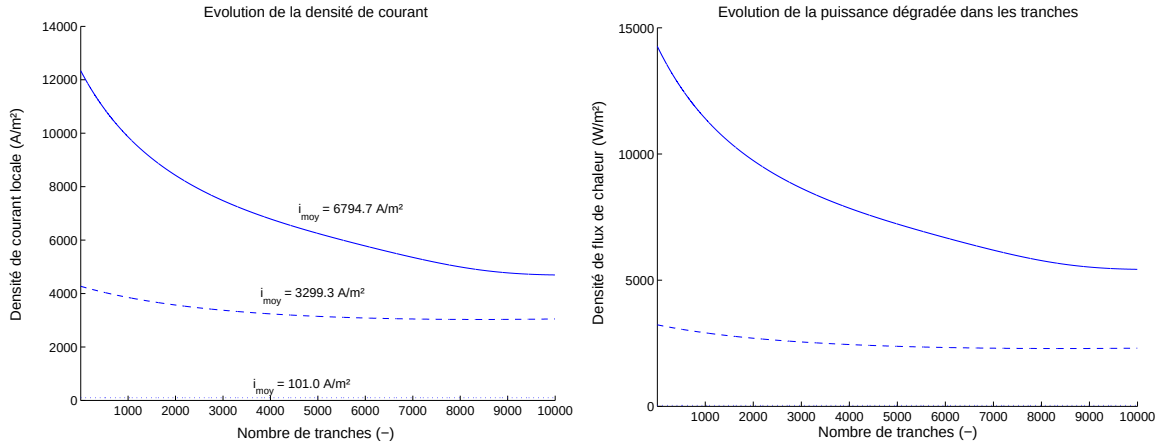


Fig. VI.17 – Evolution de la densité de courant et des puissances thermiques dissipées dans les tranches pour $V = 0.1\ V$: trait plein, $V = 0.5\ V$: trait discontinu et $V = 0.9\ V$: trait pointillé ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1.1,\ St_{O_2} = 8$).

L'analyse de la répartition des sources de chaleur dans le plan de la cellule montre que celles-ci suivent l'évolution de la densité de courant. La baisse d'intensité dans les tranches se traduit alors par une diminution générale de l'intensité des sources de chaleur à l'anode, dans la membrane et à la cathode (figure (VI.18)). Cependant les fortes densités de courant atteintes en entrée occcasionnent des sources de chaleur dont l'intensité est bien plus importante dans ces conditions d'alimentation.

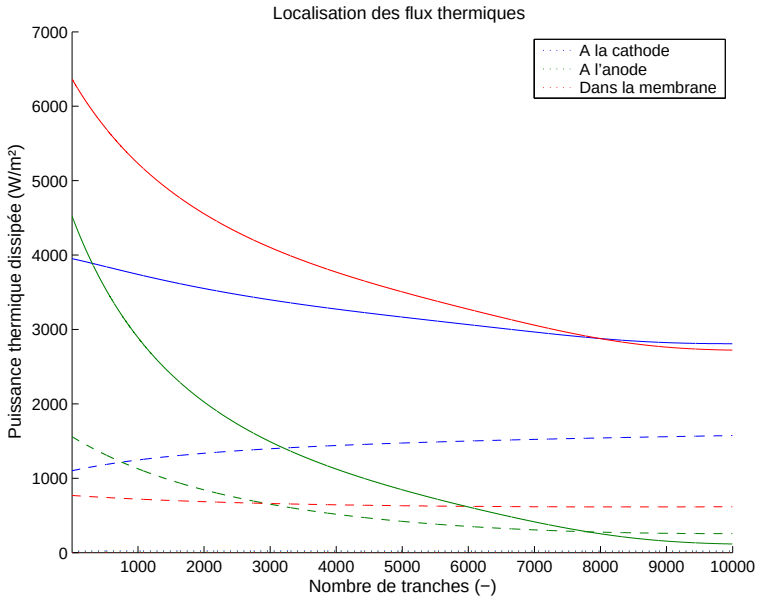


Fig. VI.18 – Localisation des puissances thermiques dissipées dans le plan de la cellule pour $V = 0.1\ V$: trait plein, $V = 0.5\ V$: trait discontinu et $V = 0.9\ V$: trait pointillé ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9$, $St_{H_2} = 1.1$, $St_{O_2} = 8$).

La forte intensité des sources à l'anode, notamment aux fortes densités de courant, s'explique par la création d'un flux d'eau électro-osmotique dirigé de l'anode vers la cathode. Ce flux d'eau est prédominant, du moins dans les premières couches, par rapport au flux diffusif car les deux compartiments anodique et cathodique sont humidifiés de manière équivalente. Le changement de phase imposé aux interfaces électrode/membrane implique alors un dégagement de chaleur à l'anode (condensation) et un puit à la cathode (évaporation). Dans cette configuration, l'effet Joule dans la membrane est alors la source la plus importante aux fortes densités de courant.

VI.4 Perspectives

Dans cette section, quelques idées sont proposées pour la suite de la construction de notre modèle générique des transferts de masse, de charges et de chaleur dans une cellule PEMFC. Nous étudierons ici les évolutions du champ de température dans le plan de la cellule à l'aide des résultats sur les sources de chaleur présentés précédemment et une première approche du transfert diphasique de l'eau dans la cellule.

VI.4.1 Etude des transferts de chaleur

L'étude des transferts de chaleur n'a pas été couplée à la résolution du modèle pseudo-2D pour deux raisons. Tout d'abord le temps de calcul du champ thermique dans une tranche est relativement élevé (Chapitre IV), ce qui rendrait prohibitif une répétition du calcul un nombre de fois égal au nombre de couches considérées. Ensuite, l'ojectif de ces modélisations est de proposer un modèle générique des phénomènes de transport dans une cellule PEMFC. Face

à l'infinité de géométries disponibles des canaux d'alimentation et de refroidissement dans les plaques bipolaires, nous avons préféré ne pas nous restreindre à l'étude d'une géométrie particulière en suivant le circuit des gaz dans les canaux d'alimentation. Cette hypothèse et l'absence de géométrie définie présentent toutefois l'inconvénient de ne pas permettre la mise en place d'une approche thermique dans les canaux par manque de données sur les échanges entre les canaux d'alimentation et de refroidissement et le cœur de pile. De plus, il faut également noter que les circuits d'alimentation et de refroidissement sont généralement orientés perpendiculairement dans la plaque, c'est à dire que les canaux d'alimentation sont perpendiculaires à ceux de refroidissement sur la majorité des longueurs des deux circuits. Il s'agit donc ici d'une première étape de la modélisation des effets multidimensionnels où seul le couplage massique et donc électrique est considéré. On ne prend pas ici en compte les évolutions de la température dans les canaux.

Cependant, il est tout de même possible de préciser l'allure des champs thermiques dans la cellule. Les champs présentés sur les figures (VI.19) et (VI.20) ont été calculés à l'aide de la modélisation bidimensionnelle des transferts thermiques dans une tranche pour les conditions de fonctionnement relevées précédemment avec le modèle pseudo-2D en entrée et en sortie de plaque bipolaire. L'utilisation des sources de chaleur calculées précédemment permet d'estimer les champs de température dans la tranche considérée. Les températures des gaz dans les canaux et de l'eau dans le circuit de refroidissement sont fixées à 80 $^{\circ}C$ et les variations du coefficient d'échange thermique dans le canal de gaz, fonction du débit, sont négligées. Ainsi, il est possible de mettre en évidence les évolutions du champ de température dans la cellule en négligeant l'échauffement des gaz et de l'eau pendant leur parcours de la plaque bipolaire.

Cependant, la linéarité du problème thermique permet d'affirmer qu'une augmentation de quelques degrés dans les canaux d'alimentation [JMW05] se traduit par une augmentation des températures dans l'AME de la même quantité. Rappelons qu'une quantité non négligeable de chaleur est évacuée par la circulation des gaz d'alimentation et de l'eau de refroidissement, occasionnant leur échauffement durant leur traversée de la plaque bipolaire.

Etude du Cas 1

Pour le Cas 1, les champs de température pour la première et la dernière tranche de cellule sont donnés sur la figure (VI.19).

Bien que les écarts de puissances dissipées dans la cellule relevés précédemment entre l'entrée et la sortie de la plaque soient importants, leur intensité reste relativement faible. De plus, la répartition des sources entre l'anode, la membrane et la cathode n'est pas particulièrement modifiée par le parcours des gaz dans les canaux d'alimentation (figure (VI.16)). Les champs de température sont alors similaires et les échauffements dans la membrane faibles. On peut quand même relever un échauffement de plus de 0.2 $^{\circ}C$ dans la membrane entre l'entrée et la sortie. Cet écart est relativement faible mais peut être augmenté par un réchauffement des gaz et de l'eau de refroidissement dans la plaque.

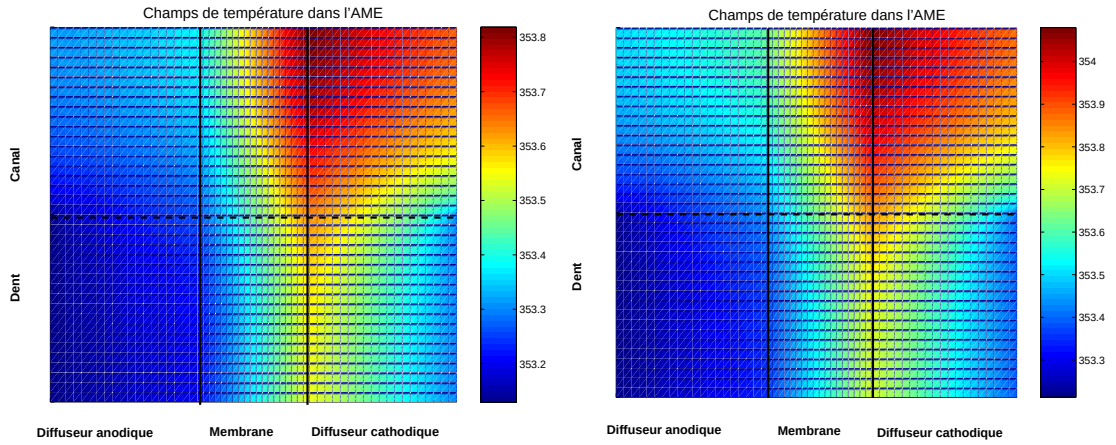


Fig. VI.19 – Evolution du champ de température dans l'AME entre la première (à gauche) et la dernière tranche (à droite) ($\mathrm{HR}_a = 0.1,\ \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1,\ St_{O_2} = 5$).

Etude du Cas 2

Ce cas permet de mettre en évidence les variations de champ thermique en fonction de la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation. Les densités de puissances dissipées et les écarts entre l'entrée et la sortie sont plus importants que pour le cas précédent. Cependant, nous avons relevé dans la section précédente que l'intensité des sources de chaleur diminuait avec la distance à l'entrée de la plaque. L'échauffement observé en entrée (correspondant à celui estimé avec le modèle 1D) est donc réduit en sortie de plaque (figure (VI.20)).

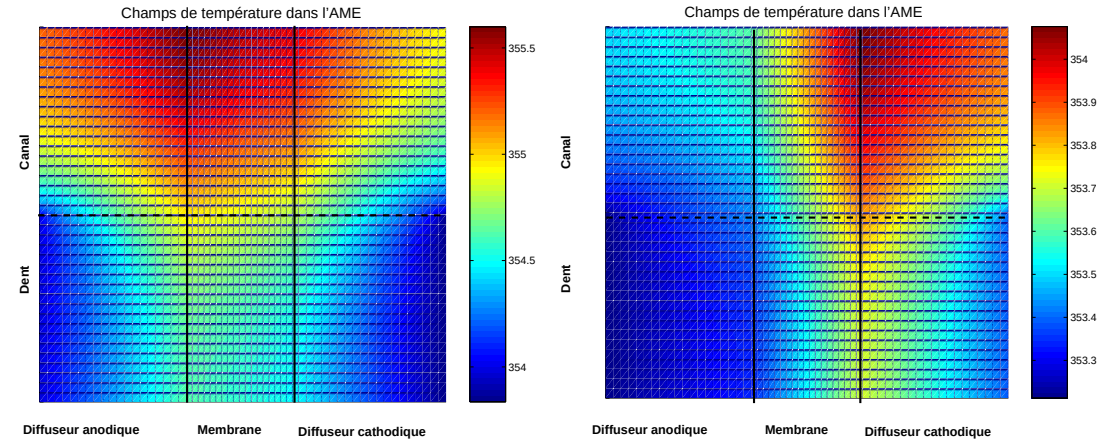


Fig. VI.20 – Evolution du champ de température dans l'AME entre la première (à gauche) et la dernière tranche (à droite) ($\mathrm{HR}_a = \mathrm{HR}_c = 0.9,\ St_{H_2} = 1.1,\ St_{O_2} = 8$).

Dans ce cas, la répartition de température est différente entre l'entrée et la sortie. En entrée de plaque, on peut observer un flux d'eau électro-osmotique important de l'anode vers la cathode. Par le biais des chaleurs latentes de changement de phase, cela se traduit par une forte source de chaleur à l'anode et un puit de chaleur à la cathode. Ainsi, le point chaud de la tranche est localisé à l'interface anode/membrane. En revanche, en sortie de plaque,

le flux d'eau est moins important et on retrouve le cas où les surtensions à la cathode sont supérieures à celles à l'anode. Le point chaud est alors localisé à l'interface membrane/cathode. Cependant, la diminution des sources de chaleur avec les tranches produit des champs de température plus homogènes dans l'épaisseur de l'AME. Rappelons encore que ces résultats sont issus d'une modélisation négligeant l'échauffement probable des gaz et de l'eau dans la plaque bipolaire.

VI.4.2 Fonctionnement avec condensation de l'eau

L'étude des phénomènes de transfert de matière en présence d'eau liquide est fondamentale pour la description du comportement électrique d'une cellule engorgée. Pour une approche isotherme, l'eau se condense prioritairement à l'interface membrane/cathode, sur son lieu de production (où sa pression partielle est la plus élevée). Or, au vu des résultats de la modélisation du transfert thermique (Chapitre IV), l'eau est davantage susceptible de se condenser à l'extérieur de l'AME qu'aux électrodes correspondant aux points chauds du système. De plus, les diffuseurs sont traités au Téflon afin de limiter les risques de condensation dans leur épaisseur. Il serait alors intéressant d'étudier les conditions de saturation dans les canaux d'alimentation, afin de pouvoir décrire le fonctionnement d'une cellule en présence d'eau liquide.

Cependant, la forte dépendance des conditions de saturation à la température nécessite la mise en place d'une modélisation des transferts thermiques dans les plaques bipolaires. En effet, une part non négligeable de la chaleur produite dans le cœur de pile est évacuée par les gaz d'alimentation. Ceux-ci vont donc se réchauffer entre l'entrée et la sortie de la pile. Ainsi, d'une part, la consommation des réactifs et l'évacuation de l'eau se traduisant par une augmentation du titre molaire en vapeur d'eau dans les canaux vont favoriser la condensation de l'eau ; d'autre part, l'échauffement des gaz dans les canaux va se traduire par une augmentation de la pression de vapeur saturante, réduisant alors les risques de saturation. Ainsi, comme dans le diffuseur, ces deux phénomènes sont en concurrence et méritent d'être étudiés avec précision.

Bien que cette modélisation n'ait pu être abordée ici, quelques remarques peuvent aider à comprendre le fonctionnement d'une cellule en présence d'eau liquide. La comparaison des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'eau liquide proposés par Bernardi et Verbrugge [BV92] à ceux utilisés pour la diffusion gazeuse montre clairement que le transport dans la couche liquide est fortement limitant (tableau (VI.1)).

paramètre	unité	valeur	Réf.
$D_{O_2,H_2O_{vap}}$	(m^2/s)	$3\ 10^{-5}$	[BSL02]
$D_{O_2,H_2O_{liq}}$	(m^2/s)	$1.2\ 10^{-10}$	[BV92]

TAB. VI.1 – Valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'eau en phase gazeuse et liquide.

La forte résistance au transfert des gaz réactifs doit alors se traduire par une forte diminution des performances électriques de la pile. L'accès des gaz réactifs étant limité, les

densités de courant produites doivent chuter rapidement à l'appartion d'eau liquide. Cependant, la géométrie des canaux d'alimentation laisse supposer que l'apparition d'eau liquide ne bloque pas complètement l'accès des gaz aux électrodes. Une large quantité d'eau doit se condenser pour réussir à boucher toute une section de canal et empêcher les gaz de circuler. La condensation de la vapeur d'eau se traduit alors par la croissance de gouttes d'eau dans les canaux d'alimentation qui sont évacuées par les débits de gaz [KZL+04].

Ces phénomènes sont importants à analyser et peuvent expliquer l'inflexion de la courbe de polarisation aux fortes densités de courant. Les gouttes d'eau apparaissant dans les canaux limitent fortement le transport des gaz réactifs jusqu'aux électrodes et engendrent alors une forte diminution des densités de courant produites avant d'être évacuées par la circulation des gaz.

VI.5 Conclusion

En conclusion, ce modèle nous a permis de mettre en évidence la forte influence du transport de masse dans les canaux d'alimentation. Les écarts relevés entre les modèles 1D et pseudo-2D soulignent l'importance d'une telle modélisation. La consommation des réactifs et l'évacuation de l'eau dans les canaux d'alimentation sont responsables d'une forte hétérogénéité dans la distribution des densités de courant dans la cellule. Cela signifie que l'on peut distinguer différentes zones de l'AME fonctionnant différemment.

Dans un premier cas, nous avons vu que la circulation des gaz dans la plaque permet l'humidification en interne du gaz le moins chargé en eau. Ce transfert d'eau d'un canal à l'autre assure l'hydratation de la membrane dès les premières tranches. Ainsi, en entrée de plaque bipolaire, on va observer une tendance vers un équilibrage des concentrations en eau entre les compartiments anodique et cathodique. Le reste de la cellule peut alors produire une densité de courant plus importante. Ce transfert d'eau permet notamment aux installations alimentées en hydrogène sec (et/ou oxygène sec) de présenter des performances électriques satisfaisantes.

Le second cas étudié monte les pertes de performances liées aux surtensions de concentrations. La consommation des gaz dans les canaux couplée à l'évacuation de l'eau est responsable d'une chute du titre molaire du gaz réactif. La résistance à la diffusion jusqu'à l'électrode est alors plus importante, se traduisant par l'apparition de surtensions de concentrations dues aux variations de composition du mélange gazeux dans les canaux d'alimentation.

Enfin, quelques travaux à envisager pour le futur sont présentés. Il serait intéressant de pouvoir coupler ces résultats à la modélisation des transferts thermiques dans la tranche présentée dans le chapitre IV pour déterminer la localisation des points chauds dans le plan de la cellule. Ce couplage nécessite la définition d'une géométrie des canaux d'alimentation et de refroidissement pour étudier précisément le transfert de chaleur dans la plaque bipolaire. Cette étape permettrait de déterminer l'apparition de points chauds dans la cellule et de proposer des recommandations pour la conception des plaques bipolaires et pour la gestion de la chaleur. Les gradients thermiques dans la plaque sont également intéressants à déterminer

pour l'étude du transfert diphasique de l'eau.

Une discussion est engagée sur les risques de condensation de la vapeur d'eau dans les canaux d'alimentation et des conséquences de celle-ci sur le fonctionnement d'une cellule. Le comportement électrique d'une pile avec condensation de l'eau mérite qu'on s'y attarde au vu des nombreux résultats expérimentaux signalant la présence d'eau liquide en sortie de pile.

Conclusions et perspectives

Dans ce mémoire, un modèle des transferts couplés dans une cellule de pile à combustible PEMFC en régime permanent est présenté. La modélisation prend en compte le transport de matière dans l'AME, le transfert de charges au niveau des électrodes, la répartition des sources de chaleur dans la cellule et les variations de concentration en gaz réactifs et en vapeur d'eau dans les canaux d'alimentation.

Nous avons pu mettre en évidence la forte influence du transport de l'eau dans la membrane sur les performances électriques du système. Par le biais du flux électro-osmotique, le flux d'eau dans la membrane est principalement dirigé de l'anode vers la cathode aux fortes densités de courant, entraînant un assèchement de la membrane côté anodique si l'hydrogène n'est pas suffisament humidifié. En revanche, aux faibles densités de courant, le flux diffusif assure un équilibre en eau des compartiments anodique et cathodique avec un flux d'eau qui peut être dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement suivant l'hydratation des gaz d'alimentation. La répartition de l'eau dans l'AME peut largement modifier la résistance protonique de la membrane et la distribution des sources de chaleur associées aux mécanismes de sorption/désorption de l'eau dans la membrane.

Une description microscopique des transferts de charges dans la couche active des électrodes a également été introduite. Cette approche permet de s'affranchir de l'utilisation de simples corrélations, bien souvent du type loi de Tafel, pour l'estimation des surtensions d'activation aux électrodes. Ce modèle présente l'avantage de n'utiliser que des paramètres intrinsèques aux électrodes (épaisseur de la couche active, charge en platine et coefficients cinétiques de Butler-Volmer). De plus, nous avons pu vérifier que cette approche présentait bien un comportement « Tafelien », conformément aux observations expérimentales. Les courbes de polarisation simulées présentent également l'allure usuelle des caractéristiques courant-tension relevées expérimentalement, limitées par l'apparition d'eau liquide.

L'étude des transferts thermiques a permis de mettre en évidence un échauffement du cœur de pile pouvant aller jusqu'à quelques degrés pour les fortes densités de courant. Le lien entre les performances électriques de la cellule et l'intensité des sources de chaleur dans l'AME a été fait. Nous avons pu mettre en évidence d'importants gradients thermiques dans l'épaisseur de l'AME ainsi qu'une répartition non uniforme dans la hauteur de la tranche considérée. Les échanges thermiques sont favorisés au niveau de la dent de la plaque bipolaire se traduisant par la création du point froid du système. Cette description a de plus permis de discuter des risques de saturation dans les diffuseurs. Contrairement à ce que laisserait penser une approche isotherme, les risques de condensation de la vapeur d'eau dans les diffuseurs sont plus importants à l'interface des diffuseurs avec les canaux d'alimentation qu'au niveau des électrodes, lieu de production de l'eau mais également point chaud du système.

La forte influence de la conductivité thermique des diffuseurs et le manque de connaissances sur la valeur à leur attribuer nous a orienté vers une mesure expérimentale de ce paramètre. La structure fibreuse de ces feutres de carbone induit une forte anisotropie thermique. Les résultats obtenus sur divers échantillons ont permis de proposer un encadrement de la conductivité thermique effective de ces diffuseurs poreux dans le sens de l'épaisseur. Les valeurs obtenues sont relativement faibles par rapport à celles proposées dans la littérature mais se justifient par la nature fibreuse et la porosité élevée de ces couches de diffusion. Ces mesures mériteraient d'être complétées par une campagne sous atmosphère contrôlée afin de traduire les évolutions de la conductivité effective du milieu en fonction de l'humidité relative présente dans l'enceinte.

Enfin, l'analyse des variations de concentrations dans les canaux d'alimentation permet d'illustrer la répartition non uniforme de la densité de courant sur la surface d'une cellule. La consommation des réactifs et l'évacuation de l'eau produite sont à l'origine de surtensions de concentrations qui peuvent devenir importantes. De plus, nous avons pu mettre en évidence la possibilité d'un fort transfert d'eau d'un canal d'alimentation à l'autre, assurant ainsi l'hydratation de la membrane. Les performances électriques de la cellule évoluent alors avec la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation.

Cette description du transport de matière dans la plaque bipolaire doit maintenant être couplé à une modélisation du transfert de chaleur dans l'ensemble de la plaque. En effet, la chaleur produite est évacuée par la circulation des gaz d'alimentation et de l'eau de refroidissement dans la plaque bipolaire. Il serait alors intéressant de pouvoir évaluer l'échauffement des gaz et de l'eau de refroidissement entre l'entrée et la sortie de la plaque bipolaire, afin de pouvoir décrire les variations de température dans le plan de la cellule. Ce travail, couplé à la description des transferts de chaleur dans l'épaisseur de l'AME, permettrait de proposer une cartographie du champ de température dans toute la cellule.

Enfin, le modèle présenté dans ce travail a vocation à être complété par une déscription du transfert diphasique de l'eau dans la cellule. La connaissance de la distribution du champ de température dans l'ensemble de la cellule est primordiale pour déterminer les conditions de saturation. Le fonctionnement d'une pile avec condensation de la vapeur d'eau en eau liquide mérite d'être modélisé au vu des nombreux résultats expérimentaux signalant la présence d'eau liquide en sortie de pile. Ce facteur est d'autant plus critique que la présence d'eau liquide nuit fortement au transport des gaz et peut se traduire par une forte diminution de performances électriques.

Le modèle ainsi mis en place pourrait permettre l'identification de paramètres clefs à partir des mesures externes à la pile. Pour cela, une étude de sensibilité systématique du comportement externe de la pile à chaque paramètre doit être menée. Les mesures in situ étant relativement complexes à mettre en œuvre, cette technique peut venir en complément des mesures expérimentales pour l'estimation de paramètres et peut également servir au diagnostic interne du cœur de pile à partir de mesures globales effectuées en entrée et en sortie de pile.

Des modèles, tels que celui présenté dans ce travail, doivent apporter une meilleure compréhension des phénomènes de transferts dans une cellule de pile à combustible. L'objectif est alors d'analyser le comportement interne d'une cellule en fonctionnement en complément

des informations globales relevées. Ces observations permettent de proposer quelques recommandations techniques et technologiques pour l'optimisation énergétique du cœur de pile.

VI

Paramètres de modélisation

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos modélisations sont répertoriés dans les tableaux suivants. Les valeurs des paramètres de fonctionnement ne sont pas définies ici car elles elles varient avec le cas de fonctionnement étudié, mais elles sont précisées dans le texte pour chaque cas étudié.

Point de fonctionnement

T	(K)	Température du système
P	(Pa)	Pression du système
i	(A/m^2)	Densité de courant surfacique
HR_a	$(-)$	Humidité relative à l'anode
HR_c	$(-)$	Humidité relative à la cathode
St_a	$(-)$	Coefficient stœchiométrique pour l'alimentation à l'anode
St_c	$(-)$	Coefficient stœchiométrique pour l'alimentation à la cathode

Paramètres géométriques

L_{PB}	(m)	$3\ 10^{-3}$	Epaisseur des plaques bipolaires
L_d	(m)	$230\ 10^{-6}$	Epaisseur des diffuseurs
L_{el}	(m)	$10\ 10^{-6}$	Epaisseur des électrodes
L_m	(m)	$175\ 10^{-6}$	Epaisseur de la membrane
D_h	(m)	$1\ 10^{-3}$	Diamètre hydraulique des canaux d'alimentation et de refroidissement
δ	(m)	$3\ 10^{-6}$	Diamètre de l'agglomérat

d_{pore}	(m)	$1.29\ 10^{-6}$	Diamètre du pore dans l'électrode
γ	$(-)$	100	Facteur de rugosité
S	(m^2)	0.1	Surface de la cellule
ε_d	$(-)$	0.8	Porosité des diffuseurs
ε_m	$(-)$	0.28	Porosité de la membrane
ε_{el}	$(-)$	0.3	Porosité des diffuseurs

Transport de matière

EW	(g/mol)	1.1	Poids équivalent de la membrane (Equivalent Weight)
ρ_{dry}	(g/m^3)	2020	Masse volumique de la membrane sèche
$D^{eff}_{H_2,H_2O}$	(m^2/s)	$1.61\ 10^{-4}$	Coefficient de diffusion effectif de H_2 dans H_2O
$D^{eff}_{O_2,H_2O}$	(m^2/s)	$3.16\ 10^{-5}$	Coefficient de diffusion effectif de O_2 dans H_2O
$D^{eff}_{N_2,H_2O}$	(m^2/s)	$3.31\ 10^{-5}$	Coefficient de diffusion effectif de N_2 dans H_2O
$D^{eff}_{O_2,N_2}$	(m^2/s)	$2.38\ 10^{-5}$	Coefficient de diffusion effectif de O_2 dans N_2
D^{eff}_m	(m^2/s)	$3\ 10^{-10}$	Coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane
ξ_0	$(-)$	2.5/22	Paramètre de transport électro-osmotique

Transfert de charges

α	$(-)$	0.5	Facteur géométrique de la réaction
b^a	(mV)	30	Pente de Tafel à l'anode
b^c	(mV)	120	Pente de Tafel à la cathode
i_0	(A/m^2)	$4\ 10^{-7}$	Densité de courant d'échange à l'anode
i_0	(A/m^2)	$1\ 10^{-2}$	Densité de courant d'échange à la cathode
$\Delta G_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O}$	(kJ/mol)	-228	Variation d'enthalpie libre de Gibbs
$\Delta H_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{liq}}$	(kJ/mol)	-284	Variation d'enthalpie (production d'eau liquide)
$\Delta H_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{vap}}$	(kJ/mol)	-242	Variation d'enthalpie (production d'eau vapeur)
$\Delta S_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{liq}}$	$(J/mol/K)$	-158	Entropie
$\Delta S_{H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O_{vap}}$	$(J/mol/K)$	-14.0	Entropie

Transfert de chaleur

k_{PB}	$(W/m/K)$	120	Conductivité thermique des plaques bipolaires
k_d	$(W/m/K)$	1.60	Conductivité thermique des diffuseurs
k_m	$(W/m/K)$	120	Conductivité thermique de la membrane
h_{eau}	$(W/m^2/K)$	2672	Coefficent d'échange thermique avec le canal de refroidissement
h_{H_2}	$(W/m^2/K)$	824	Coefficent d'échange thermique avec le canal d'alimentation en H_2
h_{Air}	$(W/m^2/K)$	1200	Coefficent d'échange thermique avec le canal d'alimentation en air

VI

Solutions analytiques des équations de Stefan-Maxwell pour 4 composants

Les équations de Stefan-Maxwell utilisées pour décrire la diffusion d'un mélange gazeux dans les couches de diffusion ont également été résolues analytiquement pour un mélange composé de 4 gaz. Ce cas nous intéresse pour la description du transport de matière dans le diffuseur anodique dans le cas d'une alimentation en hydrogène issue du reformage d'hydrocarbures. La production d'hydrogène par vapo-réformage implique bien souvent une production de gaz résiduels. Dans notre cas, nous considèrerons alors la diffusion des gaz suivants : H_2, H_2O_{vap}, N_2 et CO_2.

B.1 Equations

La membrane étant imperméable à l'azote et au dioxyde de carbone, les densités de flux de matière de ces gaz sont alors nulles :

$$N_{N_2} = N_{CO_2} = 0 \tag{B.1}$$

L'écriture des équations de Stefan-Maxwell pour ces quatre composants mène au système d'équations (B.2) à résoudre. Rappelons que le caratère isobare du système permet de

remplacer une des équations par $\sum_j y_j = 1$.

$$\begin{array}{rcl} y_{H_2} + y^a_{H_2O} + y_{CO_2} + y_{N_2} & = & 1 \\ \frac{dy_{H_2}}{dz} & = & \left(\frac{N_{H_2}+N^a_{H_2O}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}}\right) y_{H_2} + \left(\frac{1}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} + \frac{1}{cD^{eff}_{H_2,CO_2}}\right) N_{H_2} y_{CO_2} \\ & + & \left(\frac{1}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} + \frac{1}{cD^{eff}_{H_2,N_2}}\right) N_{H_2} y_{N_2} - \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \\ \frac{dy_{CO_2}}{dz} & = & \left(\frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,CO_2}} + \frac{N^a_{H_2O}}{cD^{eff}_{H_2O,CO_2}}\right) y_{CO_2} \\ \frac{dy_{N_2}}{dz} & = & \left(\frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,N_2}} + \frac{N^a_{H_2O}}{cD^{eff}_{H_2O,N_2}}\right) y_{N_2} \end{array} \tag{B.2}$$

Les conditions aux limites correspondent à la composition des gaz en entrée du diffuseur anodique :

$$\begin{array}{ll} y_{H_2}(z_a = 0) = y^0_{H_2}, & y^a_{H_2O}(z_a = 0) = y^{a0}_{H_2O}, \\ y_{CO_2}(z_a = 0) = y^0_{CO_2}, \text{ et} & y_{N_2}(z_a = 0) = y^0_{N_2}. \end{array} \tag{B.3}$$

B.2 Solutions

On peut alors déterminer les solutions suivantes :

Soient $k_C = \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,CO_2}} + \frac{N_{H_2Oa}}{cD^{eff}_{H_2O,CO_2}}$, $k^a_N = \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,N_2}} + \frac{N_{H_2Oa}}{cD^{eff}_{H_2O,N_2}}$, et $k_H = \frac{N_{H_2}+N_{H_2Oa}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}}$;
Et $\alpha_{HC} = \left[\frac{1}{D^{eff}_{H_2,H_2O}} - \frac{1}{D^{eff}_{H_2,CO_2}}\right]$, et $\alpha_{HN} = \left[\frac{1}{D^{eff}_{H_2,H_2O}} - \frac{1}{D^{eff}_{H_2,N_2}}\right]$.

Alors,

$$y_{CO_2}(z_a) = y_{CO_2e} \exp(k_C z_a), \tag{B.4}$$

$$y_{N_2}(z_a) = y_{N_2e} \exp(k^a_N z_a), \tag{B.5}$$

Et,

– Si $k_C - k_H \neq 0$ et $k^a_N - k_H \neq 0$:

$$\begin{array}{rcl} y_{H_2}(z_a) & = & \left[y_{H_2e} - \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} - y_{CO_2e} \frac{\alpha_{HC} N_{H_2}}{c(k_C - k_H)} - y_{N_2e} \frac{\alpha_{HN} N_{H_2}}{c(k^a_N - k_H)}\right] \exp(k_H z_a) \\ & + & \left[y_{CO_2e} \frac{\alpha_{HC} N_{H_2}}{c(k_C - k_H)}\right] \exp(k_C z_a) + \left[y_{N_2e} \frac{\alpha_{HN} N_{H_2}}{c(k^a_N - k_H)}\right] \exp(k^a_N z_a) + \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} \end{array} \tag{B.6}$$

– Si $k_C - k_H = 0$ et $k^a_N - k_H \neq 0$:

$$\begin{array}{rcl} y_{H_2}(z_a) & = & \left[y_{H_2e} - \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} - y_{N_2e} \frac{\alpha_{HN} N_{H_2}}{c(k^a_N - k_H)}\right] \exp(k_H z_a) \\ & + & \left[y_{N_2e} \frac{\alpha_{HN} N_{H_2}}{c(k^a_N - k_H)}\right] \exp(k^a_N z_a) + \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} \end{array} \tag{B.7}$$

– Si $k_C - k_H \neq 0$ et $k_N^a - k_H = 0$:

$$\begin{aligned} y_{H_2}(z_a) &= \left[y_{H_2 e} - \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} - y_{CO_2 e} \frac{\alpha_{HC} N_{H_2}}{c(k_C - k_H)} \right] \exp(k_H z_a) \\ &+ \left[y_{CO_2 e} \frac{\alpha_{HC} N_{H_2}}{c(k_C - k_H)} \right] \exp(k_C z_a) + \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} \end{aligned} \tag{B.8}$$

– Enfin, si $k_C - k_H = 0$ et $k_N^a - k_H \neq 0$:

$$y_{H_2}(z_a) = \left[y_{H_2 e} - \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} \right] \exp(k_H z_a) + \frac{N_{H_2}}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}} \frac{1}{k_H} \tag{B.9}$$

VI

Récapitulatif des équations discrétisées suivant la méthode des volumes finis

La description numérique du problème de diffusion de la chaleur nécessite une discrétisation des équations mises en jeu afin de lier les variables discrètes entre elles. Cette étape consiste alors à approcher numériquement les opérateurs continus de dérivation $\frac{\partial T}{\partial x}$ et $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ par des opérateurs (arithmétiques) sur les valeurs discrètes $T_{i,j}$.

C.1 Développement de Taylor

Considérons, pour le cas général, une fonction $f(x)$ et un accroissement h.

C.1.1 Développement aval

Si on effectue le développement de Taylor de $f(x+h)$, on obtient l'expression :

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + \frac{h^3}{3}f'''(x) + ... \tag{C.1}$$

soit, en introduisant $o(h^3)$ si on néglige les infiniment petits d'ordre supérieurs ou égaux à 3 :

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + o(h^3) \tag{C.2}$$

– $f'(x)$ ***à l'ordre 1***

Cette expression, tronquée à l'ordre 2, permet d'exprimer la dérivée de f en x à l'ordre 1 :

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + o(h^2) \tag{C.3}$$

soit,

$$\boxed{f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} + o(h)} \tag{C.4}$$

Effectuons maintenant un développement de Taylor de $f(x+2h)$:

$$f(x+2h) = f(x) + 2hf'(x) + \frac{4h^2}{2}f''(x) + \frac{8h^3}{3}f'''(x) + ... \tag{C.5}$$

ce qui s'écrit encore :

$$f(x+2h) = f(x) + 2hf'(x) + 2h^2f''(x) + o(h^3) \tag{C.6}$$

– $f''(x)$ ***à l'ordre 1***

En reprenant les équations (C.2) et (C.6), afin d'éliminer $f'(x)$, il vient :

$$f(x+2h) - 2f(x+h) = -f(x) + h^2f''(x) + o(h^3) \tag{C.7}$$

soit finalement :

$$\boxed{f''(x) = \frac{f(x) - 2f(x+h) + f(x+2h)}{h^2} + o(h)} \tag{C.8}$$

– $f'(x)$ ***à l'ordre 2***

En remplaçant $f''(x)$ par son expression à l'ordre 1 dans l'expression (C.2), il vient :

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + 1/2\,(f(x) - 2f(x+h) + f(x+2h)) + o(h^3) \tag{C.9}$$

Il vient alors :

$$\boxed{f'(x) = \frac{-3f(x) + 4f(x+h) - f(x+2h)}{2h} + o(h^2)} \tag{C.10}$$

Il est possible de déterminer l'expression arithmétique pour la dérivée seconde à l'ordre 2 à l'aide d'un développement de Taylor de $f(x+3h)$. Toutefois, cette expression ne sera pas utilisée par la suite et n'est donc pas présentée pour éviter d'alourdir cette partie.

Forme discrète des développements avals

Si on approche la coordonnée x par le point x_i et que le pas Δx est suffisament petit pour correspondre à l'accroissement h, on a :

$$\begin{array}{rcl} x+h & \text{approché par} & x_i+\Delta x = x_{i+1} \\ x+2h & & x_i+2\Delta x = x_{i+2} \end{array} \tag{C.11}$$

– Ordre 1 :

$$f'(x) = \frac{f(x+h)-f(x)}{h} + o(h) \qquad \frac{\partial f}{\partial x}_i = \frac{f_{i+1}-f_i}{\Delta x} \tag{C.12}$$

$$f''(x) = \frac{f(x)-2f(x+h)+f(x+2h)}{h^2} + o(h) \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}_i = \frac{f_i-2f_{i+1}+f_{i+2}}{\Delta x^2} \tag{C.13}$$

– Ordre 2 :

$$f'(x) = \frac{-3f(x)+4f(x+h)-f(x+2h)}{2h} + o(h^2) \qquad \frac{\partial f}{\partial x}_i = \frac{-3f_i+4f_{i+1}-f_{i+2}}{2\Delta x} \tag{C.14}$$

Ce sont bien des développements avals : on utilise pour ces calculs les valeurs de la fonction au point i et aux points qui lui sont en aval : $i+1$, $i+2$.

C.1.2 Développement amont

Les développements amonts s'obtiennent de la même manière qu'à l'aval avec les développements de Taylor aux points $x-h$ et $x-2h$:

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + o(h^3) \tag{C.15}$$

$$f(x-2h) = f(x) - 2hf'(x) + 2h^2 f''(x) + o(h^3) \tag{C.16}$$

Si on approche la coordonnée x par le point x_i, on peut écrire :

$$\begin{array}{rcl} x-h & \text{approché par} & x_i+\Delta x = x_{i-1} \\ x-2h & & x_i+2\Delta x = x_{i-2} \end{array} \tag{C.17}$$

On obtient alors les expressions suivantes :

– Ordre 1 :

$$f'(x) = \frac{f(x)-f(x-h)}{h} + o(h) \qquad \frac{\partial f}{\partial x}_i = \frac{f_i-f_{i-1}}{\Delta x} \tag{C.18}$$

$$f''(x) = \frac{f(x)-2f(x-h)+f(x-2h)}{h^2} + o(h) \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}_i = \frac{f_i-2f_{i-1}+f_{i-2}}{\Delta x^2} \tag{C.19}$$

– Ordre 2 :

$$f'(x) = \frac{3f(x)-4f(x+h)+f(x+2h)}{2h} + o(h^2) \qquad \frac{\partial f}{\partial x}_i = \frac{3f_i-4f_{i+1}+f_{i+2}}{2\Delta x} \tag{C.20}$$

Dans ce cas, on utilise les valeurs au point i et aux points qui lui sont en amont :$i-1$ et $i-2$.

C.1.3 Développement centré

A partir des expressions des développements de Taylor de la fonction f en $x+h$ et en $x-h$ (C.2) et (C.15), on peut en déduire la forme discrétisée des dérivations première et seconde. La différence de ces deux équations donne la dérivée première centrée d'ordre 2 et la somme mène à la dérivée seconde. On a alors :

– Ordre 2 :

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + o(h^2) \qquad \frac{\partial f}{\partial x}_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} \tag{C.21}$$

$$f''(x) = \frac{f(x-h) - 2f(x) + f(x+h)}{h^2} + o(h^2) \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}_i = \frac{f_{i-1} - 2f_i + f_{i+1}}{\Delta x^2} \tag{C.22}$$

Ces expressions font apparaître la valeur au point i et aux points l'encadrant : en amont $i-1$ et en aval $i+1$.

C.2 Discrétisation de l'équation de la chaleur

L'equation de la chaleur dans le plan avec production de chaleur dans le volume s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = Q_{int} \tag{C.23}$$

Avec Q la source volumique d'énergie thermique.

Les conditions aux limites sont imposées par les échanges convectifs avec les fluide circulant dans la pile (l'eau de refroidissement et les gaz d'alimentation). Le flux échangé par convection est estimé comme suit :

$$-k\frac{\partial T}{\partial n} = hS(T_e - T) \tag{C.24}$$

où n est la normale à la surface,
h est le coefficient d'échange, et T_e la température du fluide considéré.

L'espace est discrétisé à l'aide d'un maillage rectiligne défini par le nombre de noeuds dans la hauteur ($2Nh+1$ ou seulement $Nh+1$ pour la demi-hauteur) et dans l'épaisseur ($2n1+1$ pour la plaque bipolaire, nd pour le diffuseur et nm pour la membrane). Au noeud (i,j) est associée la température $T_{i,j}$.

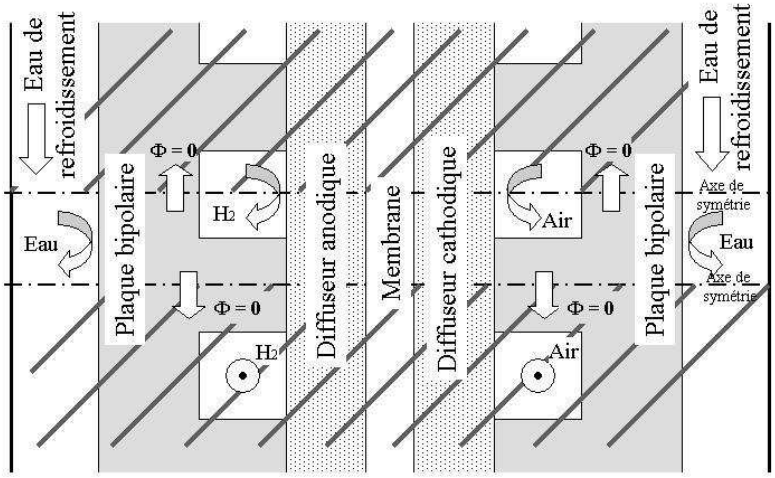


Fig. VI.21 – Discrétisation du domaine étudié

C.2.1 Dans le volume

Pour l'ensemble des points à l'intérieur d'un même domaine, l'équation discrétisée traduisant la diffusion de la chaleur dans le milieu s'obtient directement à partir de l'expression du développement centré d'ordre 1 de la dérivée seconde.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{\Delta x^2} \tag{C.25}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{T_{i,j-1} - 2T_{i,j} + T_{i,j+1}}{\Delta y^2} \tag{C.26}$$

On obtient alors après simplification l'équation suivante :

$$\boxed{\left(-2 - 2\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}\right) T_{i,j} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}(T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) = -\frac{Q_{int}}{k}\Delta x^2} \tag{C.27}$$

Il faut noter qu'il est possible de retrouver cette expression en utilisant les développements amonts et avals au premier ordre pour écrire le bilan énergétique sur les flux entrants dans le volume. En effet, en régime permanent, la somme des flux sortants correspond au flux produit (en cas de source de chaleur).

Si on considère le volume de contrôle entourant le noeud (i, j) comme sur le schéma (VI.22) et que l'on note respectivement φ_N, φ_S, φ_E et φ_W les flux traversant les surfaces nord, sud, est et ouest, la conservation de la chaleur se traduit par :

$$\varphi_N + \varphi_S + \varphi_E + \varphi_W + \varphi_{int} = 0 \tag{C.28}$$

où φ_{int} est la chaleur produite dans le volume.

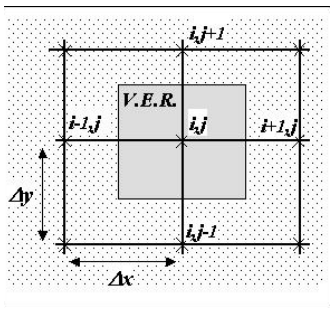


Fig. VI.22 – Représentation du volume de contrôle dans le volume

C.2.2 A l'interface de deux milieux

Retrouvons l'expression (C.27) à partir de considérations précédentes, dans le cas plus général d'une interface entre deux milieux indicés 1 et 2. Le schéma (VI.23) montre le cas étudié.

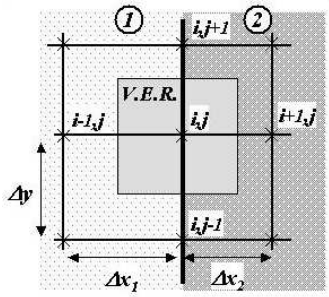


Fig. VI.23 – Représentation du volume de contrôle à une interface entre deux milieux

Les deux milieux présentent une conductivité thermique différente (k_1 pour le milieu 1 et k_2 pour le milieu 2). De plus, on distinguera les pas d'espace suivant x des deux milieux Δx_1 et Δx_2 pour une discrétisation indépendante dans l'épaisseur des deux milieux. Le pas d'espace dans la hauteur Δy est en revanche constant dans tous les milieux pour des raisons de concordance des points aux interfaces. Enfin, nous considèrerons également une source de chaleur surfacique $Q_{a,c}$ répartie à l'interface entre les deux milieux. Cette source correspond dans notre cas aux sources de chaleur surfaciques associées aux électrodes (aux interfaces membrane/diffuseur).

A l'aide des expressions discrétisées de la dérivée première à l'ordre 1, on peut écrire les flux comme suit :

$$\begin{aligned} \varphi_{int} &= Q_{a,c}\Delta y \\ \varphi_N &= \left(k_1\frac{\Delta x_1}{2} + k_2\frac{\Delta x_2}{2}\right)\frac{T_{i,j+1}-T_{i,j}}{\Delta y} \\ \varphi_S &= \left(k_1\frac{\Delta x_1}{2} + k_2\frac{\Delta x_2}{2}\right)\frac{T_{i,j-1}-T_{i,j}}{\Delta y} \\ \varphi_E &= k_2\Delta y\frac{T_{i+1,j}-T_{i,j}}{\Delta x_2} \\ \varphi_W &= k_1\Delta y\frac{T_{i-1,j}-T_{i,j}}{\Delta x_1} \end{aligned} \qquad \text{(C.29)}$$

L'égalité (C.28) mène alors à l'expression suivante :

$$\begin{array}{rcl} \left(-2-2\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}-2\frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2}-2\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2}\right)T_{i,j}+2T_{i-1,j} & & \\ +2\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}T_{i+1,j}+\left(\frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2}+\frac{k_2}{k_1}\frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2}\right)(T_{i,j-1}+T_{i,j+1}) & = & -2\frac{Q_{a,c}}{k_1}\Delta x_1 \end{array} \quad \text{(C.30)}$$

On peut vérifier que l'expression précédente (C.27) se déduit de ce cas si les deux milieux sont identiques : $k_1 = k_2$ et $\Delta x_1 = \Delta x_2$. Attention toutefois aux sources de chaleur Q_{int} et $Q_{a,c}$ qui ne représentent pas les mêmes quantités : la première correspond à une source volumique répartie dans l'épaisseur du milieu et la seconde à une source surfacique répartie à l'interface.

C.2.3 Conditions aux limites

Les conditions aux limites mises en jeu sont d'un seul type : échange convectif avec un fluide à une température fixée T_e. Au nord et au sud du volume considéré, l'hypothèse adiabatique est parfois utilisée. Celle-ci découle des expressions obtenues avec échange convectif en prenant un coefficient d'échange convectif nul.

Afin de respecter le nombre de points dont dépend chaque expression, nous avons choisi d'utiliser les développements à l'ordre 2 pour la direction normale à la condition limite. Ainsi, par exemple, pour un échange convectif sur la face ouest, la température au point (i, j) dépend de celles aux points $(i+1, j)$, $(i+2, j)$, $(i, j-1)$ et $(i, j+1)$.

Echange à l'est/ouest

Les expressions amonts et avals déduites précédemment des développements de Taylor sont équivalentes, seul le signe de la dérivée première à l'ordre 2 change. Avec l'orientation des flux dans le volume de contrôle, les signes négatifs s'annulent et les expressions pour un échange convectif à l'est et à l'ouest sont identiques.

Pour l'est (figure (VI.24)), on a les flux suivants :

$$\begin{array}{rcl} \varphi_{int} & = & Q_{int}\Delta y\frac{\Delta x}{2} \\ \varphi_N & = & k\frac{T_{i,j+1}-T_{i,j}}{\Delta y}\frac{\Delta x}{2} \\ \varphi_S & = & k\frac{T_{i,j-1}-T_{i,j}}{\Delta y}\frac{\Delta x}{2} \\ \varphi_E & = & h(T_e - T_{i,j})\Delta y \\ \varphi_W & = & k\Delta y\frac{3T_{i,j}-4T_{i-1,j}+T_{i-2,j}}{2\Delta x} \end{array} \quad \text{(C.31)}$$

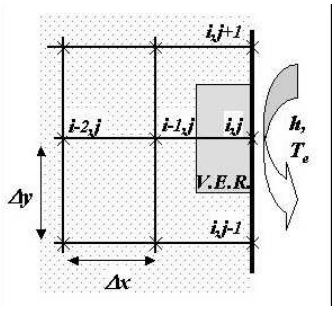


Fig. VI.24 – Représentation du volume de contrôle pour un échange convectif à l'est.

La conservation de la chaleur impose alors (pour l'est et l'ouest) :

$$\left(-2\frac{h}{k}\Delta x - 2\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2} + 3\right) T_{i,j} + 4T_{i\pm+1,j} - T_{i\pm+2,j} + \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}(T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) = -2\frac{h}{k}\Delta x T_e - \frac{Q_{int}}{2k}\Delta x^2 \tag{C.32}$$

Echange au nord/sud

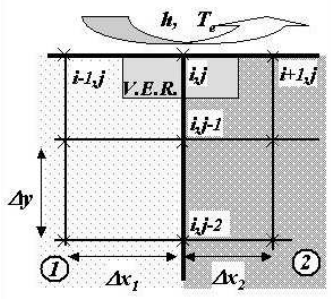


Fig. VI.25 – Représentation du volume de contrôle pour un échange convectif au nord au niveau de l'interface entre deux solides.

Les expressions des flux sont les suivantes pour un échange au nord VI.25 :

$$\begin{aligned} \varphi_N &= h(T_e - T_{i,j})\tfrac{\Delta x_1 + \Delta x_1}{2} \\ \varphi_S &= \left(\tfrac{k_1\Delta x_1}{2} + \tfrac{k_2\Delta x_2}{2}\right)\tfrac{3T_{i,j} - 4T_{i,j-1} + T_{i,j-2}}{2\Delta y} \\ \varphi_E &= k_2\Delta y\tfrac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{2\Delta x_2} \\ \varphi_W &= k_1\Delta y\tfrac{T_{i-1,j} - T_{i,j}}{2\Delta x_1} \end{aligned} \tag{C.33}$$

On a alors l'équation :

$$\begin{aligned} \left(-\tfrac{h}{k_1}\tfrac{\Delta x_1^2 + \Delta x_1\Delta x_2}{\Delta y} - 2 - 2\tfrac{k_2}{k_1}\tfrac{\Delta x_1}{\Delta x_2} - 3\tfrac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} - 3\tfrac{k_2}{k_1}\tfrac{\Delta x_1\Delta x_2}{\Delta y^2}\right) T_{i,j} &+ 2T_{i-1,j} \\ +2\tfrac{k_2}{k_1}\tfrac{\Delta x_1}{\Delta x_2}T_{i+1,j} + \left(\tfrac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} + 4\tfrac{k_2}{k_1}\tfrac{\Delta x_1\Delta x_2}{\Delta y^2}\right) T_{i,j\pm1} + \tfrac{k_2}{k_1}\tfrac{\Delta x_1\Delta x_2}{\Delta y^2}T_{i,j\pm2} &= -\tfrac{h}{k_1}\tfrac{\Delta x_1^2 + \Delta x_1\Delta x_2}{\Delta y}T_e \end{aligned} \tag{C.34}$$

Coins extérieurs

De même qu'auparavant, pour toute configuration des coins (extérieurs), on retrouve les mêmes expressions. Prenons pour exemple un coin orienté Nord/Est.

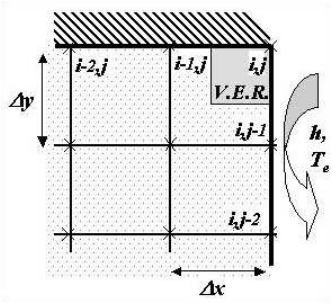


Fig. VI.26 – Représentation du volume de contrôle pour un coin orienté nord-est.

Les flux sont :

$$\begin{array}{rcl} \varphi_N & = & 0 \\ \varphi_S & = & k\frac{3T_{i,j}-4T_{i,j-1}+T_{i,j-2}}{2\Delta y}\frac{\Delta x}{2} \\ \varphi_E & = & k\frac{3T_{i,j}-4T_{i+1,j}+T_{i+2,j}}{2\Delta x}\frac{\Delta y}{2} \\ \varphi_W & = & h(T_e-T_{i,j})\frac{\Delta y}{2} \end{array} \tag{C.35}$$

Et l'équation peut s'écrire :

$$\left(-2\frac{h}{k}\Delta x-3\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}-3\right)T_{i,j}+4T_{i\pm+1,j}-T_{i\pm+2,j}+4\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}T_{i,j\pm1}+\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}T_{i,j\pm2}=-2\frac{h}{k}\Delta xT_e \tag{C.36}$$

C.2.4 Coins intérieurs

La géométrie étudiée présente des coins intérieurs, comme illustré sur les figures (VI.27) et (VI.28). Le même type de raisonnement sur la conservation de la chaleur dans le volume étudié mène aux expressions suivantes.

Coin intérieur : Cas 1

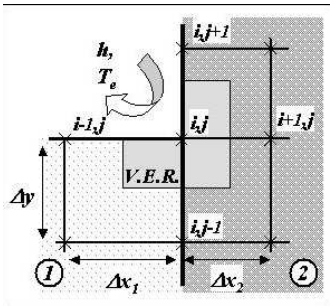


Fig. VI.27 – Représentation du volume de contrôle pour un coin intérieur, Cas 1.

Les flux sont :

$$\begin{array}{rcl} \varphi_N & = & k_2 \frac{T_{i,j+1}-T_{i,j}}{\Delta y} \frac{\Delta x_2}{2} + h(T_e - T_{i,j}) \frac{\Delta x_1}{2} \\ \varphi_S & = & \left(\frac{k_1 \Delta x_1}{2} + \frac{k_2 \Delta x_2}{2} \right) \frac{T_{i,j-1}-T_{i,j}}{\Delta y} \\ \varphi_E & = & k_2 \frac{T_{i+1,j}-T_{i,j}}{\Delta x_2} \Delta y \\ \varphi_W & = & k_1 \frac{T_{i-1,j}-T_{i,j}}{\Delta x_1} \frac{\Delta y}{2} + h(T_e - T_{i,j}) \frac{\Delta y}{2} \end{array} \tag{C.37}$$

Et l'équation peut s'écrire :

$$\begin{array}{rcl} \left(-\frac{h}{k_1} \frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_1 \Delta y}{\Delta y} - 1 - 2\frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} - \frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} - 2\frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2} \right) T_{i,j} & + & T_{i-1,j} \\ +2\frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} T_{i+1,j} + \left(\frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} + \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2} \right) T_{i,j-1} + \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2} T_{i,j+1} & = & -\frac{h}{k_1} \frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_1 \Delta y}{\Delta y} T_e \end{array} \tag{C.38}$$

Coin intérieur : Cas 2

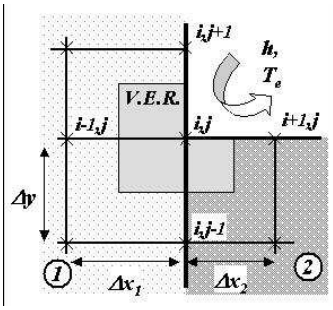


Fig. VI.28 – Représentation du volume de contrôle pour un coin intérieur, Cas 2.

Les flux sont :

$$\begin{array}{rcl} \varphi_N & = & k_1 \frac{T_{i,j+1}-T_{i,j}}{\Delta y} \frac{\Delta x_1}{2} + h(T_e - T_{i,j}) \frac{\Delta x_2}{2} \\ \varphi_S & = & \left(\frac{k_1 \Delta x_1}{2} + \frac{k_2 \Delta x_2}{2} \right) \frac{T_{i,j-1}-T_{i,j}}{\Delta y} \\ \varphi_E & = & k_2 \frac{T_{i+1,j}-T_{i,j}}{\Delta x_2} \frac{\Delta y}{2} + h(T_e - T_{i,j}) \frac{\Delta y}{2} \\ \varphi_W & = & k_1 \frac{T_{i-1,j}-T_{i,j}}{\Delta x_1} \Delta y \end{array} \tag{C.39}$$

Et l'équation peut s'écrire :

$$\begin{array}{rcl} \left(-\frac{h}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2 + \Delta x_1 \Delta y}{\Delta y} - 2 - \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} - 2\frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} - \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2} \right) T_{i,j} & + & 2T_{i-1,j} \\ + \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} T_{i+1,j} + \left(\frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} + \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2}{\Delta y^2} \right) T_{i,j-1} + \frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} T_{i,j+1} & = & -\frac{h}{k_1} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2 + \Delta x_1 \Delta y}{\Delta y} T_e \end{array} \tag{C.40}$$

Bibliographie

[ABD01] O. Antoine, Y. Bultel, and R. Durand. Oxygen reduction reaction kinetcis and mechanism on platinum nanoparticles inside nafion. *Journal of electrochemical chemistry*, 499 :85–94, 2001.

[ABOD00] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil, and R. Durand. Catalyst gradient for cathode active layer of prton exchange membrane fuel cell. *Electrochemica Acta*, 45 :4493–4500, 2000.

[AdP02] P. Atkins and J. de Paula. *Physical chemistry, seventh ed.* Oxford University Press, 2002.

[AMP+96] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, and A. Rodrigues. A model predicting transient repsonses of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 61 :183–188, 1996.

[Bar72] J.P. Bardon. Introduction à l'étude des résistances thermiques de contact. *Revue Générale de Thermique*, 125, 1972.

[BBH99] P. D. Beattie, V. I. Basura, and S. Holdcroft. Temperature and pressure dependance of o_2 reduction at $pt/nafion$ 117 and pt/bam 407 interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 468 :180–192, 1999.

[BBO04] M. Bautista, Y. Bultel, and P. Ozil. Polymer elecrolyte membrane fuel cell modelling - d.c. and a.c. solutions. *TransIChemE*, 82(A7) :907–917, 2004.

[BD94] J. C. Batsale and A. Degiovanni. Mesure de résistance thermique de plaques minces à l'aide d'une mini-plaque chaude. *Revue Générale de Thermique*, 1994.

[BD03a] T. Berning and N. Djilali. A 3d, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a pem fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 150 :A1589–A1598, 2003.

[BD03b] T. Berning and N. Djilali. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a pem fuel cell - a parametric study. *Journal of Power Sources*, 124 :440–452, 2003.

[BDL05] M. Boillot, S. Didierjean, and F. Lapicque. Residence time distributions of gases in lab-scale polymer electrolyte membrane fuel cells (pemfc). *Chemical Engineering Science*, 60 :1187–1192, 2005.

[Bea04] S. B. Beale. Calculation procedure for mass transfer in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 128 :185–192, 2004.

[BGA+02] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, and R. Durand. *J. Electroanal. Chem.*, 527 :143–155, 2002.

[BGV+98] C. Boyer, S. Gamburzev, O Vlev, S. Srinivasan, and A.J. Appleby. *Electrochemica Acta*, 43(24) :3703–3709, 1998.

[Biy05] A. Biyikoglu. Review of proton exchange membrane fuel cell models. *International journal of hydrogen energy*, 30 :1181–1212, 2005.

[BLD02] T. Berning, D. M. Lu, and N. Djilali. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 106 :284–294, 2002.

[BP] S. Bories and M. Prat. Transfert de chaleur dans les milieux poreux. Technical Report B 8 250, Tecniques de l'ingénieur, traité de Génie énergétique.

[BS97] F. N. Büchi and S. Srinivasan. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. *J. Electrochem. Soc.*, 144(8) :2767–2772, 1997.

[BSL02] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport phenomena, second ed.* Wiley, 2002.

[BV91] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE Journal*, 37(8) :1151–1163, 1991.

[BV92] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 139(9), 1992.

[CC92] E. H. Cwirko and R. G. Carbonell. Interpretation of transport coefficients in nafion using a parallel pore model. *Jouranl of membrane science*, 67 :227–247, 1992.

[CD03] P. Choi and R. Datta. Sorption in proton-exchange membranes - an explanation of schroeder's paradox. *Journal of Electrochemical Society*, 150(12) :E601–E607, 2003.

[Cor03] Anne-Sophie Corbeau. *Les piles à combustibles.* http ://www.annso.freesurf.fr/liens.html, Décembre 2003.

[Cos01] P. Costamagna. Transport phenomena in polymertic membrane fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 56 :323–332, 2001.

[CPCB+04] D. Candusso, J.P. Poirot-Crouvezier, B. Bador, E. Rullière, R. Soulier, and J.Y. Voyant. Determination of current density distribution in proton exchange membrane fuel cells. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 25 :67–74, 2004.

[CPK+00] K.-H. Choi, D.-H. Peck, C. S. Kim, D.-R. Shin, and T.H. Lee. Water transport in polymer membranes for pemfc. *Journal of Power Sources*, 86 :197–201, 2000.

[CS01] P. Costamagna and S. Srinivasan. Quantum jumps in the pemfc science and technology from the 1960s to the year 2000 - part ii. engineering, technology, development and application aspects. *Journal of Poxer Sources*, 102 :253–269, 2001.

[CT02] B. E. Conway and B. V. Tilak. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of h_2, and the role of chemisorbed h. *Electrochimica Acta*, 47 :3571–3594, 2002.

[DA95] P. Scneider D. Armost. *Chem. Eng. J.*, 57 :91–99, 1995.

[DB97] F. Danes and J.-P. Bardon. Conductivité thermique des feutres de carbone, isolants à forte anisotropie : modèle de conduction par la phase solide. *Revue Générale de Thermique*, 36 :302–311, 1997.

[DL02] N. Djilali and D. Lu. Influence of heat transfert on gas and water transport in fuel cells. *International Journal of Thermal Sciences*, 41 :29–40, 2002.

[DLL+03] S. Didierjean, O. Lottin, F. Lapicque, J. Ramousse, M. Boillot, and D. Maillet. La pile à combustible : un élément de diversification énergétique. forces et faiblesses de la pile à membrane échangeuse de protons. *Bulletin de la société française de physique*, 141 :6–9, 2003.

[DM01] A. Degiovanni and C. Moyne. *Transmission de la chaleur : conduction.* Polycopié ENSEM 2ř année, 2001.

[DMD98] L. Dumont, C. Moyne, and A. Degiovanni. Thermal contact resistance : experiment vs theory. *Int. J. Thermophysics*, 19(6) :1681–1690, 1998.

[DSZ01] S. Dutta, S. Shimpalee, and J. W. Van Zee. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a pem fuel cell. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 44 :2029–2042, 2001.

[EAP97] S. Escribano, P. Aldebert, and M. Pineri. Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes : electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry. *Electrochemica Acta*, 43(14-15) :2195–2202, 1997.

[EKKV98] M. Eikerling, Y. I. Kharkats, A ; A. Kornyshev, and Y. M. Volfkovich. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes. *J. Electrochem Soc.*, 145(8) :2684–2699, 1998.

[FH00] P. Futerko and I.-M. Hsing. Two-dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 45 :1741–1751, 2000.

[FN92] T. F. Fuller and J. Newman. Experimental determination of the transport number of water in nafion 117 membrane. *J. Electrochem. Soc.*, 139(5) :1332–1336, 1992.

[FN93] T. F. Fuller and J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140 :1218–1225, 1993.

[GADO94] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, and P. Ozil. *J. Apllied Electrochem.*, 24(9) :863–869, 1994.

[GBT+01] X. Gong, A. Bandis, A. Tao, G. Meresi, Y. Wang, A. A. Jones, and W.-Y. Wen. Self-diffusion of water, ethanol abd decafluropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient nmr. *Polymer*, 42 :6485–6492, 2001.

[GCG+98] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburzev, O.A. Velev, and S. Srinivasan. *Electrochemica Acta*, 43(24) :3767–3772, 1998.

[GH82] T. D. Gierke and W. Y. Hsu. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. *Am. Chem.*, page 283, 1982.

[GHCCSF05] R. G. Gonzalez-Huerta, J. A. Chavez-Carvayar, and O. Solorza-Feria. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2005. In Press.

[Gir] H. Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presses polytechniques et universitaires romandes.

[GJL+04] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *journal of Membrane Science*, 234 :75–81, 2004.

[GLK98] V. Gurau, H. Liu, and S. Kakaç. Two-dimensionnal model for proton exchange membrane fuel cells. *AIChE journal*, 44(11), 1998.

[Hic03] M. A. Hickner. *Transport and structure in fuel cell proton exchange membranes.* PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute, 2003.

[HMT94] J. T. Hunatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka. Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. *Electrochem. Soc.*, 141(6) :1493–1498, 1994.

[Inc01] Toray Industries Inc. Toray carbon paper. *Toray Industries Inc., Advanced Composites Departement*, 2001.

[Iss03] F. Issacci. Thermal management and transport phenomena in fuel cell systems - pratical issues. In *The 6th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference*, Mars 2003.

[JC01] R. Jiang and D. Chu. Stack design and performance of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 93 :25–31, 2001.

[JLPK04] H.-M. Jung, W.-Y. Lee, J.-S. Park, and C.-S. Kim. Numerical analysis of a polymer electrolyte fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 :945–954, 2004.

[JLS02] F. Jaouen, G. Lindbergh, and G. Sundholm. Investigation of mas-transport limitations in the solid polymer fuel cell cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 149(4) :A437–A447, 2002.

[JMW05] H. Ju, H. Meng, and C.-Y. Wang. A single-phase, non isothermal model for pem fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 :1303–1315, 2005.

[KC80] W. M. Kays and M. E. Crawford. *Convection heat and mass transfer*. McGraw-Hill, 1980.

[Ker01] J.A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185 :3–27, 2001.

[KLSC95] J. Kim, S.-M. Lee, S. Srinivasan, and C.E. Chamberlin. *J. Electrochem. Soc.*, 152(8) :2670–2674, 1995.

[Kot02] S. Koter. Transport of simple electrolyte solutions through ion exchange-membranes - the capillary model. 206 :201–215, 2002.

[KPK99] S. Koter, P. Piotrowski, and J. Kerres. Comparative investigation of ion-exchange membranes. *Journal of membrane science*, 153 :83–90, 1999.

[KPK+01] J.-D. Kim, Y.-I. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, and M. Kunimatsu. Characterization of co tolerance of pemfc by ac impedance spectroscopy. *Solis State Ionics*, 140 :313–325, 2001.

[KR03] S. Kjelstrup and A. Rosjorde. In *16th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*. ECOS 2003, 30 Juin - 2 Juillet 2003.

[KZL+04] D. Kramer, J. Zhang, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, and G.G. Sherer. Two-phase flow and electrochemical characteristics of polymer electrolyte fuel cells investigated by neutron imaging. In *9th fuel cell grove conference*, 6-7 octobre 2004.

[Lap] F. Lapicque. *Ingénierie de l'électro-synthèse, Interface électrode/solution, Thermodynamique et cinétique électrochimique*. Polycopié ENSIC 3ř année.

[LD] Larminie and A. Dicks. *Fuel cell systems explained*. Wiley.

[LD05] A. Le-Douaron. Transport, économie et thermique. In *Enjeux et perspectives de la recherche en thermique pour la science, l'industrie et l'environnement*. Société Françaisede Thermique, Janvier 2005.

[Lem04] T. Lemaire. *Couplages électro-chimico-hydro-mécaniques dans les milieux argileux*. PhD thesis, LEMTA - INPL, 2004.

[LJ05] N. P. Lebedeva and G. J. M. Janssen. On the preparation and stability of bimetallic ptmo/c anodes for proton-exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2005. In Press.

[LL98] J. H. Lee and T. R. Lalk. Modelling fuel cell stack systems. *Journal of Power Sources*, 73 :229–241, 1998.

[LRR01] W. Liu, K. Ruth, and G. Rusch. Membrane durability in pem fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 4 :227–231, 2001.

[LWL+05] X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao, H. Na, and C. Zhao. Electrochemical properties of sulfonated peek used for ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 254 :147–155, 2005.

[Max92] J. C. Maxwell. *A treatise on electricity and magnetism*. Claredon press, 1892.

[MDSdS00] C. Moyne, S. Didierjean, H. P. Amaral Souto, and O. T. da Silveira. Thermal dispersion in porous media : one-equation model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43 :3853–3867, 2000.

[ME04] F. Meier and G. Eigenberger. Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes foe pemfc-fuel cells. *Electrochimica Acta*, 49 :1731–1742, 2004.

[MGP96] R. Mosdale, G. Gebel, and M. Pineri. Water profile determination in a running proton exchange membrane fuel cell using a small-angle neutron scattering. *Journal of membrane science*, 118 :269–277, 1996.

[Mid02] E. Middelman. Improved pem fuel cell electrodes by controlled self-assembly. *Fuel Cells Bulletin*, pages 9–12, 2002.

[MKV+03] E. Middelman, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, and E. de Waal. Bipolar plates for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118 :44–46, 2003.

[MM02] J. P. Meyer and H. L. Maynard. Design considerations for miniaturized pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109 :76–88, 2002.

[Mos] R. Mosdale. Transport électrique routier - véhicules électriques à piles à combustibles. Technical Report D 5 570, Techniques de l'ingénieur, traité de Génie électrique.

[MRP01] G. Maggio, V. Recupero, and L. Pino. Modeling polymer elctrolyte fuel cells : an innovative approach. *Journal of Power Sources*, 101 :275–286, 2001.

[MS94] R. Mosdale and S. Srinivasan. Analysis of performance and of water and thermal management in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemica Acta*, 40(4) :413–421, 1994.

[NBD04] P. T. Nguyen, T. Berning, and N. Djilali. Computational model of a pem fuel cell with serpentine gas flow channels. *Journal of Power Sources*, 130 :149–157, 2004.

[Neu99] W. Neubrand. *Modelbilung und Simulation von Elektromembranverfahren*. PhD thesis, 1999.

[NN01] D. Natarajan and T. V. Nguyen. A two-dimensionnal, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventionnal gas distributors. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(12) :A1324–A1335, 2001.

[NW93] T. V. Nguyen and R. E. White. A water and thermal management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(8) :2178–2186, 1993.

[OXG+98] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, and T. Arimura. Ion and water transport characteristics of nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica. Acta*, 43(24) :3741–3747, 1998.

[OXM98] T. Okada, G. Xie, and M. Meeg. Simulation of water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Acta*, 43(14-15), 1998.

[OXT96] T. Okada, G. Xie, and Y. Tanabe. Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 41 :49–65, 1996.

[Pat80] S. V. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere, 1980.

[PMBR98] D. Picot, R. Metkemeijer, J. J. Bezian, and L. Rouveyre. Impact of water symmetry factor on humidification and cooling strategies for pem fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 75 :251–260, 1998.

[PSAM92] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Aplleby, and C.R. Martin. *J. Electrochem. Soc.*, 139(9) :2530–2537, 1992.

[PXT05] P. R. Parthapati, X. Xue, and J. Tang. A new dynamic model for predicting transient phenomena in a pem fuel cell system. *Renewable Energy*, 30 :1–22, 2005.

[RDD+05] J. Ramousse, J. Deseure, S. Didierjean, O. Lottin, and D. Maillet. Modelling of heat, mass and charge transfers in a pemfc single cell. *Journal of Power Sources*, 145 :416–427, 2005.

[RJD+01] A. L. Rollet, M. Jardat, J.-F. Dufrêche, P. Turq, and D. Canet. Mutliscale dynamics in ionic media. *Journal of molecular liquids*, 92 :53–65, 2001.

[RL01] A. Rowe and X. Li. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 102 (Nř12) :82–96, 2001.

[RML+02] C. Roux, D. Marsacq, J. Y. Laurent, C. Nayose, D. Bloch, and J. Arroyo. Application of electrochemical and microelectronic processes to mems fuel cell coception. In *France-Deutschland Fuel Cell Conference*, Octobre 2002.

[Roc87] A. L. Rockwood. Analysis of free energy and entropy changes for half-cell reactions. *Physical Review A*, 36 (Nř3) :1525–1526, 1987.

[Ros03] S. Rosini. *Capteur potentiométrique tout solide pour le dosage de l'hydrogène dans l'air*. PhD thesis, LEPMI - INPG, 2003.

[RRS02] P. J. Reucroft, D. Rivin, and N. S. Scneider. Thermodynamics of nafion - vapor interactions. i. water vapor. *Polymer*, 43 :5157–5161, 2002.

[SCF+03] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M. W. Fowler, P. L. Douglas, E. Entchev, and M. A. Douglas. Performance comparison of fick's, dusty-gas and stefan-maxwell models to predict the consommation overpotential of a sofc anode. *Journal of Power Sources*, 122 :9–18, 2003.

[SCRW02] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, and F.C. Walsh. Ionic conductivity of an extruded nafion 1100 ew series of membranes. *Journal of the electrochemical Society*, 149(12) :431–452, 2002.

[SENvS03] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, and M.R. von Spakovsky. Single domain pemfc model based on agglomerate catalyst geometry. *Journal of Power Sources*, 115 :81–89, 2003.

[SENvS04] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, and M.R. von Spakovsky. A two-dimensionnal computationnal model of a pemfc with liquid water transport. *Journal of Power Sources*, 128 :173–184, 2004.

[SH67] S. Srinivasan and H.D. Hurwirtz. *Electrchemica Acta*, 12 :495–512, 1967.

[SLD99] D. Singh, D.M. Lu, and N. Djilali. A two-dimensionnal analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Eng. Sci.*, 37 :431–452, 1999.

[SNCH+] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir. Piles à combustible. Technical Report D 3 340, Techniques de l'ingénieur, traité de Génie électrique.

[Sou93] H. P. Amaral Souto. *Diffusion-dispersion en milieu poreux : étude numérique du tenseur de dispersion pour quelques arrangements périodiques bidimensionnels ordonnés et désordonnés.* PhD thesis, LEMTA - INPL, 1993.

[SP04] S.M. Senn and D. Poulikakos. Laminar mixing heat transfer and pressure drop in tree-like microchannel nets and their application for thermal management in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 130 :178–191, 2004.

[SWG93] T.E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(12) :3513–3526, 1993.

[SZG91] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138(8) :2334–2342, 1991.

[Taf05] J. Tafel. Uber die polarisation bei kathodischer wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftlehre*, 50 :641–712, 1905.

[Tam05] B. Tamain. Quelles solutions pour une politique énergétique respectueuse de l'environnement ? In *Enjeux et perspectives de la recherche en thermique pour la science, l'industrie et l'environnement.* Société Française de Thermique, Janvier 2005.

[TMTR00] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang, and D. Ravindra. Modeling of conductive transport in proton exchange membranes for fuel cells. *Journal of electrochemical Society*, 147(9) :3242–3250, 2000.

[TPH03] K. Tüber, D. Pocza, and C. Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124 :403–414, 2003.

[VH90] M. W. Verbrugge and R. F. Hill. Transport phenomena in perfluorosulfonic acid membrane during the passage of current. *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1990.

[Vil95] J. Villermaux. *Génie de la réaction chimique*. Laoisier, 1995.

[VK04] P. J. S. Vie and S. Kjelstrup. Thermal conductivities from température profiles in the polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemica Acta*, 49 :1069–1077, 2004.

[Vou02] W. Vouets. Zeichnen sich neue megatrends bei der erzeugung ab ? In *Nouvelles tendances de la production d'énergie*. Symposium VSE/AES, Février 2002.

[WBS+98] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, and G. Eigenberger. Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation. *Internationnal Journal of Hydrogen Energy*, 23(3) :213–218, 1998.

[WC96] C. Y. Wang and P. Cheng. A multiphase mixture model for multiphase multicomponent transport in capillary porous media - i. model development. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39(17) :3607–3618, 1996.

[WHZL03] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, and H. Liu. A parametric study of pem fuel cell performances. *Internationnal Journal of Hydrogen Energy*, 28 :1263–1272, 2003.

[WKF04] N. V. Williams, H. R. Kunz, and J. M. Fenton. Operation of nafion-based pem fuel cells with no external humidification : influence of operating conditions and gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 135 :122–134, 2004.

[WN03] A. Z. Weber and J. Newmann. Transport in polymer electrolyte membranes. part 1 - physical model. *Journal of Electrochemical Society*, 150(7) :A1008–A1015, 2003.

[XKM02] L. Xiong, A. M. Kannan, and A. Manthiram. Pt-m (m=fe, co, ni, cu) electrocatalysts synthetized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry communications*, 4 :898–903, 2002.

[XO96] G. Xie and T. Okada. Pumping effects in water movement accompanying cation transport across nafion 117 membranes. *Electrochem. Acta*, 41(9) :1569–1571, 1996.

[YCW+04] W.-M. Yan, F. Chen, H.-Y. Wu, C.-Y. Soong, and H.-S. Chu. Analysis of thermal and water management with temperature-dependant diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 129 :127–137, 2004.

[YL02] L. You and H. Liu. A two-phase flow and transport model for the cathode of pem fuel cells. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 45 :2277–2287, 2002.

[YRS01] J. Yuan, M. Rokni, and B. Sunden. Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel cell ducts with different cross-sections. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 44 :4047–4058, 2001.

[YY85] R. S. Yeo and H. L. Yeager. Structural and transport properties of perfluoronated ion-exchange membranes. In *Modern apects of electrochemistry, B. E. Conway, R. E. White and J. O. M. Bockris*. Plenum Press, 1985.

[ZDVG95] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochemica Acta*, 40(3) :297–302, 1995.

[ZNSG91] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Silerud, and S. Gottesfeld. Determination of water diffusion coefficient in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.*, 95, 1991.

[ZOL+04] Y. Zhang, M. Ouyang, Q. Lu, J. Luo, and X. Li. A model predicting performance of proton exchange membrane fuel cell stack thermal systems. *Applied Thermal Engineering*, 24 :501–5136, 2004.

[ZS02] X. Zhang and Z. Shen. Carbon fiber paper for fuel cell electrode. *Fuel*, 81 :2199–2201, 2002.

Résumé : La compréhension et la description des phénomènes couplés de transport de masse, de charge et de chaleur dans le cœur de pile sont primordiales pour l'analyse du comportement électrique du système.
Le modèle présenté ici a pour objectif de décrire les performances électriques d'une pile PEMFC en fonction des conditions fluidiques et thermiques de fonctionnement.
L'hydratation de la membrane et la répartition de l'eau dans la cellule sont estimées à l'aide de simulations couplées du transport de matière dans l'épaisseur de la cellule et dans les canaux d'alimentation internes aux plaques bipolaires. Un modèle microscopique de type Gas Diffusion Electrode a été mis en place pour décrire les phénomènes de transfert de charges aux électrodes. Complétée par l'étude du transfert de chaleur dans le cœur de pile, cette modélisation permet notamment de distinguer les conditions et les sites préférentiels de condensation de la vapeur d'eau.
Une campagne de mesures de la conductivité thermique effective des feutres de carbone utilisés en pile en tant que diffuseur poreux a également été réalisée. La valeur de ce paramètre, bien qu'essentielle pour l'étude des transferts thermiques, est encore source de discussions du fait de la forte anisotropie thermique du milieu.

Mots-clefs : pile à combustible, PEMFC, modélisation, transport de l'eau, transfert thermique, Gas Diffusion Electrode, conductivité thermique effective, diffuseur poreux.

Abstract : Understanding and modelling of coupled mass, charges and heat transfers phenomena are fundamental to analyse the electrical behavior of the system.
The aim of the present model is to describe electrical performances of a PEFMC according to the fluidic and thermal operating conditions.
The water content of the membrane and the water distribution in the single cell are estimated according to the coupled simulations of mass transport in the thickness of the single cell and in the feeding channels of the bipolar plates. A microscopic model of a Gas Diffusion Electrode is built up to describe charges transfer phenomena occuring at the electrodes. Completed by a study of heat transfer in the Membrane Electrode Assembly, conditions and preferential sites of water vapor condensation can be highlighted.
A set of measurements of the effective thermal conductivity of carbon felts used in fuel cells as porous backing layers have also been performed. Although the value of this parameter is essential for the study of heat transfer, it is still under investigation because of the strong thermal anisotropy of the medium.

Keywords : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, modeling, water transport, heat transfert, Gas Diffusion Electrode model, effective thermal conductivity, porous backing layers.