



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique

École doctorale EMMA « Énergie, Mécanique, Matériaux »

Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie - Région Lorraine

---

## THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

spécialité : Mécanique et Énergétique

par

Thibaut COLINART

*Ingénieur de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs  
en Informatique, Automatique, Mécanique, Énergétique et Électronique de Valenciennes*

Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible :  
des pores de la membrane à la cellule.

**Soutenue publiquement le 29 septembre 2008 devant le jury constitué de :**

<u>Rapporteurs</u> :	M. Ned DJILALI	Professeur, IESVic, Université de Victoria, Canada
	M. Marc PRAT	Directeur de recherches, CNRS-IMFT, Toulouse
<u>Examineurs</u> :	M. Serge BESSE	Ingénieur-Docteur, Héliion, Aix en Provence
	Mme Sophie DIDIERJEAN	Maître de conférences, INPL-LEMTA, Nancy
	M. Klaus-Dieter KREUER	Professeur, Max Planck Institut, Stuttgart, Allemagne
	M. Olivier LOTTIN	Professeur, UHP-LEMTA, Nancy
<u>Invité</u> :	M. Christian MOYNE	Directeur de recherches CNRS-LEMTA, Nancy

---

Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA)  
UMR 7563 CNRS Nancy Université  
54500 Vandoeuvre lès Nancy



# Remerciements

(Par ordre d'apparition)

Un grand merci :

- à mes parents, sans qui ma vie sur Terre n'aurait pu être possible,
- au Professeur Knorr, responsable de l'institut d'énergétique de l'université technologique de Dresde, qui a été la première personne à m'intéresser à la recherche,
- au LEMTA, à l'ADEME et à la Région Lorraine de m'avoir proposé et financé cette thèse,
- à Sophie Didierjean, ma directrice de thèse, pour son dynamisme au travail et toute sa sympathie au quotidien,
- à Olivier Lottin, mon co-directeur de thèse, auteur de nombreuses questions pertinentes,
- à l'équipe « Pile à combustible » (Alain Chenu, Gaël Maranzana, Julien Ramousse, Sylvain Chupin, Corinne Dalet, Julia Mainka, Delphine Conteau, Feina Xu, Jerome Dillet, Libeth Maldonado)
  - à Alain Chenu plus particulièrement, pour son soutien lors des campagnes expérimentales,
  - à Julien Ramousse pour son intronisation royale dans le sujet,
- à tout le personnel du LEMTA et en premier lieu son directeur, Christian Moyne, avec qui ce fut un grand honneur de travailler,
- à Denis Maillet, qui m'a permis d'effectuer un monitorat en parallèle de cette thèse,
- à Fabrice Bauget, premier collègue de bureau avec Julien,
- à Eric et Romaric, mes premiers colocataires,
- au label Jarring Effect,
- à de nombreux potes (Clém & Pau, Ju & Oph, Djé, Mich, Mika, Félicie, Eric, Robin, Denis, Gaël, Yo, Sylvain & Pao, Anja, les Erasmus, LN & Rudy, Tomito, Mathilde & Fred, au grand chauve et la vieille sale), et à ceux que j'oublie,
- à tous les gens qui m'ont salué et souri,
- aux lecteurs de ce travail,
- à Léon T.,

Un grand merci également :

- à tous les membres du Jury, qui m'ont gratifié de leur présence et qui se sont rendus disponibles, plus particulièrement Prof. Ned Djilali qui a traversé un océan, et Prof Klaus Dieter Kreuer qui a traversé le Rhin pour cet événement.

Enfin, et surtout, un très grand merci :

- à Camille, ma compagne, qui m'aime et me supporte au quotidien (et réciproquement!)

Un grand NON – merci :

- à Clém pour ses volantes,
- à Corinne pour ses nombreux clics de souris à des fins non professionnelles,
- à Olivier pour ses hiéroglyphes lors des corrections de documents,
- à tous les gens qui ne m'ont pas salué, ni souri,
- à Milton Friedman et aux adeptes de sa pensée,
- à Nicolas S. d'assombrir partiellement mon avenir professionnel.

# Résumé

Cette thèse apporte des éléments sur la compréhension de la gestion de l'eau et de ses effets sur les performances électriques d'une PEMFC. L'étude porte plus spécifiquement sur la modélisation multi-échelle des transferts. Une analyse des phénomènes de transport couplés de charges et de matière dans les pores de la membrane est proposée. En s'appuyant sur la théorie de Poisson-Boltzmann, le problème électrostatique, puis l'hydrodynamique dans les pores sont résolus analytiquement. Les coefficients de transport macroscopiques sont calculés à l'aide d'une technique d'homogénéisation. La présence d'eau à l'état liquide est également prise en compte dans les couches de diffusion et les couches actives et les conséquences des écoulements diphasiques et du noyage sont étudiées. Le couplage de ces modélisations à une description des transferts de matière le long des canaux d'alimentation des plaques bipolaires permet de mettre en évidence une répartition non uniforme des concentrations en eau (liquide ou vapeur), des flux et donc de la densité de courant. Les résultats numériques sont comparés à des données expérimentales (coefficients de partage de l'eau et performances électriques locales) obtenues au laboratoire sur deux piles. Ceci permet de valider les modèles de fonctionnement du cœur de pile et d'alimenter la réflexion sur la connaissance et la modélisation des transferts d'eau dans le cœur de pile.

**MOTS-CLEFS** Pile à combustible, Performances électriques, Gestion de l'eau, Membrane Nafion, Transferts couplés, Milieux poreux, Simulations numériques, Etude expérimentale



# *Abstract*

This work contributes to the understanding of water management of polymer electrolyte membrane fuel cell and of its links with the electrical performances. More specifically, the manuscript deals with the multi-scale modelling of transport phenomena. An analysis of coupled mass and charge transfer in the pores of a polymer membrane is presented. Starting from Poisson-Boltzmann theory, the electrostatic and the hydraulic equations within the pores are solved analytically. Macroscopic transport coefficients are then deduced from micro-scale phenomena thanks to an homogenisation technique. The presence of liquid water in the gas diffusion layers and in the active layers is also considered and the consequences of two-phase flow and of electrodes/GDL flooding are scrutinized. The description of these phenomena is associated with that of gas depletion along the bipolar plate channels. This allows to emphasize the non-uniformity of water concentration (in liquid and gas phases), of the fluxes and as a consequence, of current density. The numerical results are compared with experimental data (water symmetry factor, local and global electrical performances) measured on two different fuel cells. This comparison validates at least partially the numerical models and provides further information for the analysis of water management and water transfer within PEMFC membrane-electrodes assemblies.

**KEYWORDS** PEM Fuel Cell, Electrical performances, Water management, Nafion membrane, Coupled transport phenomena, Porous media, Numerical simulation, Experimental study





# *Zusammenfassung*

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zu der Problematik « Wassermanagement » und zu seinem Einfluss auf die elektrischen Leistungen einer PEM Brennstoffzelle.

Insbesondere wird das stationäre Betriebsverhalten einer PEM-Brennstoffzelle theoretisch mit Hilfe einer mehrdimensionalen Modellierung der Transportphänomene untersucht. Es wird eine Analyse des komplexen gekoppelten Ladungs- und Massentransports in den Mikroporen durchgeführt. Abschätzungen über die Ladungsverteilung und die Verteilung des elektrischen Potentials in den Poren erhält man aus der Poisson-Boltzmann-Gleichung. Die hydrodynamische und elektrostatische Bewegungsgleichungen sind analytisch aufgelöst. Die makroskopische Transporteigenschaften werden mit Hilfe einer notwendigen Erweiterung des Mikroporen-Modells auf der gesamten Membran berechnet. Die Modellierung des flüssigen Wassers in den GDL (Zwei-Phasen Strömungen) und seines Einflusses auf die elektrochemische Reaktion (Flutung der Elektrode) sind auch berücksichtigt.

Diese 1D-Modelle sind mit einer Beschreibung des Massentransports in den Gaskanälen gekoppelt. Die Ergebnisse der numerischen Simulationen zeigen eine Inhomogenität der Wasserkonzentrationen, der Strömungen und folglich der lokalen Stromdichte. Die numerischen Ergebnisse sind mit den experimentellen Angaben (Wassertransportkoeffizient und lokale elektrischen Leistungen) verglichen. Dies ermöglicht die Validierung der verschiedenen Modelle und verlangt eine neue Herangehensweise an die Modellierung von Wassertransports in PEM-Brennstoffzellen.



# *Table des matières*

<u><i>Chapitre 1 : Introduction</i></u>	<i>1</i>
<b>Préambule</b>	<b>3</b>
1. Fondements sur les piles à combustible à hydrogène	4
1.1. Fonctionnement	4
1.2. Thermodynamique et tension à vide	5
Dépendance à la température et à la pression	6
Tension maximale de la pile	6
Rendement énergétique	6
2. Construction et fonctionnement des PEMFC	7
2.1. Construction des PEMFC	7
Assemblage-Membrane-Électrode	8
Cellule élémentaire de PEMFC et stack	8
Les PEMFC dans leur environnement	9
2.2. Courbe de polarisation et performances électriques	9
3. Les limites actuelles des PEMFC	11
4. Contexte et objectif de la thèse	12
<u><i>Annexe 1.1 : Les piles à combustible</i></u>	<i>14</i>
Un peu d'histoire ...	14
Les différentes piles à combustible et leurs domaines d'application	14
<u><i>Annexe 1.2 : La filière hydrogène</i></u>	<i>17</i>
La filière hydrogène	17

Et ses limites actuelles	18
Les initiatives pour la création d'une filière hydrogène en Europe	18
<i>Bibliographie</i>	19
 <i><u>Chapitre 2 : Modélisation du transport dans les membranes de PEMFC</u></i>	 21
 <i>Nomenclature</i>	 24
 1. Introduction	 29
2. Les membranes Nafion	30
2.1. Structure des membranes Nafion	31
2.2. Modélisation du transport dans les membranes Nafion	33
2.2.1. Échelle microscopique : mécanique statistique et dynamique moléculaire	33
Mécanique statistique	33
Dynamique moléculaire	33
2.2.2. Échelle mésoscopique : théorie de Poisson-Boltzmann	34
2.2.3. Échelle macroscopique : vers un modèle global des PEMFC	36
Modèle hydraulique	36
Modèle diffusif	38
2.3. Étude du modèle de Springer	39
2.4. Conclusions : plaidoyer pour un modèle de transport physique	41
3. Transport d'eau et de protons dans un capillaire chargé uniformément en surface	42
3.1. Base géométrique du modèle	42
3.2. Double couche électrique : introduction de $\sigma_{eff}$	43
Couche diffuse	44
Couche de Stern et densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$	45

Introduction du paramètre $\alpha$	46
3.3. Répartition spatiale des protons et du potentiel électrostatique	47
3.3.1. Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann	47
3.3.2. Résultats	50
Comparaison des différentes géométries	50
Influence de la permittivité relative de l'eau $\epsilon_r$ et de ses variations	51
Effets de la taille des pores $r_0$	53
Effets de la densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$	54
3.3.3. Conclusion	55
3.4. Écoulement de la solution chargée et transport des protons	55
3.4.1. Résolution analytique de l'équation de Stokes	55
Écoulement de Poiseuille	57
Écoulement par électro-osmose	58
Profils de vitesse réduite	58
Remarque sur la viscosité dynamique de la solution	60
3.4.2. Résolution analytique de l'équation de Nernst-Planck	61
3.5. Conclusion : relation d'Onsager	62
4. Transport d'eau et de charges dans un milieu poreux : application à une membrane de pile à combustible	63
4.1. Homogénéisation du modèle capillaire	63
4.2. Comparaison du modèle capillaire aux modèles de la littérature	65
4.2.1. Comparaison avec le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge	65
4.2.2. Comparaison avec le modèle diffusif de Springer	67
4.2.3. Conclusions	68
4.3. Variations de la conductivité ionique et du coefficient électro-osmotique avec la teneur en eau et la température	69
4.3.1. Hypothèses	69
Variations de $r_0$ et de $\epsilon_w$ avec $\lambda$	70
Variations de $\sigma_{eff}$ avec $\lambda$	71
4.3.2. Membrane équilibrée avec de la vapeur d'eau	72
Influence de la taille maximale des pores	72

Influence de la densité surfacique de charge	73
Influence de la température	73
Influence du modèle de permittivité relative	75
4.3.3. Membrane équilibrée avec de l'eau liquide	76
Influence du modèle de variation de la porosité	76
Effets conjugués de la taille des pores et de la densité surfacique de charge	77
Influence du modèle de permittivité relative	78
4.4. Conclusions	79
5. Conclusions & perspectives	79
<i><u>Annexe 2.1 : Isothermes de sorption dans la membrane</u></i>	<i>81</i>
<i><u>Annexe 2.2 : Revue des coefficients de transport dans les membranes Nafion</u></i>	<i>85</i>
<i><u>Annexe 2.3 : Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann</u></i>	<i>89</i>
Cas de deux plaques parallèles	89
Pore cylindrique et permittivité relative de l'eau constante	90
Pore cylindrique et permittivité relative de l'eau variable	95
<i><u>Annexe 2.4 : Résolution analytique des équations de transport dans le pore</u></i>	<i>102</i>
Équations de transport dans le pore et relation de Onsager	102
Coefficients de transport : Permittivité relative constante	106
Coefficients de transport : Permittivité relative variable	108
<i>Bibliographie</i>	<i>110</i>

# Chapitre 3 : Couches de diffusion poreuses et couches actives 119

## *Nomenclature* 121

1. Couche de diffusion poreuse (GDL)	125
1.1. Caractérisation des GDL	126
1.1.1. Propriétés physiques	127
1.1.2. Propriétés de transport	127
Transfert de matière : perméabilité absolue	127
Transferts de charges et de chaleur	129
1.1.3. Influence de la compression mécanique	129
1.1.4. Résumé et conclusions	129
1.2. Transport monophasique des espèces dans les GDL	130
Mise en place du modèle de transfert de matière et simplifications	130
Diffusion moléculaire multi-espèce dans un milieu poreux	133
Résolution monodimensionnelle du transfert de matière	134
1.3. Phases non miscibles dans un milieu poreux	134
Tension interfaciale et mouillabilité	135
Saturation et pression capillaire	136
1.4. Modélisation du transport diphasique dans les GDL	140
1.4.1. Généralisation de la loi de Darcy et perméabilité relative	140
1.4.2. Modèles d'écoulement diphasique	143
1.4.3. Développement du modèle UFT	144
Résolution de l'écoulement de la phase liquide	144
Profils de saturation dans une GDL et évolutions de $S_l^{elec}$ à l'électrode	146
Diffusion des espèces dans la phase gazeuse en présence d'eau liquide	148
Évolutions du titre molaire de l'oxygène $y_{O_2}^{elec}$ à l'électrode	150
1.5. Conclusions sur le transport dans les GDL	151



2. Couches actives	152
2.1. Fabrication	153
2.2. Réaction électrochimique	154
Catalyseur	154
Modélisation de la réaction électrochimique	154
Détermination expérimentale des paramètres de la réaction électrochimique	156
2.3. Modélisation du fonctionnement de la cathode	158
Modélisation des électrodes : étude des modèles de la littérature	158
Modèle du courant limite	159
Effets de l'eau liquide sur la réaction électrochimique et modélisation	161
2.4. Conclusions sur les fonctionnement des électrodes	164

3. Conclusions et perspectives	164
--------------------------------	-----

<i><u>Annexe 3.1</u> : Résolution analytique des équations de Maxwell-Stefan</i>	165
--	-----

Sans eau liquide dans les GDL	165
En présence d'eau liquide dans les GDL	167

<i>Bibliographie</i>	169
----------------------	-----

<i><u>Chapitre 4</u> : Modélisation bi-dimensionnelle d'une cellule de PEMFC</i>	179
--	-----

1. Quelle(s) simulation(s) numérique(s) pour les PEMFC ?	181
Synthèse bibliographique	182
Un outil pour le LEMTA ...	184
2. Introduction du modèle 1D + 1D d'une cellule	185
2.1. Hypothèses	185

2.2. Principe de construction	185
3. Transferts de matière et de charges sur une tranche	188
3.1. Résolution du transfert de matière sur une tranche	188
3.1.1. Transferts de matière dans les GDL	188
3.1.2. Conditions aux interfaces	189
3.1.3. Transferts de matière dans la membrane	190
3.1.4. Détermination du flux d'eau local $N_{H_2O}^m$	190
3.2. Résolution du transfert de charges sur une tranche	192
3.2.1. Transferts de charges dans l'AME	192
3.2.2. Détermination de la densité de courant locale	193
3.3. Conclusions	194
4. Résolution pseudo 2D	195
4.1. Procédure itérative à co-courant	195
4.2. Variations locales	197
Variations locales de la composition des gaz à la cathode	197
Variations locales du flux d'eau $N_{H_2O}^m$ et de la densité de courant $i$	198
Conclusion	199
4.3. Convergence sur la densité de courant	200
Détermination de la densité de courant moyenne sur la cellule $i_{cell}$	200
Influence du nombre de tranches $N$	200
4.4. Résolution à contre-courant	201
4.5. Conclusions	202
5. Validation du modèle	203
5.1. Comparaison des résultats locaux	203
Présentation de la pile 2D	203
Comparaison des résultats numériques avec les données expérimentales	204
Conclusion	206
5.2. Étude prédictive des performances locales	206

Influence de l'humidité relative de l'air $HR_{Air}$ sur les performances locales	206
Influence de la température $T$ sur les performances locales	207
Conclusion	208
6. Simulation globale des performances	208
Performances électriques d'une cellule	208
Coefficient de partage et gestion de l'eau	209
7. Conclusions et perspectives	210
<i>Bibliographie</i>	211
 <i><u>Chapitre 5 : Étude expérimentale sur la gestion de l'eau</u></i>	 215
1. Introduction et contexte de l'étude	217
2. Étude bibliographique de la gestion de l'eau des PEMFC	218
2.1. Influence des matériaux et des composants	221
2.2. Influence des conditions opératoires	221
2.3. État de l'eau en sortie de pile	222
2.4. Conclusion	223
3. Méthodologie	223
3.1. Performances électriques	223
3.2. Coefficient de partage de l'eau	226
Définition	227
Étude du point nominal de fonctionnement	228
Présence d'eau liquide	229
Remarque sur la similitude de $\alpha_T$ et de la puissance électrique $P_{elec}$	230
Conclusion	230

3.3. Remarques sur la gestion de l'eau et le vieillissement	230
3.4. Conclusions sur la représentativité des résultats	231
4. Influence des conditions opératoires sur le fonctionnement	232
4.1. Stoechiométrie de l'hydrogène	232
4.2. Stoechiométrie de l'air	235
4.3. Hygrométrie de l'air	238
4.4. Température de fonctionnement	240
4.5. Pression des gaz	244
5. Variations conjuguées des paramètres	247
Variations de l'humidité relative $HR_{Air}$	247
Variations de la stoechiométrie de l'air $\lambda_{Air}$	248
Variations du débit d'eau d'humidification $N_{hum}$	249
Variations de la température $T$	250
Conclusion	251
6. Conclusions	251
<i>Annexe 5.1 : Description du montage expérimental</i>	253
Schéma du dispositif	253
Acquisition, commande et sécurité	255
<i>Bibliographie</i>	257
<i>Conclusions et perspectives</i>	263



# Chapitre 1 : Introduction

Préambule	3
1. Fondements sur les piles à combustible à hydrogène	4
1.1. Fonctionnement	4
1.2. Thermodynamique et tension à vide	5
Dépendance à la température et à la pression	6
Tension maximale de la pile	6
Rendement énergétique	6
2. Construction et fonctionnement des PEMFC	7
2.1. Construction des PEMFC	7
Assemblage-Membrane-Électrode	8
Cellule élémentaire de PEMFC et stack	8
Les PEMFC dans leur environnement	9
2.2. Courbe de polarisation et performances électriques	9
3. Les limites actuelles des PEMFC	11
4. Contexte et objectif de la thèse	12
<u>Annexe 1.1 : Les piles à combustible</u>	14
Un peu d'histoire ...	14
Les différentes piles à combustible et leurs domaines d'application	14
<u>Annexe 1.2 : La filière hydrogène</u>	17
La filière hydrogène	17
Et ses limites actuelles	18
Les initiatives pour la création d'une filière hydrogène en Europe	16
<i>Bibliographie</i>	19



Quid d'une recherche sur *Google* :

- ◆ « Fuel cell », 10 700 000 réponses,
- ◆ « Brennstoffzelle », 782 000 réponses,
- ◆ « Pile à combustible », 483 000 réponses,

et sur *Scopus* :

- ◆ « Fuel cell », 23676 articles.

## Préambule

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie, dits propres, permettant d'exploiter la génération électrochimique d'électricité à partir d'un carburant. Contrairement aux batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie, les piles à combustible ne fonctionnent que tant qu'elles sont alimentées en réactifs. Un aperçu des différents types de piles à combustible est donné en Annexe 1. Parmi elles, on trouve la pile à combustible à membrane échangeuse d'ions ou PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Ces piles font l'objet de nombreuses recherches actuellement.

Les PEMFC sont alimentées avec de l'hydrogène et de l'oxygène (ou de l'air) et elles produisent de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. Certes, l'hydrogène n'existe pas sous forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de sources énergétiques diverses ; mais, il bénéficie d'une image positive de la part des autorités publiques et des investisseurs privés et une filière hydrogène est en train de se mettre en place (cf. Annexe 2).

Du fait de leurs nombreux avantages (haut rendement, capacité à produire de l'électricité sans émettre directement des gaz à effet de serre, compacité, couverture d'une large gamme de puissance, etc...) les piles à combustible, couplées à l'hydrogène, sont des candidats sérieux pour participer activement et durablement à l'approvisionnement énergétique dans le futur. À quelle hauteur et à quel coût ? Ces deux questions restent en suspens et dépendent fortement des aléas des marchés de l'énergie, des matières premières et des matériaux retenus à terme pour équiper les piles.

À titre d'exemple, les PEMFC ont le potentiel de se substituer aux moteurs thermiques des voitures, abstraction étant faite du stockage embarqué de l'hydrogène. Une autre possibilité consiste à les utiliser comme cogénérateur d'électricité et de chaleur pour un fonctionnement stationnaire. Actuellement, de nombreux démonstrateurs sont mis en service, et on se situe dans une phase de retour sur expérience. Cette étape doit permettre d'acquérir d'abondantes informations sur le fonctionnement à long terme des piles à combustible. La dernière étape concerne une industrialisation massive de systèmes pour diverses applications (cf. Annexe 1).

Bien que les piles à combustible de type PEMFC soient en phase de commercialisation, il reste néanmoins de nombreux aspects scientifiques et technologiques à éclaircir et à optimiser. Cela passe par l'étude expérimentale de prototypes à l'échelle du laboratoire, mais également par une phase de modélisation et de simulation numérique, moins coûteuse en temps et en argent, et qui permet de mieux comprendre le fonctionnement des différents éléments d'une pile et d'étudier des cellules de conception plus innovantes. Cette thèse s'inscrit dans ces deux logiques. Mais revenons dans un premier temps, et de manière fondamentale, sur le fonctionnement d'une cellule de PEMFC.



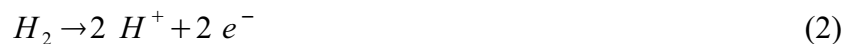
# 1. Fondements sur les piles à combustible à hydrogène

## 1.1. Fonctionnement

La découverte du fonctionnement de la pile à combustible résulte d'expériences sur l'électrolyse de l'eau : sous l'action d'un courant, l'eau est décomposée en hydrogène et en oxygène. Si le courant est interrompu, il a été constaté par Grove que l'oxygène et l'hydrogène se recombinaient et qu'un courant électrique en sens inverse du courant initial est délivré. La réaction fournit également de l'eau et de la chaleur. La réaction de combustion de l'hydrogène par l'oxygène s'écrit :



avec  $\Delta H^{reac}$  la chaleur de réaction. Afin de récupérer l'énergie chimique des gaz sous forme d'énergie électrique (et non pas de chaleur comme dans une réaction de combustion classique), il est nécessaire de dissocier la réaction globale en deux demi-réactions. Elles sont contrôlées et ont lieu au niveau de deux électrodes qui sont séparées spatialement par un électrolyte. Sur chacune des électrodes se déroule l'une des demi-réactions électrochimiques. À l'anode se produit l'oxydation de l'hydrogène :



À la cathode a lieu la réduction de l'oxygène :



Alors que les électrons doivent passer dans un circuit électrique externe, l'électrolyte doit permettre le passage des protons de l'anode vers la cathode. Lors de l'expérience historique de Grove, une solution d'acide sulfurique a été utilisée comme électrolyte (Figure 1.1).

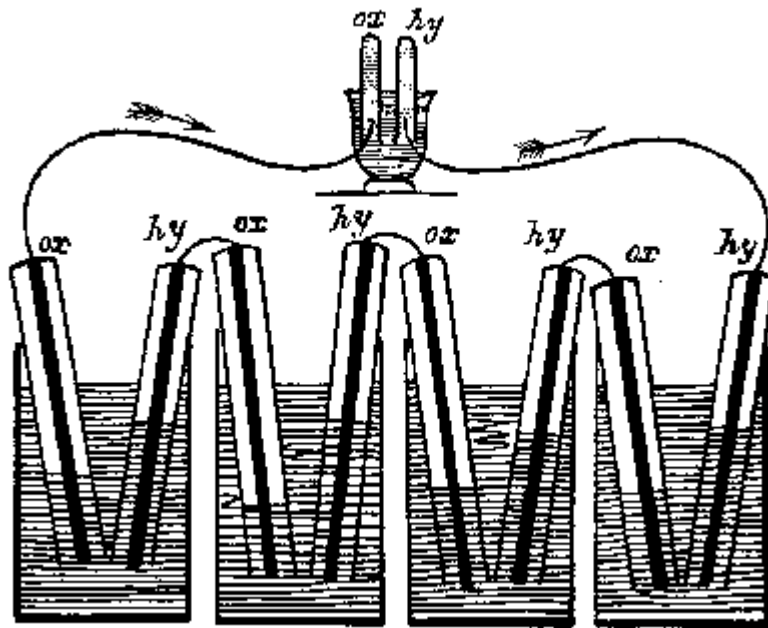


Figure 1.1 : Schéma historique du fonctionnement des piles à combustible.

## 1.2. Thermodynamique et tension à vide

La caractéristique principale d'une pile à combustible est de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. Une partie de l'énergie disponible est cependant dégradée sous forme de chaleur. Il est possible de définir un fonctionnement idéal et réversible pour lequel il est possible de récupérer un travail électrique idéal  $W_{elec}^{rev}$ .

### Énergie totale

Lors de la réaction, le système reçoit une énergie totale qui peut être définie à l'aide de la notion d'enthalpie [1] :

$$\Delta_R H^0 = \Delta_R H_{H_2O}^0 - \Delta_R H_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta_R H_{O_2}^0 \quad (4)$$

Si l'eau est produite sous forme vapeur et dans des conditions standards de température et de pression (25°C et 1 bar), l'énergie totale fournie au système est égale à :

$$\Delta_R H^0 = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2}^{-1} \quad (5)$$

L'enthalpie de réaction est indépendante de la pression, mais pas de la température.

### Énergie dissipée sous forme de chaleur

Une partie l'énergie totale de la réaction est nécessairement dissipée sous forme de chaleur, y compris dans les conditions idéales. Elle dépend des variations d'entropie des composantes du système :

$$\Delta_R S^0 = \Delta_R S_{H_2O}^0 - \Delta_R S_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta_R S_{O_2}^0 \quad (6)$$

Dans les conditions standards de température et de pression, cela donne :

$$\Delta_R S^0 = -163,64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{H_2}^{-1} \quad (7)$$

si l'eau est produite sous forme liquide. L'enthalpie de réaction est dépendante de la pression et de la température. L'augmentation de l'entropie du système est responsable d'un dégagement de chaleur  $Q$  à température fixée qui est donnée par :

$$Q = T \Delta_R S^0 = -4,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2}^{-1} \quad (8)$$

### Énergie transformable en énergie électrique

Au final, l'énergie électrique disponible pour ce système est égale aux variations de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (9)$$

Dans les conditions standards, cela donne :

$$\Delta_R G^0 = -237,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2}^{-1} \quad (10)$$

Ramousse [1] montre qu'il n'existe pas de différence pour  $\Delta_R G^0$  selon qu'on considère l'eau sous forme liquide ou sous forme vapeur.

## Dépendance à la température et à la pression

La thermodépendance de l'enthalpie et de la variation d'entropie de la réaction est donnée à l'aide de la variation de la capacité calorifique à pression constante  $\Delta_R C_P^0$  par :

$$\Delta_R H(T) = \Delta_R H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_R C_P^0 \cdot dT \quad (11)$$

$$\Delta_R S^0(T) = \Delta_R S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_R C_P^0 \cdot \frac{dT}{T} \quad (12)$$

avec  $\Delta_R C_P^0 = \Delta_R C_{P_{H_2O}}^0 - \Delta_R C_{P_{H_2}}^0 - \frac{1}{2} \Delta_R C_{P_{O_2}}^0$ .  $\Delta_R C_P^0$  dépend de la température. Toutefois, sur la gamme de température de fonctionnement des PEMFC, on peut supposer que  $\Delta_R C_P^0$  reste indépendant de la température.

Les variations d'enthalpie ne dépendent de la pression, contrairement aux variations de l'entropie. Dans le cas d'un gaz parfait, elles se déduisent de la variation du travail réversible fournie par le système lors d'une transformation réversible isotherme.

## Tension maximale de la pile

L'enthalpie libre de Gibbs peut être transformée en énergie électrique. Il vient :

$$W_{elec}^{rev} = -\Delta_R G^0 \quad (13)$$

Ce travail électrique correspond au déplacement des charges électriques entre les deux niveaux de potentiel auxquels se situent les électrodes. Si l'anode est au potentiel  $V_a$ , la cathode au potentiel  $V_c$ , et si la réaction produit  $n$  électrons par mole de combustible possédant une charge électrique  $F$ ,  $W_{elec}^{rev}$  s'exprime comme :

$$W_{elec}^{rev} = n F (V_a - V_c) \quad (14)$$

On note généralement  $E_{Gibbs}$  la tension, dite réversible, la tension maximale récupérable aux bornes du système. Elle est donnée par :

$$E_{Gibbs} = -\frac{\Delta_R G^0}{n F} \quad (15)$$

Dans les conditions standards, elle est égale à ;

$$E_{Gibbs} = 1,23 \text{ V} \quad (16)$$

Ses variations avec la température sont données par [2] :

$$E_{Gibbs}(T) = 1,23 - 9 \cdot 10^{-4} (T - 298) \quad (17)$$

D'après la relation (17), plus la température est élevée, plus la tension réversible diminue.

## Rendement énergétique

À partir des considérations précédentes, il est possible de définir un rendement énergétique

réversible  $\eta_{rev}$  comme le rapport entre le travail maximal théorique fourni par une pile et la variation d'enthalpie au cours de la réaction :

$$\eta_{rev} = - \frac{\Delta_R G^0}{\Delta_R H^0} \quad (18)$$

Dans les conditions standards,  $\eta_{rev} = 0,98$  si l'eau est produite sous forme vapeur ; dans le cas où l'eau est produite sous forme liquide, ce rendement est égal à 83% [3].

En fonctionnement, la tension délivrée  $U_{cell}$  par la pile est inférieure à la tension réversible  $E_{Gibbs}$  à cause des irréversibilités des réactions et d'autres chutes de potentiels. Dans ce cas, le rendement électrique réel  $\eta_{elec}$  peut s'écrire en fonction de la tension de cellule comme :

$$\eta_{elec} = - \frac{n F U_{cell}}{\Delta_R H^0} \quad (19)$$

## 2. Construction et fonctionnement des PEMFC

### 2.1. Construction des PEMFC

Le fonctionnement des piles à combustible impose de respecter quelques contraintes, comme par exemple le transport dans l'électrolyte des protons d'une électrode à l'autre. Dans le cas des piles à combustible de type PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère acide qui autorise la conduction des protons et interdit le transport des électrons. Cette membrane est positionnée entre les deux électrodes, lieu des demi-réactions électrochimiques. On parle alors d'Assemblage-Membrane-Électrode (AME), dont une représentation est donnée sur la Figure 1.2.

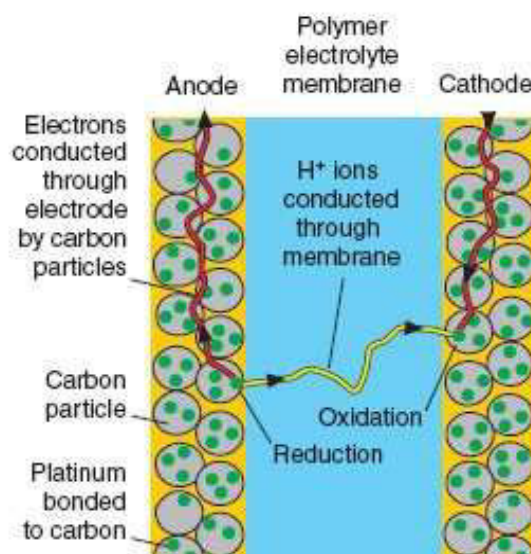


Figure 1.2 : Représentation de l' Assemblage-Membrane-Électrode.

## Assemblage-Membrane-Électrode

La membrane est un polymère complexe qui doit posséder de nombreuses propriétés. Elle doit être :

- ♦ bon conducteur ionique,
- ♦ isolant électronique,
- ♦ imperméable aux gaz,
- ♦ stable mécaniquement et chimiquement.

Actuellement, un des matériaux les plus utilisés est la membrane Nafion. Cette membrane est composée d'un squelette fluoro-carboné, similaire au Teflon, auquel sont attachés des groupements acides sulfonates. Elle est généralement caractérisée par sa concentration en charges fixes : plus elle est élevée, plus la conduction des protons est bonne. Elle possède des épaisseurs comprises entre 20 et 200  $\mu\text{m}$  : plus la membrane est fine, plus elle est perméable aux gaz, mais plus les pertes liées à la conduction des protons sont faibles. De plus, elle possède une bonne stabilité en milieu acide. Néanmoins, elle ne peut fonctionner pour des températures supérieures à 100°C et elle nécessite d'être maintenue dans un état d'hydratation suffisant afin de garantir une bonne conduction ionique. D'autres produits commencent à émerger pour se substituer aux membranes Nafion, mais leur performances restent à valider.

Les électrodes, ou couches actives, sont le lieu des demi-réactions électrochimiques. En leur sein doit pouvoir se dérouler l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène. Lorsque la température de fonctionnement reste faible, typiquement  $T < 100^\circ\text{C}$ , les réactions sont lentes et l'ajout d'un catalyseur est indispensable. Dans les PEMFC, le platine reste le plus couramment utilisé, même s'il commence à exister des solutions alternatives. Les mécanismes réactionnels dans les couches actives sont relativement complexes.

Dans tous les cas, les couches actives doivent toujours être accessibles aux gaz, mais également doivent pouvoir assurer le transfert des protons via la membrane et le transfert des électrons vers le circuit électrique externe depuis l'anode vers la cathode. La fabrication des électrodes doit conduire au meilleur compromis pour respecter ces règles de fonctionnement.

## Cellule élémentaire de PEMFC et stack

Tant que l'AME est alimentée en gaz, le système est en mesure de fonctionner, mais pas de manière optimisée. Afin de consommer efficacement les gaz, ces derniers sont distribués de façon optimale via des plaques de distribution et des couches de diffusion (GDL). Dans le même temps, ces éléments permettent de collecter ou de restituer les électrons vers les couches actives. De plus, ils servent à évacuer la chaleur produite au niveau de l'AME vers un circuit de refroidissement externe. L'ensemble AME + GDL + plaques de distribution des gaz constitue une cellule élémentaire de PEMFC. Une représentation en est donnée sur la Figure 1.3. Les différents éléments sont serrés et l'étanchéité de la cellule doit être garantie.

En fonctionnement, une cellule élémentaire fournit une tension  $U_{cell}$  lorsqu'une densité de courant  $i$  est débitée. Afin d'augmenter les puissances développées, plusieurs cellules élémentaires peuvent être assemblées en série pour former un stack.

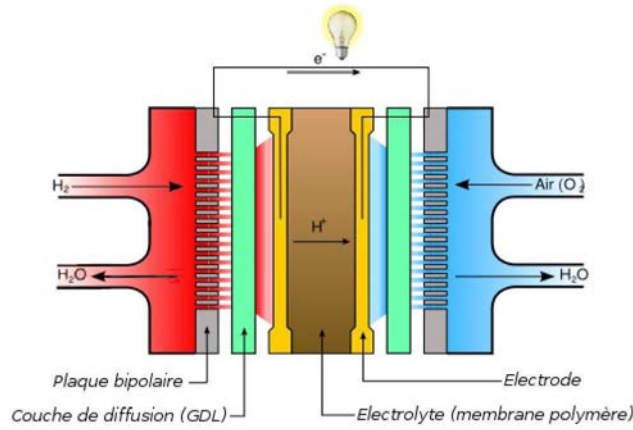


Figure 1.3 : Représentation d'une cellule élémentaire.

## Les PEMFC dans leur environnement

Pour son bon fonctionnement, une cellule de PEMFC nécessite différents systèmes auxiliaires. L'alimentation en gaz est contrôlée en débit et en pression. Généralement, l'hydrogène étant stocké à haute pression, une détente est nécessaire. En revanche, si l'oxygène est tiré de l'air, un compresseur est indispensable pour assurer son alimentation sous pression. Cet auxiliaire peut avoir un coût énergétique plus ou moins important. Selon les matériaux composant l'AME, les gaz doivent éventuellement être injectés avec une certaine humidité. Leur humidification peut se faire de manière active ou passive. Enfin, des accessoires de purification des gaz sont parfois nécessaires, surtout dans le cas d'hydrogène produit à partir du réformage d'hydrocarbures.

## 2.2. Courbe de polarisation et performances électriques

Lorsque aucun courant n'est produit, une tension électrique réversible  $E_{Gibbs}$  d'une cellule peut être délivrée aux bornes de la pile. Généralement, les gaz sont injectés dans une pile avec des concentrations connues. La tension réversible  $E_{Gibbs}$  doit être alors corrigée de surtensions de concentration  $\eta_{conc}$  et la tension maximale  $E_0$  est donnée par l'équation de Nernst :

$$E_0 = E_{Gibbs} - \eta_{conc} \quad (20)$$

Si les activités des gaz  $a_{H_2}$  et  $a_{O_2}$  sont connues en entrée de cellule, les surtensions de concentration s'expriment par :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (21)$$

Dès qu'un courant est produit, des dégradations d'énergie ont lieu dans le système : l'énergie non convertie en électricité est transformée sous forme de chaleur. D'une manière générale, les courbes de tensions d'une pile de type PEM ont l'allure de la courbe de la Figure 1.4, appelée courbe de polarisation.

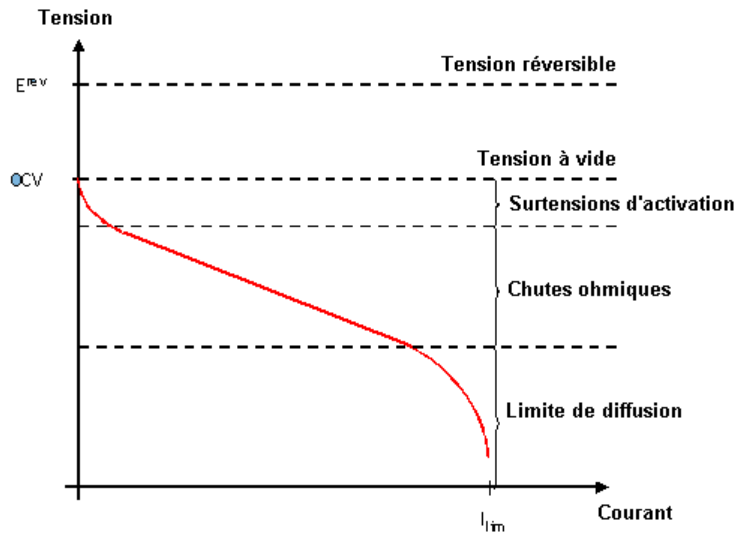


Figure 1.4 : Courbe de polarisation d'une cellule.

Les pertes électriques se produisant durant le fonctionnement peuvent se résumer ainsi :

- ♦ La tension d'une pile en circuit ouvert, OCV (Open Current Voltage), est de l'ordre de 1V, soit une valeur nettement inférieure à la tension maximale disponible  $E_0$ . Ces pertes sont généralement attribuées à la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. En effet, l'hydrogène peut diffuser de l'anode vers la cathode et se recombiner directement avec l'oxygène sans que son énergie chimique puisse être exploitée. Augmenter l'épaisseur de la membrane réduirait la perméation, mais engendre d'autres problèmes.
- ♦ Dès qu'un courant est débité, les premières pertes de tension sont attribuées à l'activation des demi-réactions électrochimiques qui se produisent à la surface des couches actives. La cinétique de la réduction de l'oxygène est plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène et conduit à des surtensions plus importantes.
- ♦ Au fur et à mesure que le courant augmente, les surtensions d'activation se stabilisent et les pertes supplémentaires sont dues aux chutes ohmiques dans le cœur de pile. Elles traduisent un comportement résistif de la pile pour ces courants. La résistance est majoritairement attribuée à la conduction protonique dans la membrane. L'augmentation de l'épaisseur de la membrane recommandée précédemment conduit à des chutes de tension plus importantes. Un compromis doit être trouvé.
- ♦ Enfin, aux forts courants, en complément des pertes déjà mentionnées ci-dessus s'ajoutent des pertes dites de concentration. À ce niveau de courant, le transport de matière vers les couches actives devient limitant. Il l'est d'autant plus si de l'eau liquide est présente près des sites catalytiques. L'apport des réactifs n'est plus assez rapide par rapport à la cinétique des réactions.

Pour minimiser les pertes de tension, les piles sont conçues de manière à optimiser les échanges de réactifs, de produits, de chaleur, d'ions et d'électrons, à un coût minimum. D'après la relation (19), le rendement électrique réel  $\eta_{elec}$  suit l'allure de la courbe de polarisation. En conséquence, les rendements les plus élevés sont obtenus pour les faibles courants, et donc pour les petites puissances électriques. Or, ceci n'a que peu d'intérêt et il convient de travailler à des courants plus élevés (ou puissances électriques plus élevées) au détriment du rendement électrique.

### 3. Les limites actuelles des PEMFC

Si les PEMFC sont si populaires par rapport aux autres types de piles, c'est qu'elles présentent plusieurs avantages :

- ♦ elles ne sont pas sensibles au  $\text{CO}_2$  (comme l'est l'AFC) ;
- ♦ leur faible température de fonctionnement permet un démarrage rapide à température ambiante et une plus grande souplesse de fonctionnement ;
- ♦ elles couvrent une large gamme de puissance.

Cependant elles présentent encore de nombreux problèmes ou limites qui doivent être réglés. D'une part, des recherches sur des nouveaux matériaux visent à dépasser ces difficultés. D'autre part, un effort est également consacré à la compréhension et la description des phénomènes physico-chimiques se produisant dans le cœur de pile, en vue d'améliorer le comportement électrique du système.

Jusqu'à peu, le standard de fabrication des PEMFC incluait les membranes perfluorosulfonées de type Nafion. Ces membranes ont actuellement un coût relativement élevé. Elles ne peuvent pas supporter des températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$  et nécessitent d'établir une stratégie de gestion de l'eau. Du fait de ces limites, de nombreuses recherches portent sur le développement de nouvelles membranes permettant de faire fonctionner les PEMFC à des niveaux de température plus élevés et de s'affranchir d'une stratégie d'humidification. Néanmoins, jusqu'à présent ces matériaux possèdent dans l'ensemble des conductivités ioniques et des durées de vie plus faibles que le Nafion, la membrane de référence. De plus, d'autres problèmes plus spécifiques apparaissent lors de leur utilisation en pile (dilution de l'acide par exemple). En conséquence les membranes de type Nafion sont encore largement utilisées dans les PEMFC. Or, ces membranes sont des matériaux relativement complexes, dans lesquels les mécanismes de conduction des protons ne sont pas complètement élucidés. Un effort de compréhension et de modélisation est nécessaire, afin de pouvoir *in fine* proposer des stratégies de conception et d'élaboration de nouveaux matériaux. La démarche est analogue pour les électrodes, pour lesquelles le coût est majoritairement conditionné par la quantité de platine utilisée. Même si des progrès ont été accomplis pour diminuer la teneur en platine, celle-ci semble avoir atteint un seuil critique. Des incertitudes persistent également sur les mécanismes des réactions électrochimiques.

Les GDL et les plaques bipolaires participent à la distribution homogène des gaz au niveau de la surface des couches actives. Or, si les piles fonctionnent à des températures inférieures à  $100^\circ\text{C}$ , de l'eau liquide peut apparaître. Les conditions de noyage d'une cellule ne sont pas favorables au fonctionnement et l'évacuation de l'eau est préconisée. Toutefois, la compréhension des phénomènes physiques liés à l'eau n'est pas complètement résolue.

Dans l'ensemble, les progrès réalisés sur les matériaux doivent se faire avec la volonté supplémentaire de réduire le volume, le poids et les coûts de chacun des éléments. Mais, d'une manière générale, les avancées dans les matériaux se font en parallèle d'efforts de compréhension sur les phénomènes électrochimiques et les mécanismes de transport dans les PEMFC. À l'aide d'outils numériques de simulation, il est possible de prédire le comportement électrique, thermique, hydrique ou mécanique d'une cellule. Ces simulations présentent naturellement un intérêt lorsqu'elles sont confrontées à des résultats expérimentaux.



Outre les limites imposées par les matériaux et la compréhension des phénomènes physiques, il existe d'autres limites qui sont d'ordre technologique ou liées au fonctionnement même de la pile. Par exemple, si on souhaite passer dans une phase d'industrialisation massive, il est indispensable de pouvoir fabriquer les PEMFC en série. Or, actuellement, l'essentiel des piles sont fabriquées avec des procédés artisanaux et de nombreux problèmes se posent [4]. Un autre exemple concerne la gestion de l'eau d'une pile. Si elle est équipée d'une membrane Nafion, il est nécessaire d'établir une stratégie d'humidification, c'est-à-dire, fixer un niveau d'humidité des gaz et choisir une technologie d'humidification. Si de plus, la pile fonctionne pour des températures inférieures à 100°C, il est nécessaire de prendre en compte la présence d'eau liquide et les effets du noyage. En fonctionnement dynamique, la gestion de l'eau est compliquée par des effets instationnaires [5].

Comme il est possible de le constater sur ces quelques exemples, les PEMFC sont sujets de nombreuses problématiques scientifiques.

## 4. Contexte et objectif de la thèse

Dans les piles à combustible fonctionnant à basse température, l'eau est un élément omniprésent. Elle provient :

- ♦ de la réaction électrochimique
- ♦ ou de l'humidification des gaz en entrée de cellule.

Elle est présente :

- ♦ sous forme liquide ou vapeur,
- ♦ et dans tous les éléments du cœur de pile.

Sa présence est :

- ♦ nécessaire pour assurer une bonne conduction protonique dans les membranes perfluorosulfonées,
- ♦ mais à proscrire sous forme liquide à la surface des couches actives, tout comme dans les canaux.

D'une manière générale, la compréhension des effets (positifs ou négatifs) de l'eau sur le fonctionnement d'une PEMFC est essentielle. Pour être précise, elle ne peut résulter que d'un équilibre entre théorie/modélisation et expérimentation. Ce travail de thèse s'articule plus particulièrement autour de l'analyse multi-échelle du transport de l'eau dans une cellule.

Dans un **premier temps**, une analyse des phénomènes de transport couplés de charges et de matière dans la membrane est proposée. Elle passe entre autres par une modélisation fine des transferts dans une membrane assimilée à un milieu poreux homogène, composé de microcanaux tortueux chargés en surface dans lesquels s'écoule une solution électrolytique (eau + protons). Le transport d'eau et de protons est résolu et les coefficients de transport macroscopiques sont obtenus à partir des données microscopiques après un changement d'échelle et s'expriment en fonction d'un nombre limité de paramètres. La comparaison de ces coefficients aux données expérimentales de la littérature permet de juger de la pertinence de la modélisation.

Dans un **second temps**, on s'intéresse à l'eau liquide dans les couches actives et dans les couches de diffusion. Alors que toute forme de noyage semble interdit aux électrodes d'un point de vue électrochimique, la présence d'eau liquide garantit pourtant une bonne hydratation de la membrane. Cette contradiction nous amène à considérer le transport diphasique dans les GDL afin de pouvoir estimer la quantité d'eau liquide au niveau des couches actives et d'analyser son influence.

Des modèles rendant compte du fonctionnement local de chaque élément sont donc développés et leur combinaison forme un modèle mono-dimensionnel du cœur de pile. L'objectif de la **troisième partie** est de coupler ce modèle à une description des transferts de matière le long des canaux d'alimentation et de résoudre le problème numériquement. Les résultats de ces simulations vont mettre en évidence une répartition non uniforme des concentrations en eau (liquide ou vapeur), des flux et donc de la densité de courant. Directement comparés à des données expérimentales obtenues au laboratoire sur une pile de géométrie identique, ils vont permettre de valider les modélisations fines du cœur de pile.

Enfin, des données expérimentales ont été recueillies sur un banc d'essai du laboratoire (Plate-forme Nationale des Piles à Combustible – CNRS) dans le cadre du projet ANR « SPACT80 » (acronyme de Système à base de Pile A Combustible pour le Transport de 80 kWe). Des mesures dans de nombreuses conditions de fonctionnement ont été réalisées sur une pile fournie par la société Héliion. Des balayages paramétriques ont permis d'obtenir des tendances sur les performances électriques et sur la gestion de l'eau de la pile. En dehors de l'importance qu'ont ces paramètres de fonctionnement sur les performances énergétiques d'une pile, l'intérêt ici est d'alimenter la réflexion sur la connaissance et la modélisation des transferts d'eau dans le cœur de pile par des considérations plus globales.

# Annexe 1.1 : Les piles à combustible

## Un peu d'histoire ...

Moins d'un siècle après que Henry Cavendish ait identifié vers 1760 les principales caractéristiques de l'hydrogène, l'anglais William Grove découvre la pile à combustible, le français Gaston Planté découvre l'accumulateur au plomb (1859) et le belge Théophile Gramme découvre le moteur électrique (1869) : ainsi, dès le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, l'Europe créait les premiers éléments d'une chaîne complète de traction électrique « propre ».

Parmi ces éléments, la pile à combustible possède sa propre histoire. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. En 1838, Christian Friedrich Schönbein observa le principe des piles. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène: c'est ce que l'on appelle l'électrolyse. Mais en coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier. Suite à cette découverte, l'anglais William Grove réalisa une célèbre expérience en 1839 : il fit fonctionner une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau.

Entre-temps et depuis la découverte de Grove, la pile à combustible n'a pas trouvé d'applications jusqu'au début des années soixante quand General Electric l'a reprise pour la développer et en installer deux modules de 1 kW dans les premières capsules spatiales Gemini : c'est le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie.

Dès lors, différents types de piles à combustible ont été inventés. Elles fonctionnent à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

## Les différentes piles à combustible et leurs domaines d'application

À l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler. On distingue 5 grandes catégories de pile à combustible (cf. Figure 1.A) :

- ◆ AFC : Alkaline Fuel Cell
- ◆ PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- ◆ PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell
- ◆ MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell
- ◆ SOFC : Solid Oxid Fuel Cell

Les différents types de pile se différencient les uns des autres par leur niveau de température de fonctionnement, leur électrolyte, la nature des ions échangés dans l'électrolyte, etc.

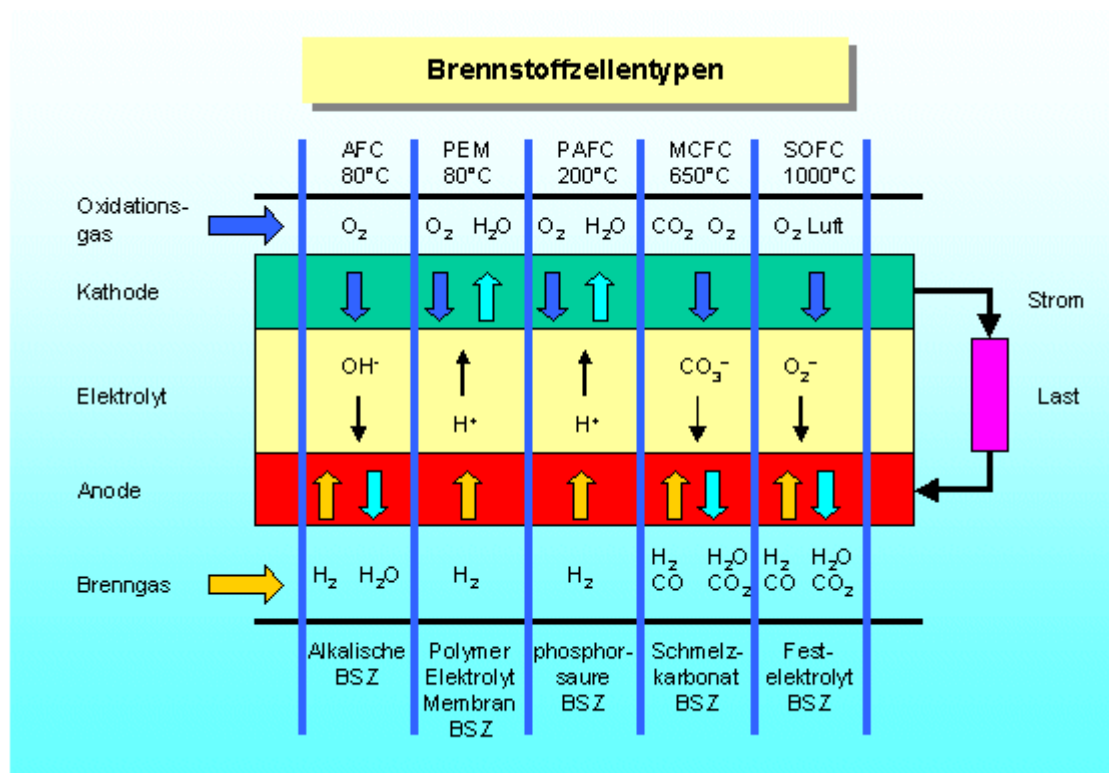


Figure 1.A : Types de piles à combustible [6].

De même, la nature des réactifs utilisés est variable. Le Tableau 1.A présente les possibilités d'utilisation de différents réactifs dans les piles à combustible [7].

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Méthanol	•	•	×	×
Gaz naturel	•	•	×	×
Diesel / Kérozène	•	•	×	×
Charbon			×	×
Hydrogène	×	×	?	×
× Utilisable tel quel • Nécessite une étape de gazéification/purification				

Tableau 1.A : Carburants potentiels pour les piles à combustible [7].

Tous les combustibles peuvent être utilisés dans chaque type de pile à combustible, moyennant éventuellement une étape préliminaire de purification des gaz. Concernant les MCFC, il se pose juste la question de l'injection du  $\text{CO}_2$  à la cathode.

Si les réactifs sont différents, les applications le sont aussi, comme le montre la Figure 1.B. Le Tableau 1.B présente de manière détaillée les principaux domaines d'application des piles à combustible [7]. Ce tableau met en évidence la place importante accordée aux PEMFC et aux SOFC.

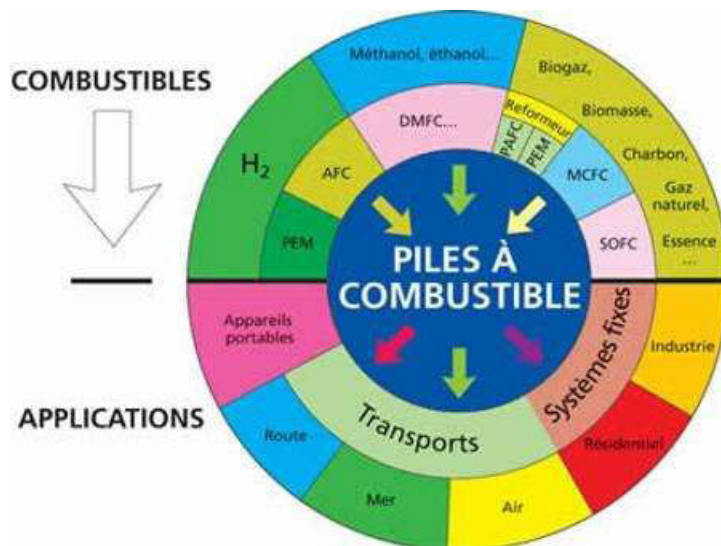


Figure 1.B : Les piles à combustible : les combustibles et leurs applications [8].

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Portable	×			×
Chaudière	×			×
Application industrielle		×	×	×
APU – Auxiliary Power Unit	×		×	×
Moteur	×		×	×
Centrale de production d'électricité			×	×

Tableau 1.B : Applications potentielles des piles à combustible [7].

Indépendamment des combustibles utilisés et de l'application envisagée, les piles à combustible doivent respecter certaines contraintes :

- ◆ haut rendement,
- ◆ durée de vie élevée,
- ◆ coût réduit,
- ◆ fiabilité élevée,
- ◆ tolérance au soufre,
- ◆ puissance massique élevée,
- ◆ temps de démarrage court,
- ◆ réponse dynamique élevée.

Même si ces exigences sont valables indépendamment du combustible utilisé, celui-ci possède une grande influence sur le fonctionnement du système. En particulier, l'hydrogène possède l'avantage de pouvoir être employé dans chaque type de pile. En conséquence, on s'intéresse brièvement dans la partie qui suit à la création d'une filière hydrogène.

## Annexe 1.2 : La filière hydrogène

« L'effet de stop & go qu'on a vécu pendant 15 ans est très certainement terminé. Même si le signal « prix des énergies fossiles » part un jour à la baisse, le contrechoc sera moins intense car le signal « gaz à effet de serre » sera suffisant pour contraindre à la maîtrise de l'énergie. » tel est le constat de Pierre Guyonnet, président de L'ATEE (Association Technique Energie Environnement), sur la situation énergétique en 2008 [9].

Cette situation amène l'ensemble des acteurs de l'Énergie (décideurs politiques, acteurs industriels et agences), à considérer la question de la maîtrise de la demande énergétique. Même si cela constitue une priorité, cette question ne va pas sans celle d'un approvisionnement abondant, fiable et sécurisé. Cela conduit à poser une question fondamentale : quelle énergie pour le futur ? En effet, en 2008, les perspectives d'une économie encore basée sur le pétrole sont sérieusement ébranlées, compte tenu du prix relativement élevé du baril et de ses fluctuations, ainsi que des émissions de CO<sub>2</sub> engendrées. L'industrie nucléaire ne peut se substituer entièrement à cette économie du pétrole et elle est également la source de sérieux problèmes géopolitiques. En conséquence, d'autres filières se positionnent comme candidates potentielles pour l'approvisionnement énergétique. Parmi elles, on distingue la filière des énergies renouvelables, des biocarburants et de l'hydrogène.

### La filière hydrogène

Ressource "élémentaire" particulièrement abondante à l'échelle de notre planète – non seulement dans l'immensité de ses eaux océaniques et fluviales, mais aussi dans l'ensemble du monde organique, depuis la biomasse jusqu'aux hydrocarbures eux-mêmes –, l'hydrogène apparaît potentiellement comme une gigantesque manne à haute capacité de libération d'énergie. Mais l'hydrogène n'en reste pas moins une ressource paradoxale. Il n'existe nulle part sur Terre à l'état isolé. Il faut donc d'abord le produire, moyennant le recours à d'autres sources énergétiques primaires. Deux procédés pour ce faire sont déjà accessibles : on peut, d'une part, extraire l'hydrogène des ressources fossiles, tout en capturant et séquestrant les émissions de CO<sub>2</sub> ; d'autre part, il peut aussi être obtenu en procédant à l'électrolyse de l'eau, c'est-à-dire par une fourniture d'énergie électrique.

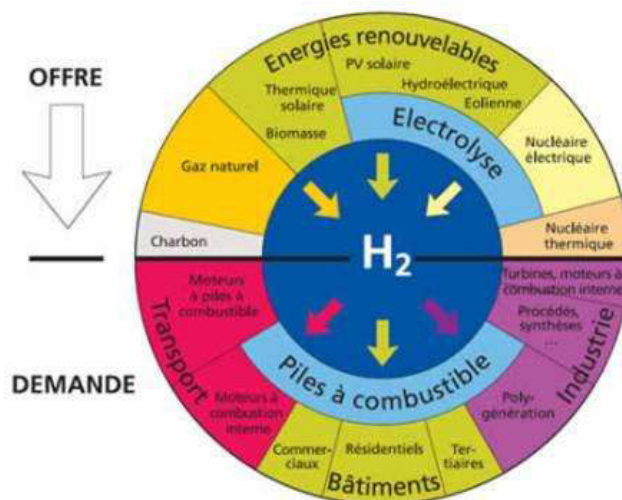


Figure 1.C : La filière hydrogène en image [8].

Une fois produit, l'hydrogène peut ensuite être stocké et transporté pour répondre à la demande. Tel que la Figure 1.C le montre, l'hydrogène n'est plus considéré comme un carburant direct, mais bien plus largement, comme un nouveau vecteur énergétique, ce qui rend la question des ressources d'autant plus cruciale.

Certes, l'hydrogène n'est pas la réponse universelle à tous nos besoins énergétiques. Mais il fera partie du bouquet des solutions comme vecteur, en complément de l'électricité et des biocarburants.

### **Et ses limites actuelles**

Des craintes, de la part des scientifiques et du grand public, existent sur la dangerosité de l'hydrogène, sur sa fabrication et sur son stockage. Une seconde difficulté apparaît lorsque l'on s'intéresse à l'aspect législatif, réglementaire et financier de la filière hydrogène. En effet, même si les technologies sont disponibles, ces questions doivent être résolues avant une introduction sur le marché.

Au final, le constat partagé aujourd'hui entre experts tend vers un réalisme pragmatique entre le scepticisme exagéré des uns et l'optimisme irréaliste des autres, car l'hydrogène a au moins deux atouts maîtres. C'est potentiellement une solution pour réduire drastiquement les émissions de gaz à effet de serre des transports. L'hydrogène "propre" n'est pas difficile à fabriquer, soit à partir des énergies fossiles avec séquestration du CO<sub>2</sub>, soit à partir des énergies renouvelables ou du nucléaire par électrolyse de l'eau. L'hydrogène est d'ailleurs le moyen de développer les énergies renouvelables, car il permet de stocker l'énergie produite de manière intermittente par le vent, le soleil ou les marées.

### **Les initiatives pour la création d'une filière hydrogène en Europe**

La filière hydrogène possède des atouts et des qualités attractives, et de grands projets avec des financements conséquents sont lancés au Japon, aux Etats-Unis, au Canada, en Corée du Sud, en Chine ou bien encore dans l'Union Européenne. L'exemple du JTI est parlant : la Commission européenne a lancé en octobre 2007 une "Initiative technologique commune" (JTI), fédérant des partenariats public-privé autour de l'hydrogène énergie et l'a dotée de près de 500 millions d'euros sur sept ans [10].

Autre exemple en Allemagne. En collaboration avec l'industrie, le gouvernement fédéral encourage la recherche appliquée sur les systèmes de propulsion utilisant la filière hydrogène/pile à combustible. L'organisation nationale pour les technologies de l'hydrogène et des piles à combustible (Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie – NOW [11]), créée récemment, a pour mission d'accélérer le développement et la préparation à la mise sur le marché de produits compétitifs à l'échelon international. Le gouvernement et l'industrie alloueront ensemble au cours des années 2008-2018 un milliard d'euros aux technologies de substitution de l'essence. L'objectif est clair et net : la recherche-développement doit déboucher sur des produits commercialisables destinés à assurer l'approvisionnement en énergie. L'aptitude à un usage quotidien des technologies de l'hydrogène et des piles à combustible déjà opérationnelles est mise à l'essai dans des projets de démonstration présentés clairement.

Cette filière doit permettre dans le futur d'alimenter un certain nombre de systèmes fonctionnant à l'hydrogène, et en particulier, les piles à combustible, parmi lesquelles les PEMFC proposent de nombreuses perspectives intéressantes.

# Bibliographie

- [1] J. Ramousse, Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, Thèse de doctorat INPL, 2005
- [2] H. Ju, H. Meng, C.Y. Wang, A single phase, non isothermal model for PEM fuel cell, *Int. J. of Heat and Masse tranfer*, 48 : 1303 – 1315, 2005
- [3] M. Boillot, Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM, Thèse de doctorat INPL, 2005
- [4] L. Jörissen, H. Einhart, J. Scholta, P. Konold, M. Wehrheim, Herstelltechnik für Brennstoffzellen : vom Handwerk zu robotergestützten Fertigungsverfahren, VDI Berichte, N°2036, pp. 263-276, 2008.
- [5] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **178 (1)**, 2008, pp 103-117
- [6] Forschungszentrum Jülich : [www.fuelcells.de](http://www.fuelcells.de)
- [7] W. Winkler, Internationale Entwicklung und Perspektiven von Brennstoffzellen, VDI Berichte, N°2036, pp. 15-33, 2008.
- [8] Pile à combustible – La fée hydrogène : l'énergie de demain ? <http://www.futura-sciences.com/fr/>
- [9] P. Guyonnet, *Énergie plus*, **407**, 2008
- [10] <https://www.hfpeurope.org/hfp/jti>
- [11] <http://www.now-gmbh.de/>





# Chapitre 2 : Modélisation du transport dans les membranes de PEMFC

<i>Nomenclature</i>	24
1. Introduction	29
2. Les membranes Nafion	30
2.1. Structure des membranes Nafion	31
2.2. Modélisation du transport dans les membranes Nafion	33
2.2.1. Échelle microscopique : mécanique statistique et dynamique moléculaire	33
Mécanique statistique	33
Dynamique moléculaire	33
2.2.2. Échelle mésoscopique : théorie de Poisson-Boltzmann	34
2.2.3. Échelle macroscopique : vers un modèle global des PEMFC	36
Modèle hydraulique	36
Modèle diffusif	38
2.3. Étude du modèle de Springer	39
2.4. Conclusions : plaidoyer pour un modèle de transport physique	41
3. Transport d'eau et de protons dans un capillaire chargé uniformément en surface	42
3.1. Base géométrique du modèle	42
3.2. Double couche électrique : introduction de $\sigma_{eff}$	43
Couche diffuse	44
Couche de Stern et densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$	45
Introduction du paramètre $\alpha$	46
3.3. Répartition spatiale des protons et du potentiel électrostatique	47
3.3.1. Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann	47

3.3.2. Résultats	50
Comparaison des différentes géométries	50
Influence de la permittivité relative de l'eau $\epsilon_r$ et de ses variations	51
Effets de la taille des pores $r_0$	53
Effets de la densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$	54
3.3.3. Conclusion	55
3.4. Écoulement de la solution chargée et transport des protons	55
3.4.1. Résolution analytique de l'équation de Stokes	55
Écoulement de Poiseuille	57
Écoulement par électro-osmose	58
Profils de vitesse réduite	58
Remarque sur la viscosité dynamique de la solution	60
3.4.2. Résolution analytique de l'équation de Nernst-Planck	61
3.5. Conclusion : relation d'Onsager	62
4. Transport d'eau et de charges dans un milieu poreux : application à une membrane de pile à combustible	63
4.1. Homogénéisation du modèle capillaire	63
4.2. Comparaison du modèle capillaire aux modèles de la littérature	65
4.2.1. Comparaison avec le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge	65
4.2.2. Comparaison avec le modèle diffusif de Springer	67
4.2.3. Conclusions	68
4.3. Variations de la conductivité ionique et du coefficient électro-osmotique avec la teneur en eau et la température	69
4.3.1. Hypothèses	69
Variations de $r_0$ et de $\epsilon_w$ avec $\lambda$	70
Variations de $\sigma_{eff}$ avec $\lambda$	71
4.3.2. Membrane équilibrée avec de la vapeur d'eau	72
Influence de la taille maximale des pores	72
Influence de la densité surfacique de charge	73
Influence de la température	73
Influence du modèle de permittivité relative	75

4.3.3. Membrane équilibrée avec de l'eau liquide	76
Influence du modèle de variation de la porosité	76
Effets conjugués de la taille des pores et de la densité surfacique de charge	77
Influence du modèle de permittivité relative	78
4.4. Conclusions	79
5. Conclusions & perspectives	79
<i><u>Annexe 2.1 : Isothermes de sorption dans la membrane</u></i>	<i>81</i>
<i><u>Annexe 2.2 : Revue des coefficients de transport dans les membranes Nafion</u></i>	<i>85</i>
<i><u>Annexe 2.3 : Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann</u></i>	<i>89</i>
Cas de deux plaques parallèles	89
Pore cylindrique et permittivité relative de l'eau constante	90
Pore cylindrique et permittivité relative de l'eau variable	95
<i><u>Annexe 2.4 : Résolution analytique des équations de transport dans le pore</u></i>	<i>102</i>
Équations de transport dans le pore et relation de Onsager	102
Coefficients de transport : Permittivité relative constante	106
Coefficients de transport : Permittivité relative variable	108
<i>Bibliographie</i>	<i>110</i>

# Nomenclature

## Notations associées à une lettre de l'alphabet romain

$a_{H_2O}$	-	humidité relative
$c_i$	$mol.m^{-3}$	concentration de l'espèce ionique $i$
$C_f$	$mol.m^{-3}$	concentration en charges fixes dans la membrane
$D_{ij}^*$	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion effective de l'espèce $i$ dans l'espèce $j$
$EW$	$g.mol^{-1}$	poids équivalent
$E_m$	$m$	épaisseur nominale de la membrane sèche
$E$	$V.m^{-1}$	champ électrique
$F$	$C$	constante de Faraday ( $F=96485 \ C$ )
$\Delta G_i$	$J.mol^{-1}$	variation d'énergie de Gibbs de l'espèce ionique considérée entre un milieu étudié et le vide.
$H$	$m$	demi-hauteur entre les plans parallèles
$IEC$	$mol.g^{-1}$	capacité d'échange ionique
$i$	$A.m^{-2}$	densité de courant
$k_b$	$J.K^{-1}$	constante de Boltzmann ( $k_b=1,381 \cdot 10^{-23} \ J.K^{-1}$ )
$K$	$m^2$	perméabilité
$K_p$		perméabilité absolue
$K_E$		perméabilité électrocinétique
$L_{PP}^*$	$m^4.N^{-1} s^{-1}$	coefficient hydraulique
$L_{PE}^*=L_{EP}^*$	$m^2.V^{-1}.s^{-1}$	coefficient électro-osmotique
$L_{EE}^*$	$S.m^{-1}$	conductivité ionique
$l$	$m$	longueur réelle du pore
$L$	$m$	épaisseur de la membrane
$L_D$	$m$	longueur de Debye
$M$	$g.mol^{-1}$	masse molaire
$N_i$	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	densité de flux de protons de l'espèce ionique $i$
$n$	-	nombre de pore par unité de surface
$p$	$Pa$	pression
$R$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfait ( $R=8,314 \ J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$r_0$	$m$	rayon du pore

$r_1$	$m$	position de l'interface entre les zones de faible et de grande permittivité
$r$	$m$	coordonnée radiale
$T$	K	température
$u_i$	$m.s^{-1}$	vitesse de l'espèce ionique $i$
$u_P(r)$	$m.s^{-1}$	vitesse locale de Poiseuille
$u_E(r)$	$m.s^{-1}$	vitesse locale d'électro-osmose
$u(r)$	$m.s^{-1}$	vitesse locale de la solution
$u_P^*(r)$	-	vitesse réduite de Poiseuille
$\langle u_P \rangle^f$	$m.s^{-1}$	vitesse moyenne intrinsèque de Poiseuille
$u_E^*(r)$	-	vitesse réduite d'électro-osmose
$\langle u_E \rangle^f$	$m.s^{-1}$	vitesse moyenne intrinsèque d'électro-osmose
$v$	$m.s^{-1}$	vitesse du solvant
$x$	$m$	coordonnée axiale
$y$	$m$	coordonnée transversale
$z_i$	-	valence de l'espèce ionique $i$

#### Notations associées à une lettre de l'alphabet grec

$\alpha$	-	proportion de protons dans la couche diffuse
$\delta$	$m$	paramètre définissant la condition de glissement dans le pore
$\epsilon_w$	-	porosité de la membrane
$\epsilon_0$	$A^2.s^4.m^{-3}.g^{-1}$	permittivité absolue
$\epsilon_r$	-	permittivité relative de l'eau
$\epsilon_b$	-	permittivité relative du bulk
$\epsilon_l$	-	permittivité relative réduite
$\zeta$	$V$	potentiel Zêta
$\eta_w$	$N.S.m^{-2}$	viscosité dynamique de l'eau
$\kappa^*$	$S.m^{-1}$	partie diffusive de la conductivité ionique
$\lambda$	-	teneur en eau
$\mu_d$	$C.m^{-1}$	moment dipolaire du solvant ( $\mu_d=6,17 \cdot 10^{-30} C.m^{-1}$ )
$\tilde{\mu}_i$	$J.mol^{-1}$	potentiel électrochimique de l'espèce ionique $i$
$\xi$	-	coefficient électro-osmotique
$\pi$	$Pa$	pression de Donnan
$\rho_e$	$C.m^{-3}$	densité volumique de charge

$\rho$	$g.m^{-3}$	masse volumique
$\sigma$	$C.m^{-2}$	densité surfacique de charge
$\sigma_0$	$C.m^{-2}$	densité surfacique de charge à l'interface solide – électrolyte
$\sigma_i$	$C.m^{-2}$	densité surfacique de charge spécifiquement adsorbée
$\sigma_d$	$C.m^{-2}$	densité surfacique de charge « diffuse »
$\sigma_{eff}$	$C.m^{-2}$	densité surfacique de charge effective
$\tau$	-	tortuosité
$\varphi$	$V$	potentiel électrostatique
$\bar{\varphi}$	-	potentiel électrostatique réduit
$\phi$	$V$	potentiel électrique macroscopique (Bernardi-Verbrugge)
$\Phi$	$V$	potentiel électrique
$\Psi$	$V$	potentiel électrique macroscopique suivant la direction longitudinale

### Indices et exposants

$SO_3^-$	groupement sulfonate
$H^+$	proton
$m$	membrane
$b$	bulk
$l$	de la solution chargée
$BV$	Bernardi et Verbrugge
$P$	hydraulique ou Poiseuille
$E$	électro-osmose
$\psi$	électrocinétique
$Osmose$	électro-osmotique
$Diff$	diffusif
$w$	eau
$a$	anode
$c$	cathode
$eff$	effectif
$dry$	relatif à la membrane sèche
$*$	grandeur réduite
$\langle . \rangle$	valeur moyenne sur le milieu
$\langle . \rangle^f$	valeur moyenne intrinsèque
$\phi$	électro-osmotique

<i>Cyl</i>	grandeur relative au modèle capillaire
<i>vap</i>	grandeur relative à une membrane en équilibre avec de la vapeur d'eau
<i>sat</i>	grandeur relative à une membrane en équilibre avec de la vapeur saturante
<i>liq</i>	grandeur relative à une membrane en équilibre avec de l'eau liquide
<i>max</i>	maximal





Une pile à combustible de type PEMFC est assemblée autour d'un élément central, l'électrolyte. Actuellement, pour les PEMFC fonctionnant à faible température ( $T < 90^{\circ}\text{C}$ ), des membranes polymères sont souvent utilisées. Dans ce chapitre, on étudie les phénomènes de transport couplés d'eau et de charges dans les membranes. Après une courte introduction sur les différents types de membrane utilisés dans les piles à combustible, on se concentre plus particulièrement sur les membranes perfluorosulfonées et les différentes approches utilisées pour modéliser les transferts couplés d'eau et de charges. Ensuite, un modèle capillaire, basé sur une description géométrique de la membrane et une description physique des phénomènes, est développé. Il est appliqué aux membranes de type Nafion pour décrire le transport d'eau et de protons. Les résultats du modèle sont comparés aux résultats de la littérature.

## 1. Introduction

Dans une pile en fonctionnement, des protons sont produits à l'anode suite à l'oxydation de l'hydrogène et doivent rejoindre la cathode où ils se recombinent avec l'oxygène pour former de l'eau. L'électrolyte sert de support au transport des protons et doit posséder les propriétés suivantes :

- ♦ une bonne conduction ionique,
- ♦ l'imperméabilité aux gaz pour éviter toute combustion directe du carburant,
- ♦ une bonne tenue mécanique et chimique,
- ♦ une longue durée de vie.

Par contre, aucune recommandation générale n'existe concernant le transport de l'eau. Actuellement, de nombreuses membranes respectent ces critères de fonctionnement. Comme il est possible de le voir sur la Figure 2.1, elles sont décomposées en 5 catégories par Smitha et al. [1].

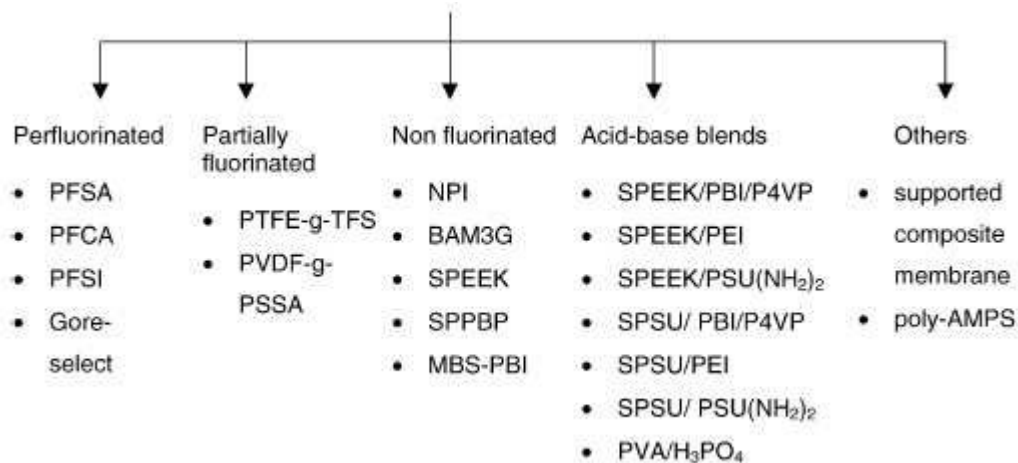


Figure 2.1 : Classification des familles de membranes utilisées comme électrolyte [1].

Historiquement, les membranes perfluorosulfonées de type Nafion sont les membranes les plus utilisées dans les piles à combustible de type PEMFC. Elles ont une bonne stabilité chimique et possèdent une bonne conductivité ionique lorsqu'elles sont bien hydratées :  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $80^{\circ}\text{C}$  et 100% d'humidité relative [2]. Toutefois, cela nécessite d'établir une stratégie d'humidification.

Par ailleurs, elles possèdent une température de transition vitreuse de l'ordre de 130°C et ne peuvent pas être utilisées en pile pour des températures supérieures à 90°C [3]. L'essentiel des activités de recherche sur les nouvelles membranes vise donc à dépasser ces deux principales limitations. Or, actuellement, les nouveaux matériaux possèdent des conductivités ioniques souvent plus faibles que celles du Nafion, leur durée de vie demeure encore limitée et d'autres contraintes sont liées à leur usage en pile. Par exemple, un des problèmes des membranes PBI (polybenzimidazole) concerne la stabilisation de l'acide phosphorique en présence d'eau liquide. Compte tenu de leurs qualités, les membranes perfluorosulfonées, comme le Nafion ou le Gore, sont encore majoritairement utilisées dans les PEMFC, surtout pour des fonctionnements à faible température.

## 2. Les membranes Nafion

La membrane Nafion® a été développée dans les années 1970 par la société *Dupont de Nemours*. Le polymère est formé d'un squelette fluoro-carboné et de groupements acides sulfoniques. Sa structure chimique est donnée sur la Figure 2.2. Le nombre de motifs dans le corps principal et dans la chaîne pendante peuvent varier.

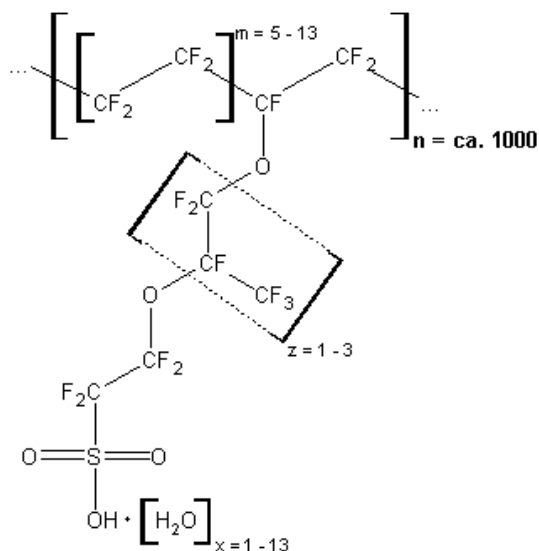


Figure 2.2 : Structure chimique du Nafion.

Les membranes Nafion sont usuellement notées Nafion XYZ où XY\*100 correspond au poids équivalent  $EW$  en  $\text{mol.g}^{-1}$  et Z désigne l'épaisseur nominale de la membrane sèche en milles (1 milles  $\approx 25\mu\text{m}$ ). L'épaisseur du Nafion est généralement égale à 2, 5 et 7 milles, soit 50, 125 et 170  $\mu\text{m}$ . Le poids équivalent  $EW$  est le poids de polymère par mole de sites actifs  $\text{SO}_3^-$ . Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique  $IEC$  qui représente la quantité de groupements sulfonates introduite par gramme de polymère. Pour un fonctionnement en pile à combustible, il a été constaté que le poids équivalent optimum est généralement compris entre 900 et 1350  $\text{mol.g}^{-1}$ .

L'intérêt actuel pour les membranes Nafion provient de leur usage comme conducteur protonique dans les PEMFC. En conséquence, elles ont largement été étudiées durant les trois dernières décennies et un état de l'art sur les connaissances liées au Nafion est proposé par Mauritz et Moore [4]. Une première problématique (non complètement résolue) concerne la structure de ce matériau et son évolution en fonction de son hydratation. D'autres recherches se concentrent sur la description des mécanismes de transport dans la membrane et leur modélisation.

## 2.1. Structure des membranes Nafion

Lorsqu'elles sont placées dans un environnement plus ou moins humide, les membranes Nafion adsorbent (ou désorbent) une certaine quantité d'eau et gonflent ou dégonflent dans toutes les directions jusqu'à atteindre un état d'équilibre [5]. L'hydratation de la membrane est généralement caractérisée par sa teneur en eau notée  $\lambda$ , définie comme le nombre de molécules d'eau contenues dans la membrane par site actif.

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (1)$$

En Annexe 2.1 sont présentés quelques résultats expérimentaux et théoriques concernant la sorption dans les membranes Nafion [6-21]. Trois points importants sont à noter :

- ♦ À humidité relative donnée, la quantité d'eau adsorbée dépend de la nature du prétraitement imposé au matériau. Dans le cas du Nafion, Yeo et Yeager [22] distinguent trois types de membrane selon leur prétraitement thermique :
  - E-form  $\leftrightarrow$  *expanded form* : traitée dans l'eau bouillante
  - N-form  $\leftrightarrow$  *normal form* : séchée sous vide à 80°C
  - S-form  $\leftrightarrow$  *shrunk form* : séchée sous vide à 105°C

Hinatsu et al [7] constatent que les membranes de forme E adsorbent plus d'eau que les membranes séchées à haute température (formes N et S).

- ♦ La quantité d'eau adsorbée est d'autant plus importante que l'environnement est humide. La membrane adsorbe plus d'eau lorsqu'elle est plongée dans l'eau liquide que dans un environnement saturé en humidité : ce phénomène est appelé paradoxe de Schröder [23].
- ♦ Enfin, lorsque la température augmente, moins d'eau est adsorbée. C'est en tout cas ce que l'on peut déduire des données de [6] et de [7].

Lors des 30 dernières années, de nombreuses études ont porté sur la caractérisation morphologique des membranes Nafion en vue de déterminer la structure des ionomères perfluorosulfonés pour différents états d'hydratation.

L'élaboration de modèles structuraux de membranes est basée sur l'interprétation d'expériences de diffusion de rayonnement de neutrons ou de rayons X aux petits angles (SANS ou SAXS). Ces techniques permettent d'étudier des structures complexes plus ou moins organisées sur des échelles allant de l'Angström au micromètre [24].

Un modèle structural de membrane Nafion hydratée à température ambiante a été pensé par Gierke et al. [25] et Hsu et Gierke [26] à la fin des années 1970. Il fut longtemps le plus répandu et une représentation en est donnée sur la Figure 2.3.a. Lorsque la membrane est humidifiée, des agrégats de sites ioniques solvatés (cluster) d'environ 40 Å de diamètre sont supposés se former dans la matrice du polymère. Au-delà d'un seuil de percolation, ces agrégats sont reliés entre eux par des canaux d'une dizaine d'Angström de diamètre, permettant la diffusion des ions et des molécules d'eau au sein de la membrane. Si l'existence des clusters est confirmée par d'autres expériences référencées dans [4], le concept de canaux a quant à lui été introduit pour permettre de retrouver les propriétés de transport du Nafion. Même si un réseau de pores peut exister dans la membrane, les expériences de Hsu et Gierke [26] n'ont pas pu le mettre en évidence.

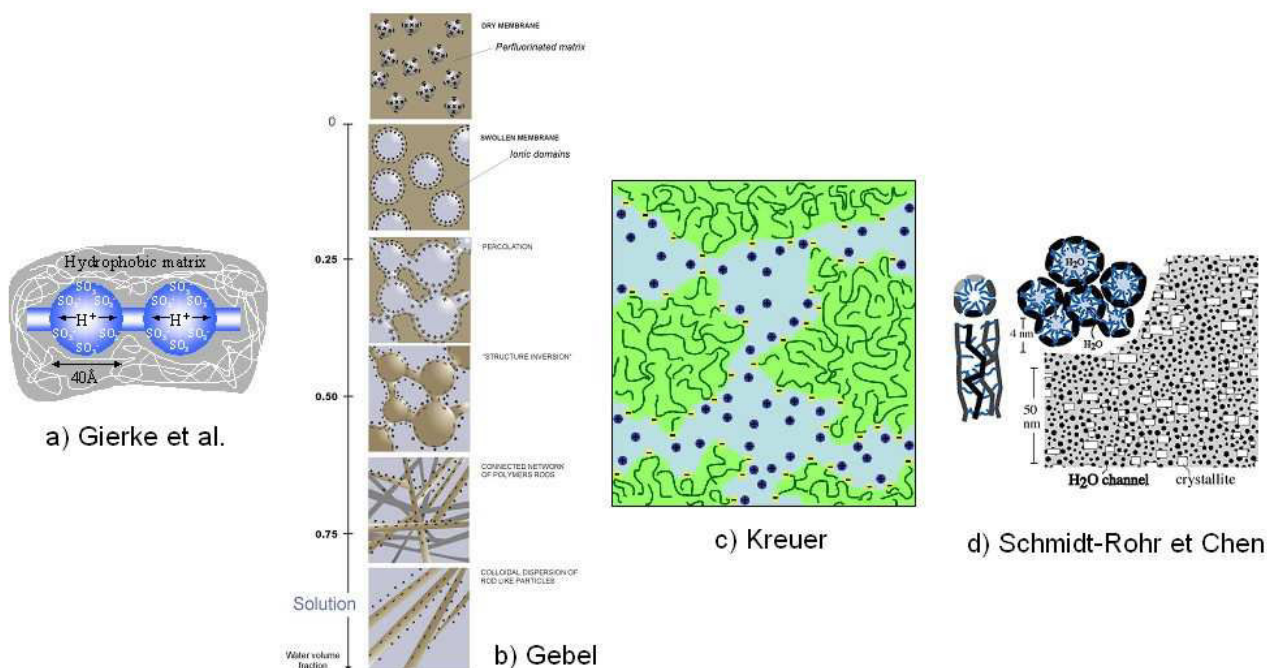


Figure 2.3 : Représentations structurales des membranes Nafion selon  
a) Gierke et al. [25], b) Gebel [27], c) Kreuer [28], d) Schmidt-Rohr et Chen [29].

Les connaissances et les techniques d'investigation se perfectionnant, les études par SAXS ont pu fournir de plus amples informations. À partir d'expériences menées pour différents états d'hydratation de la membrane, Gebel [27] a proposé une description conceptuelle pour le gonflement de la membrane (Figure 2.3.b). Dans ce modèle qualitatif, la membrane faiblement humidifiée contient des clusters ioniques sphériques d'environ 1.5 nm de diamètre. Les premiers effets de l'introduction d'eau dans la membrane sont le gonflement et la percolation des clusters. Au fur et à mesure que la fraction volumique d'eau augmente, il se produit un phénomène d'inversion de phase au sein de la membrane : l'eau « entoure » la matrice de la membrane. Pour les fortes teneurs en eau, la membrane se dissout en une suspension colloïdale d'objets polymériques allongés. Pour des conditions de fonctionnement du type de celles des piles à combustible, la description proposée par Gebel est similaire à celle présentée par Gierke et al. [27].

À partir des données de Gebel [27], Kreuer [28] propose un modèle microstructural de type milieu poreux, dont une vue est fournie sur la Figure 2.3.c. Ce modèle suppose que la matrice polymère est hydrophobe et que la phase fluide forme un réseau périodique de canaux cylindriques hydrophiles. Naturellement, ces canaux sont remplis d'eau et de protons.

Dans des travaux plus récents, Schmidt-Rohr et Chen [29] et Schmidt-Rohr [30] ont interprété des données obtenues par Rubatat et al. [31] par SAXS pour des membranes hydratées. Pour une fraction volumique d'eau de 20%, les simulations montrent que des canaux d'eau entourés de branches partiellement hydrophobes sont formés. Ces canaux possèdent un diamètre compris entre 1.8 et 3.5 nm, avec une valeur moyenne de 2.4 nm. Une représentation de ce modèle est donnée sur la Figure 2.3.d. Cette vue est légèrement différente de celles proposées jusqu'à présent et permettrait d'expliquer la diffusion rapide de l'eau et des protons au travers des membranes Nafion.

L'ensemble des travaux portant sur les études structurales semble converger vers une structure poreuse du Nafion, dont les pores, chargés en surface, possèdent une taille caractéristique de quelques nanomètres. Plus la fraction volumique d'eau augmente, plus la membrane gonfle : la taille et le nombre de pores augmentent.

## **2.2. Modélisation du transport dans les membranes Nafion**

Dans les piles à combustible, la membrane Nafion doit transporter les protons de l'anode vers la cathode. Ces membranes étant hydratées, le transport de l'eau doit être pris en compte également. Dans cette partie, on ne s'intéresse qu'à la modélisation des phénomènes de transport dans le Nafion. L'objectif est de décrire les phénomènes élémentaires de transport et d'en déduire les propriétés du transport macroscopique. Cette modélisation est faite à différentes échelles : microscopique, mésoscopique ou macroscopique.

### **2.2.1. Échelle microscopique : mécanique statistique et dynamique moléculaire**

À l'échelle microscopique, des techniques basées sur la mécanique statistique et la dynamique moléculaire sont utilisées pour décrire les mécanismes de transport. Ces techniques considèrent tous les atomes d'un système moléculaire et seul un fragment de pore est étudié. Typiquement, les systèmes étudiés ont des tailles inférieures à 100 atomes. Une synthèse des outils de simulation et des mécanismes de transport des protons dans les membranes a été effectuée par Kreuer et al. [32].

#### **Mécanique statistique**

La mécanique statistique cherche à expliquer le comportement de systèmes macroscopiques à partir de leurs caractéristiques microscopiques. Elle permet d'étudier le mouvement brownien des particules (suivi individuel de leur position dans un fluide) et se base sur une hypothèse principale qui veut que les équations de la mécanique classique restent valables en moyenne (principe de Langevin). Il est alors possible d'étudier les interactions entre les différentes molécules présentes dans les pores de la membrane. Par exemple, Paul et Paddison [33] ont utilisé cette technique de simulation afin d'évaluer la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  dans un pore cylindrique rempli d'eau et d'ions en formulant une hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Ils en ont déduit des variations radiales pour  $\epsilon_r$  dans le pore. Ces variations sont discutées dans le paragraphe suivant et dans la partie 3.3.1. Toutefois, une étude basée sur la mécanique statistique nécessite d'introduire des densités de probabilités, complexifiant ainsi l'étude globale.

#### **Dynamique moléculaire**

Une autre technique de modélisation à très petite échelle est la dynamique moléculaire. Elle permet de simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps. La trajectoire d'une molécule est calculée en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Ces simulations sont effectuées pendant quelques nanosecondes pendant lesquelles le temps est discrétisé. Le système est composé d'une centaine de molécules ; chaque molécule est considérée comme une entité dynamique pour laquelle la position des atomes évolue au cours du temps. À chaque pas de temps, la seconde loi de Newton permet de connaître la vitesse et la position de chaque atome en connaissant les forces s'y exerçant. Dans le cas des membranes Nafion, on recense quatre types de forces : les interactions entre les atomes, les forces aux interfaces, les contraintes permanentes (par

exemple la température) et les forces motrices (gravité, gradients de pression et de concentration) [34]. La manière de déterminer les forces d'interaction atomique (ou les potentiels dont dérivent ces forces) caractérise le type de simulation. Si les potentiels sont calculés précisément à partir des principes de la mécanique quantique, on parle de dynamique moléculaire *ab initio*. En revanche, si les forces dérivent d'un potentiel prédéterminé, fixé empiriquement ou déterminé par le calcul d'une structure électronique, on parle de dynamique moléculaire *a priori*. Cette méthode a majoritairement été utilisée pour étudier le transport des protons dans le Nafion.

Les mouvements des atomes peuvent donc être vus comme des vibrations autour d'un minimum d'énergie. Leur détermination pour chaque molécule permet d'obtenir des informations fondamentales sur la structure locale de la membrane, la diffusion des protons, l'agréation de groupements ioniques (à travers la formation de liaisons hydrogène) ou bien encore la dissociation des protons des groupements sulfonates [34-42]. Din et Michaelides [34] ont mené par exemple une étude dans des pores cylindriques chargés en surface, dans lesquels s'écoule une solution électrolytique (eau + protons). Le rayon des pores est de l'ordre du nanomètre et la densité surfacique de charge  $\sigma$  dans le pore est constante et égale à -0,1 ou -0,2 C.m<sup>-2</sup>. Globalement, les auteurs constatent qu'une forte concentration de protons non hydratés (peu volumineux) est adsorbée près de la paroi chargée, tandis qu'une seconde couche de protons hydratés (donc plus volumineux) est observée à quelques Angströms de la surface. Plus la densité surfacique de charge  $\sigma$  est importante, plus le nombre d'ions attirés vers la paroi augmente. Enfin, en présence d'une forte teneur en eau dans le pore, la proportion de protons hydratés est plus importante.

Les informations obtenues par des simulations de dynamique moléculaire sont nombreuses et riches. D'une manière générale, l'influence de paramètres tels que la température, la teneur en eau, la capacité d'échange ionique ou bien encore les caractéristiques physiques et chimiques des chaînes principales et pendantes ont été étudiées dans la littérature [43-46]. Toutefois, la résolution des équations de mouvement ne se fait qu'au moyen de méthodes numériques complexes.

### 2.2.2. Échelle mésoscopique : théorie de Poisson-Boltzmann

La modélisation à l'échelle mésoscopique a été l'objet d'une grande attention. Elle consiste à appliquer des lois macroscopiques de transport à la structure microscopique de la membrane. Dans les années 1970, Gross et Osterle [47] ont développé un modèle de transferts couplés dans un pore cylindrique chargé avec une densité surfacique de charge uniforme. Ils utilisent la théorie de Poisson-Boltzmann pour décrire les interactions entre le champ électrostatique et la concentration en ions dans le pore. Connaissant la densité volumique de charge  $\rho_e$ , l'équation de Poisson permet de calculer le potentiel électrostatique  $\varphi$  dans le pore :

$$\vec{\nabla}(\epsilon_r \vec{\nabla} \varphi) = - \frac{\rho_e}{\epsilon_0} \quad (2)$$

$$\rho_e = F \sum_i z_i c_i^m \quad (3)$$

$c_i^m$  est la concentration de l'espèce ionique mobile  $i$  de charge  $z_i$  dans le pore. Elle est donnée par la loi de distribution statistique de Boltzmann :

$$c_i^m(r) = c_i^b \exp\left(- \frac{z_i F \varphi(r)}{R T}\right) \quad (4)$$

avec  $c_i^b$  la concentration de l'espèce ionique dans une solution externe ou dans un bulk. Le bulk est un point de la solution où la relation d'électroneutralité est vérifiée : les effets des charges positives et négatives s'annulent, le potentiel électrostatique de double couche est nul. Cette équation tient compte des forces d'attraction / répulsion entre les protons et la surface chargée. Afin de compléter la description des phénomènes à l'échelle du pore, certains auteurs comme Koter [48, 49], Cwirko et Carbonell [50, 51] et Pintauro et al. [52-56] utilisent une équation de Boltzmann modifiée (5) pour déterminer la concentration en ions. Cette équation, élaborée par Gur et al. [57] et reprise par Verbrugge et Hill [58], tient compte des effets de saturation diélectrique au voisinage d'une surface chargée :

$$c_i^m(r) = c_i^b \exp \left( - \frac{z_i F \varphi(r)}{R T} - \frac{\Delta^m G_i(r) - \Delta^b G_i}{R T} \right) \quad (5)$$

$\Delta G_i$  est la variation d'énergie de Gibbs de l'espèce ionique considérée entre un milieu étudié et le vide. Le second terme de l'exponentielle prend en compte les forces d'hydratation s'exerçant sur les protons. Ces forces existent car les interactions entre les ions et le solvant ne sont pas uniformes dans un pore chargé. Des études théoriques permettant de déterminer les forces d'hydratation ont été menées par Bontha et Pintauro [53] et par Eikerling et Kornyshev [59].

Une autre modification de la théorie classique de Poisson-Boltzmann est obtenue en prenant en compte le confinement de l'eau dans des régions possédant des tailles caractéristiques de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement, un pore de membrane Nafion). Un champ électrostatique élevé peut entraîner une réduction significative de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  par rapport à celle du bulk  $\epsilon_b$  [50, 51]. C'est le cas aux abords de la paroi chargée d'un pore. Cet effet a été considéré par de nombreux auteurs [48-56] à l'aide de l'équation de Booth [60] :

$$\epsilon_r = n^2 + 3 \frac{(\epsilon^0 - n^2)}{\beta_B \nabla \varphi} \left[ \frac{1}{\tanh(\beta_B \nabla \varphi)} - \frac{1}{\beta_B \nabla \varphi} \right] \quad (6)$$

$$\beta_B = 5 \frac{\mu_d}{2 k_b T} (n^2 + 2) \quad (7)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction du solvant,  $\mu_d$  le moment dipolaire du solvant et  $k_b$  la constante de Boltzmann. L'examen de cette équation montre que  $\epsilon_r$  diminue au fur et à mesure que le champ électrostatique augmente. Les molécules du solvant se polarisent, s'orientent vers la paroi chargée du pore et leur mobilité est réduite. Comme cela a déjà été évoqué auparavant, Paul et Paddison [33] et Paddison [35] ont confirmé cette évolution à l'aide de la mécanique statistique. Toutefois, aucune information expérimentale n'est disponible dans la littérature concernant l'ordonnement des molécules d'eau dans ces conditions.

La théorie classique ou modifiée de Poisson-Boltzmann a donc souvent été utilisée pour décrire la répartition spatiale des protons dans le pore. Le solvant est considéré comme un fluide continu incompressible dont le déplacement est gouverné par l'équation de Navier-Stokes. D'après Choi et al. [61, 62], les mécanismes de transport des ions à l'échelle atomique sont bien décrits en terme de diffusion par l'équation de Nernst-Planck. La résolution de ces équations permet d'élucider le transport dans les membranes échangeuses d'ions. En supposant une permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  constante dans le pore, Gross et Osterle ont relié les profils de concentration en ions et de potentiel électrostatique dans le pore aux coefficients de transport de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles.



Verbrugge et Hill [58] ont montré les premiers la pertinence des prédictions de leur modèle en les comparant avec leurs données expérimentales. Cwirko et Carbonell [50, 51] ont confirmé le bon accord modèle/expérience en se basant sur les résultats de Narebska [63]. Plus récemment, Yang et Pintauro [56] ont développé un modèle avec une taille de pore variable. Ils montrent que les forces d'hydratation influencent largement la distribution spatiale des ions : les ions hydratés sont exclus des zones proches de la paroi chargée du fait de leur taille réelle. Dans tous les cas, les résultats numériques des modèles sont compatibles avec les données expérimentales relevées par les différents auteurs. Néanmoins, un modèle basé sur ces équations (en particulier, l'équation de Poisson-Boltzmann modifiée) nécessite d'être résolu numériquement et peut difficilement être introduit dans un modèle global de pile à combustible.

### 2.2.3. Échelle macroscopique : vers un modèle global des PEMFC

La modélisation à l'échelle macroscopique du transport de charge et de matière dans la membrane doit fournir des informations globales tout en tenant compte des mécanismes à l'échelle microscopique. Le transport des protons et de l'eau est régi par des équations générales, dont la résolution dépend des conditions aux interfaces, et s'exprime en fonction de paramètres mesurés sur lesquels il existe une incertitude. Deux types de modèles macroscopiques font référence dans la littérature [64] : le modèle diffusif de Springer [65] et le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge [66, 67]. Généralement, ces modèles sont détaillés dans des articles de synthèse traitant plus spécifiquement de la modélisation globale des performances d'une pile à combustible [68-71].

#### Modèle hydraulique

Le modèle hydraulique provient des travaux théoriques de Pintauro et Verbrugge [72]. Ils proposent une description quantitative de l'équilibre d'une membrane baignant dans une solution acide. Appliqué aux membranes PFSA (PerFluoroSulfonic Acid) placées dans un réservoir d'acide sulfurique, ce modèle a été validé expérimentalement par Verbrugge et Hill [58, 73]. Les concentrations des espèces dans les pores sont quantifiées à l'aide de radiotraceurs et sont proches de celles déterminées théoriquement par le modèle. Une fois validé, Bernardi et Verbrugge [66, 67] ont adapté ce modèle à des solutions diluées dans un milieu poreux et l'ont appliqué aux membranes de pile à combustible pour définir des coefficients de transport macroscopique.

Tel qu'il a été formulé par Bernardi et Verbrugge, le modèle hydraulique suppose la coexistence d'une phase solide (membrane) et d'une phase liquide (eau + protons). La phase solide est supposée inerte. Le déplacement de la solution chargée dans la membrane est le résultat de l'action d'un champ électrique et d'un gradient de pression. La vitesse moyenne de la solution électrolytique est donnée par l'équation de Schlögl [74, 75] :

$$\langle u \rangle = - \frac{K_p^{BV}}{\eta_w} \nabla p_b - \frac{K_\phi^{BV}}{\eta_w} C_f F \nabla \phi \quad (8)$$

où  $K_p^{BV}$  et  $K_\phi^{BV}$  désignent les perméabilités hydraulique et électrocinétique.  $C_f$  est la concentration en charges fixes dans la membrane et  $p_b$  est la pression de l'eau liquide dans le pore. La viscosité dynamique de l'eau  $\eta_w$  est supposée uniforme et égale à sa valeur de bulk.

Le mouvement des protons est engendré essentiellement par le déplacement du fluide à la vitesse de bulk. Le flux de protons peut être modifié par un phénomène de diffusion sous l'action d'un gradient du potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_{H^+}$  et il alors est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$N_{H^+} = c_{H^+} u - D_{wH^+}^* \nabla \tilde{\mu}_{H^+} \quad (9)$$

avec  $D_{wH^+}^*$  le coefficient de diffusion effective des protons dans l'eau. Si la concentration  $c_{H^+}$  est supposée uniforme dans la membrane, seul un gradient de potentiel électrique induit le déplacement par diffusion des particules chargées : on parle de migration. L'équation (9) se réécrit sous la forme suivante :

$$N_{H^+} = c_{H^+} u - D_{wH^+}^* \frac{F}{R T} c_{H^+} \nabla \phi \quad (10)$$

Moyennée sur la membrane, Bernardi et Verbrugge écrivent l'équation (10) comme :

$$\langle N_{H^+} \rangle = \langle c_{H^+} \rangle u - D_{wH^+}^* F \frac{\langle c_{H^+} \rangle}{R T} \nabla \phi \quad (11)$$

Dans leur modèle, Bernardi et Verbrugge supposent que la vitesse du solvant est uniforme sur une section droite d'un pore. En conséquence,  $\langle c_{H^+} u \rangle = \langle c_{H^+} \rangle u$ . De plus, l'électroneutralité est respectée dans le pore et il vient  $\langle c_{H^+} \rangle = C_f$ .

La densité de courant est donnée par :

$$i = F \langle N_{H^+} \rangle \quad (12)$$

En associant les équations (8) et (11), elle peut se réécrire comme :

$$i = - F \langle c_{H^+} \rangle \frac{K_P^{BV}}{\eta_w} \nabla p_b - \left[ F^2 \langle c_{H^+} \rangle \frac{K_\phi^{BV}}{\eta_w} C_f + D_{wH^+}^* F^2 \frac{\langle c_{H^+} \rangle}{R T} \right] \nabla \phi \quad (13)$$

La conductivité ionique est définie par le ratio  $i / \nabla \phi$  :

$$\kappa^{BV} = \underbrace{F^2 \langle c_{H^+} \rangle \frac{K_\phi^{BV}}{\eta_w} C_f}_{\text{terme convectif}} + \underbrace{D_{wH^+}^* F^2 \frac{\langle c_{H^+} \rangle}{R T}}_{\text{terme diffusif}} \quad (14)$$

Dans le cas des membranes Nafion, le fluide s'écoulant dans les pores contient des particules chargées (protons). Leur déplacement convectif contribue également à la densité de courant. La conductivité ionique est alors la somme d'un terme diffusif et d'un terme convectif. Le terme convectif existe pour ce modèle car il est supposé que les protons sont majoritairement présents dans la membrane, les ions  $HO^-$  étant négligés. Dans le cas d'une solution électrolytique symétrique (autant de co-ions que de contre-ions), ce terme convectif s'annule et la conductivité ionique dépend uniquement du terme diffusif :

$$\kappa = D_{wH^+}^* F^2 \frac{C_f}{R T} \quad (15)$$

Bernardi et Verbrugge ne prennent en compte que le terme diffusif de la conductivité malgré une contribution du déplacement convectif des protons à la densité de courant. Cette hypothèse serait valable uniquement dans le cas où la vitesse du fluide est nulle :  $\langle u \rangle = 0$ .

Pour utiliser le modèle hydraulique dans un modèle global de piles à combustible, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites. Bernardi et Verbrugge utilisent ce modèle de transport pour une membrane baignant dans de l'eau liquide. Cela implique de considérer une continuité de la pression du liquide aux interfaces. Dans ce cas, les membranes sont vraisemblablement très hydratées. Si les membranes sont moins hydratées, Weber et Newman [64] suggèrent de décrire le transport des espèces dans la membrane à l'aide du modèle dit diffusif, présenté ci-dessous.

## Modèle diffusif

Contrairement au modèle hydraulique, le modèle diffusif suppose la membrane formée d'une seule phase homogène. De nombreux modèles sont basés sur cette hypothèse, dont les plus répandus ont été établis par Fuller et Newman [76] et par Springer et al. [65]. Le modèle de Fuller et Newman [76] se base sur la théorie des solutions concentrées. Elle a été mise en équation pour les membranes Nafion par Pintauro et Bennion [77]. Ce formalisme a également été repris plus récemment par Janssen [78] et Weber et Newman [19]. Toutefois, Meyers [79] remarque qu'il n'est pas possible dans ce cas de caractériser le transport dans une membrane subissant un gradient de pression à ces extrémités.

Le modèle de Springer [65] est basé sur la théorie des solutions diluées. Cette théorie considère uniquement les interactions entre les espèces dissoutes (eau et protons) et le solvant (membrane) [80]. Dans la théorie des solutions diluées, le transport des espèces résulte de phénomènes de migration, de diffusion et de convection et le flux de l'espèce  $i$  est donné par :

$$N_i = -z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi - D_i \nabla c_i + c_i v \quad (16)$$

où  $z_i$  est la valence de l'espèce  $i$  et  $v$  est la vitesse du solvant. Ici, le solvant correspond à la seule phase de la membrane et par conséquent,  $v=0$  : le transport convectif s'annule (contrairement au modèle hydraulique). En l'absence de gradient de concentration en protons dans la membrane, le transport des protons par diffusion s'annule également et l'équation (16) se limite alors à la loi d'Ohm :

$$i = -\kappa \nabla \phi \quad (17)$$

avec  $\kappa = z_i D_i F^2 c_i / RT$  la conductivité ionique de la membrane. Contrairement au modèle hydraulique, le déplacement de la solution chargée ne contribue en rien à la densité de courant. En revanche, le flux de protons induit un mouvement d'eau dans la même direction : le flux électro-osmotique. Ce flux résulte d'interactions entre les protons et les molécules d'eau. Dans la littérature, un coefficient électro-osmotique  $\xi$  est défini comme le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton lors de son transport [81] :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} \quad (18)$$

Le flux électro-osmotique  $N_w^{Osmose}$  est directement proportionnel au flux de protons dans la membrane et s'exprime par :

$$N_w^{Osmose} = \xi \frac{i}{F} \quad (19)$$

L'eau est une espèce électriquement neutre :  $z_w = 0$ . D'après l'équation (16), le transport de l'eau se produit aussi par diffusion et le flux diffusif  $N_w^{Diff}$  est donné par :

$$N_w^{Diff} = -D_w^m \nabla c_w \quad (20)$$

où  $D_w^m$  et  $c_w$  sont respectivement le coefficient de diffusion de l'eau et la concentration en eau dans la membrane.  $c_w$  est reliée à la teneur en eau de la membrane  $\lambda$  par la relation (23).

Springer et al. [65] supposent finalement que le flux d'eau  $N_w$  dans la membrane est la somme des flux électro-osmotique et diffusif :

$$N_w = N_w^{Osmose} + N_w^{Diff} \quad (21)$$

Le modèle de Springer a largement été utilisé dans la littérature traitant des PEMFC. Dans le cas des membranes Nafion, les paramètres de transport  $\kappa$ ,  $\xi$  et  $D_w^m$  s'expriment généralement en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  et de la température  $T$ . Une étude bibliographique montre qu'il existe une multitude d'expressions pour les coefficients de transport, dont certaines sont présentées dans l'Annexe 2.2 [8, 9, 65, 76, 82-89].

Pour des membranes Nafion, la conductivité ionique  $\kappa$  est de l'ordre de  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ , le coefficient électro-osmotique  $\xi$  est compris entre 1 et 5 et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_w^m$  est de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Néanmoins, il existe une forte disparité entre les différentes valeurs des coefficients de transport  $\kappa$ ,  $\xi$  et  $D_w^m$  et cela peut conduire à des résultats hétérogènes, comme nous le montrons dans le paragraphe suivant.

### 2.3. Étude du modèle de Springer

On se propose d'étudier le transport de l'eau dans une membrane à l'aide du modèle de Springer. Trois cas sont considérés pour lesquels les coefficients de transport  $\xi$  et  $D_w^m$  sont soit constants soit linéairement dépendants de  $\lambda$  :

- **Cas 1** :  $\xi = \frac{2,5}{22} \lambda$  [65] et  $D_w^m = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [90]
- **Cas 2** :  $\xi = 1$  [91] et  $D_w^m = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [90]
- **Cas 3** :  $\xi = 1$  [91] et  $D_w^m = 3,5 \frac{\lambda}{14} 10^{-6} \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) = D_0 \lambda$  [76]

Remarque : à  $T = 353\text{K}$ ,  $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

On considère l'écoulement dans la membrane dans son épaisseur  $z$  uniquement :  $\vec{N}_w = N_w \vec{e}_z$ . La densité de flux d'eau (21) s'écrit :

$$N_w = \xi \frac{i}{F} - D_w^m \frac{dc_w}{dz} \quad (22)$$

où  $i$  est la densité de courant.

La concentration en eau  $c_w$  dans la membrane peut être reliée à la teneur en eau  $\lambda$  par :

$$\lambda = \frac{c_w EW}{\rho_m} \quad (23)$$

où  $\rho_m$  est la masse volumique et  $EW$  le poids équivalent. Le flux d'eau devient :

$$N_w = \xi \frac{i}{F} - D_w^m \frac{\rho_m}{EW} \frac{d\lambda}{dz} \quad (24)$$

La détermination du flux d'eau  $N_w$  et du profil de teneur en eau dans la membrane  $\lambda(z)$  dépend des conditions limites. Soient  $\lambda_a$  et  $\lambda_c$  les teneurs en eau aux extrémités de la membrane :

$$\lambda_a = \lambda(z=0) \quad (25)$$

$$\lambda_c = \lambda(z=L_m) \quad (26)$$

Connaissant la densité de courant  $i$ , il est possible de déterminer analytiquement dans les trois cas les profils  $\lambda(z)$  de teneur en eau dans la membrane, ainsi que le flux d'eau  $N_w$  traversant la membrane en fonction des paramètres intrinsèques à la membrane  $\rho_m$ ,  $EW$  et  $E_m$  et des coefficients de transport. Les solutions sont présentées dans le Tableau 2.1.

	<i>Teneur en eau</i>	<i>Flux d'eau</i>
<b>Cas 1</b>	$\lambda = \lambda_a + (\lambda_c - \lambda_a) \frac{1 - \exp(k_m z)}{1 - \exp(k_m E_m)}$	$N_w = \frac{2,5}{22} \frac{i}{F} (\lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(k_m E_m)})$
	avec $k_m = \frac{EW}{\rho_m D_w^m} \frac{2,5}{22} \frac{i}{F}$	
<b>Cas 2</b>	$\lambda = \lambda_a + (\lambda_c - \lambda_a) \frac{z}{E_m}$	$N_w = \frac{i}{F} - D_w^m \frac{\rho_m}{EW} \frac{\lambda_c - \lambda_a}{E_m}$
<b>Cas 3</b>	$\lambda = \sqrt{(\lambda_a^2 + (\lambda_c^2 - \lambda_a^2) \frac{z}{E_m})}$	$N_w = \frac{i}{F} - D_0 \frac{\rho_m}{EW} \frac{\lambda_c^2 - \lambda_a^2}{2 E_m}$

Tableau 2.1 : Expressions analytiques du flux d'eau  $N_w$  et du profil de teneur en eau dans la membrane  $\lambda(z)$ .

Les Figures 2.4.a et 2.4.b présentent les évolutions du flux d'eau  $N_w$  en fonction de la densité de courant  $i$  et du profil de teneur en eau dans la membrane  $\lambda(z)$  pour les trois cas étudiés. Elles ont été tracées pour une membrane Nafion 117 ( $E_m = 170 \mu m$ ) avec  $\lambda_a = 5$  et  $\lambda_c = 7$ .

Sur la Figure 2.4.a, le flux d'eau  $N_w$  est compté positivement si l'eau circule de l'anode vers la cathode. Lorsque  $i = 0$ , l'eau diffuse de la cathode vers l'anode pour les valeurs de  $\lambda$  choisies aux interfaces. Dans le cas 3, le coefficient de diffusion est plus important que dans les cas 1 et 2 :  $N_w^3 < N_w^{1,2}$ . Lorsque  $i$  augmente, le flux électro-osmotique augmente et le flux d'eau  $N_w$  croît dans tous les cas, passant de valeurs négatives à des valeurs positives. D'après leur expression analytique, les flux  $N_w^2$  et  $N_w^3$  ont la même pente. Comme la diffusion est favorisée dans le cas 3 par rapport au cas 2, l'inversion du sens de l'écoulement a lieu pour des densités de courant plus grandes dans le cas 3. Lorsque le coefficient électro-osmotique dépend de  $\lambda$ , la croissance de  $N_w^1$  avec  $i$  est plus faible que  $N_w^2$  pour les teneurs en eau considérées.

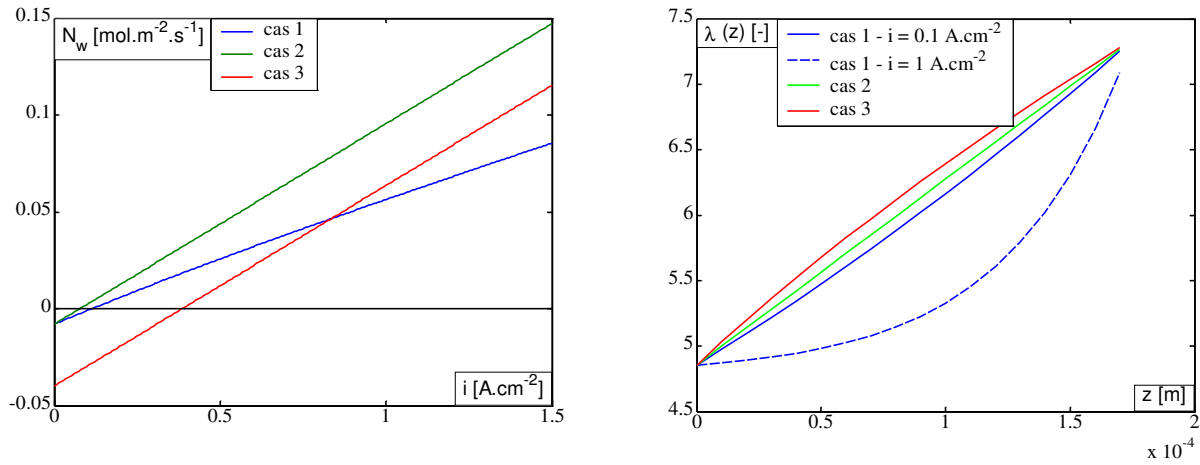


Figure 2.4 : Flux d'eau  $N_w$  et profil de teneur en eau dans la membrane  $\lambda(z)$  en fonction de la densité de courant  $i$ .

Pour le cas 2, le profil de teneur en eau dans la membrane  $\lambda(z)$  est linéaire et ne dépend pas de la densité de courant  $i$ . Comme la diffusion est favorisée dans le cas 3 par rapport au cas 2, le profil  $\lambda(z)$  est légèrement plus élevé. En revanche, pour le cas 1, le profil  $\lambda(z)$  dépend de la densité de courant  $i$ . À faible courant, le profil de  $\lambda(z)$  est quasiment linéaire. Par contre, dès que  $i$  augmente, les effets de l'électro-osmose s'accroissent et forcent le déplacement de l'eau vers la cathode : l'eau est faiblement concentrée près de l'anode et plus fortement près de la cathode.

D'une manière générale, on constate que le choix des paramètres du modèle de Springer a une forte influence sur les résultats du transfert de matière dans la membrane.

## 2.4. Conclusions : plaidoyer pour un modèle de transport physique

Les membranes Nafion sont des milieux très complexes, dont la structure est encore discutée. Toutefois, d'un point de vue modélisation, les études aux échelles microscopique et mésoscopique ne considèrent généralement que des pores cylindriques chargés en surface sans réelle alternative à cette géométrie. À ces échelles, une résolution numérique est nécessaire, compte tenu de la multitude et de la complexité des phénomènes physiques pris en compte. En conséquence, le lien entre ces modèles et le transport macroscopique dans les membranes n'est pas aisé. Inversement, les modèles développés à l'échelle macroscopique utilisent des coefficients de transport dans la membrane, qui sont rarement reliés aux paramètres physiques intrinsèques à la membrane. De plus, les coefficients macroscopiques de transport sont souvent déterminés expérimentalement, mais avec une incertitude. Faciles à mettre en oeuvre pour prédire les performances électriques et la gestion de l'eau d'une pile de type PEMFC en fonctionnement, ces coefficients doivent toutefois être bien choisis.

Il est donc pertinent de chercher à construire un modèle physique pour le transport couplé d'eau et de charges dans la membrane à l'échelle macroscopique, pour lequel les paramètres de transport sont explicitement fonctions des données structurales de la membrane (qui sont évidemment connues avec plus ou moins de précision).

### 3. Transport d'eau et de protons dans un capillaire chargé uniformément en surface

L'objectif de cette partie est de développer à partir de considérations simples un modèle physique et continu pour le transport des protons et de l'eau dans un capillaire chargé en surface et d'en déduire des propriétés sur le transport. Comme pour la modélisation à l'échelle mésoscopique, on utilise la théorie de Poisson-Boltzmann pour décrire la distribution spatiale des charges électriques et du potentiel électrostatique dans le pore. Une densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  à la paroi du pore est déterminée à partir de la théorie de double couche électrique. Connaissant  $\sigma_{eff}$  et la taille du pore, l'équation de Poisson-Boltzmann est résolue analytiquement. Le transport de l'eau et des charges est décrit par les équations de Nernst-Planck et de Stokes. Ces deux équations sont également résolues analytiquement.

Un modèle capillaire est ainsi défini. Le transport des espèces dans le pore s'exprime en fonction des gradients macroscopiques de potentiel électrique et de pression. Des variantes du modèle capillaire sont également proposées en modifiant certaines hypothèses de la théorie de Poisson-Boltzmann ou de l'équation de Stokes. Tout au long de ce paragraphe, des références au cas des membranes Nafion sont effectuées.

#### Notations

Soit  $\Psi_f$  une grandeur définie sur la phase fluide. On définit sa valeur moyenne sur le milieu par :  $\langle \Psi_f \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_f} \Psi_f dV$ . On définit sa valeur moyenne intrinsèque par :  $\langle \Psi_f \rangle^f = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} \Psi_f dV$ , soit  $\langle \Psi_f \rangle^f = \frac{1}{\epsilon_w} \langle \Psi_f \rangle$ , où  $\epsilon_w = \frac{V_f}{V}$  est la porosité du milieu.

#### 3.1. Base géométrique du modèle

Partant des résultats des études structurales sur le Nafion, on considère un pore cylindrique. Son rayon  $r_0$ , supposé constant, est de l'ordre de quelques nanomètres. Une représentation en est donnée sur la Figure 2.5.

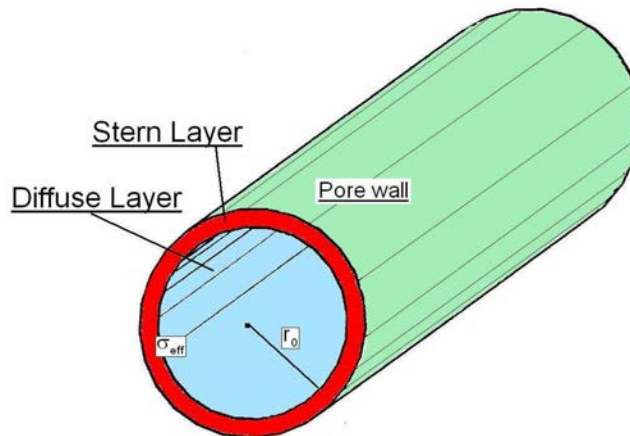


Figure 2.5 : Représentation d'un pore cylindrique chargé uniformément en surface.

Dans un pore de Nafion, les ions négatifs  $SO_3^-$  sont distribués de manière non-uniforme à la paroi. En conséquence, la densité surfacique de charge varie de manière discontinue à l'échelle microscopique et dépend de la présence ou de l'absence d'ions dans le volume étudié. Pour cette raison, Eikerling et Kornyshev [59] prennent en compte une distribution discrète de charges à la paroi. En revanche, d'autres auteurs supposent le volume de pore étudié suffisamment grand pour que la densité surfacique de charge  $\sigma$  puisse être définie comme constante et uniforme en moyenne. Cwirko et Carbonell [51] et Yang et Pintauro [56] adoptent ce point de vue ; leurs valeurs pour des membranes Nafion sont présentées dans le Tableau 2.2. L'ensemble des valeurs relevées est varié, mais, elles sont de l'ordre de quelques dixièmes de  $C.m^{-2}$ .

Auteur	$\sigma$ [ $C.m^{-2}$ ]	$\sigma_{eff}$ [ $C.m^{-2}$ ]	$r$ [nm]
Cwirko et Carbonell [51]	- 0,221		1,39
	- 0,37		2,33
	- 0,317		1,992
Yang et Pintauro [56]	- 0,591	- 0,407	1,95
	- 0,502	- 0,187	2,27

Tableau 2.2 : Relevé dans la littérature de valeurs de la densité surfacique de charge et du rayon de pore associé.

Il est intéressant de remarquer que la densité surfacique de charge  $\sigma$  d'un pore est une grandeur qui n'est pas accessible directement par l'expérience. En revanche, Yang et Pintauro [56] déterminent  $\sigma$  à partir de la capacité d'échange ionique de la membrane pour un rayon de pore donné. Ils définissent également une densité surfacique de charge effective  $|\sigma_{eff}| < |\sigma|$  qui tient compte de la neutralisation de certains sites  $SO_3^-$  par des protons.

Dans cette étude, on suppose que le pore est chargé en surface avec une densité surfacique de charge uniforme à la paroi. Dans le paragraphe suivant, une densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  à la paroi du pore est estimée à partir de la théorie de double couche électrique.

### 3.2. Double couche électrique : introduction de $\sigma_{eff}$ .

Lorsque le Nafion est hydraté, les groupements sulfonates  $SO_3H$  se dissocient en  $SO_3^-$  et  $H^+$  en présence d'eau. Des protons  $H^+$  sont donc en solution dans le pore. Lorsqu'une solution électrolytique est au contact d'une surface solide chargée, il se produit un réarrangement des ions du liquide. L'ensemble des charges (en surface et dans la solution) forme une double couche électrique (DCE). Elle trouve son origine dans les forces électrostatiques (interactions de type coulombiennes) entre les ions et la surface chargée et elle constitue un système électriquement neutre. Considérant l'équilibre ionique de l'eau dans la solution, des ions  $HO^-$  sont également présents dans la solution, mais en faible concentration.

Différentes théories de la DCE permettent de décrire les variations du potentiel électrostatique et la distribution des charges électriques près de la surface chargée. Le premier modèle de DCE est attribué à Helmholtz [92] qui la considère comme un condensateur. Une des bornes correspond à la surface solide chargée et l'autre correspond à un arrangement de protons de la solution au voisinage de la surface. Une non-uniformité dans la couche de protons à la paroi peut apparaître à cause de



l'agitation thermique des protons (diffusion des protons). Cela a été pris en compte par Gouy [93] et Chapman [94] qui ont introduit une couche diffuse. Stern [95] propose un modèle regroupant les modèles de Helmholtz [92] et de Gouy-Chapman [93, 94] en tenant compte de la taille des protons. Bien qu'artificielle, cette décomposition de la DCE est jugée acceptable par Lyklema [96].

Ici, la couche de  $H^+$  se décompose en une couche dense dite de Stern près de la paroi chargée et d'une couche diffuse. Un schéma de la DCE selon Stern est fourni sur la Figure 2.6.

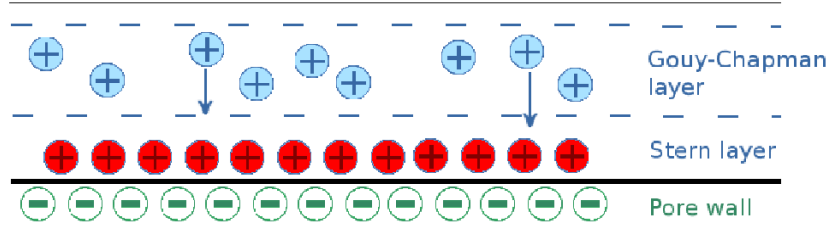


Figure 2.6 : Double Couche Electrique – modèle de Stern.

### Couche diffuse

Le modèle de Gouy-Chapman s'applique à des surfaces chargées planes de densité surfacique de charge  $\sigma_d$  et à des solutions électrolytiques symétriques (autant d'ions que de contre-ions). Les principales hypothèses de ce modèle sont :

- ♦ les ions sont considérés comme ponctuels : leur taille finie est négligée et leur hydratation n'est pas prise en compte,
- ♦ l'adsorption des ions à la surface chargée est de nature purement électrostatique et les interactions entre les ions sont négligées,
- ♦ la permittivité électrique du solvant est supposée uniforme dans l'épaisseur de la DCE et égale à sa valeur de bulk.

En faisant l'hypothèse d'une solution diluée, le potentiel électrochimique des protons  $\tilde{\mu}_{H^+}$  en présence d'un potentiel électrostatique  $\varphi$  s'écrit :

$$\tilde{\mu}_{H^+} = F \varphi + R T \ln(c_{H^+}) \quad (27)$$

Dans cette relation, le potentiel électrostatique  $\varphi$  est défini à une constante additive près. L'équilibre thermodynamique de la solution électrolytique est gouverné par l'égalité du potentiel électrochimique dans la membrane et dans le bulk :

$$F \varphi + R T \ln(c_{H^+}) = R T \ln(c_b) \quad (28)$$

avec  $c_b$  la concentration en protons dans le bulk. D'après la relation (28), le potentiel électrostatique  $\varphi$  et la concentration en protons dans la couche diffuse  $c_{H^+}$  sont alors liés par la loi de distribution de Boltzmann :

$$c_{H^+} = c_b \exp\left(-\frac{F \varphi}{R T}\right) \quad (29)$$

L'équation de Poisson  $\vec{\nabla}(\epsilon_r \vec{\nabla} \varphi) = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0}$  permet de relier le champ électrostatique  $\vec{\nabla} \varphi$  à la

densité volumique de charge  $\rho_e$  dans la solution électrolytique, telle que  $\rho_e = F c_{H^+}$ . En remplaçant  $c_{H^+}$  par son expression (29), on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\vec{\nabla}(\epsilon_r \epsilon_0 \vec{\nabla} \varphi) = - F c_b \exp\left(-\frac{F \varphi}{R T}\right) \quad (30)$$

La longueur de Debye  $L_D$  donne l'épaisseur caractéristique de la couche diffuse. Elle est définie comme une fonction de  $c_b$  par :

$$L_D^2 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 R T}{2 F^2 c_b} \quad (31)$$

Afin de connaître l'évolution complète du potentiel électrostatique dans la couche diffuse, il faut résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann. La condition limite à la paroi est donnée par le théorème de Coulomb : au voisinage d'une surface chargée négativement, le champ électrique est perpendiculaire à la surface et orienté vers celle-ci. Le potentiel électrostatique peut alors être relié à la densité surfacique de charge  $\sigma_d$  par la loi de Gauss :

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right) = \frac{\sigma_d}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (32)$$

### Couche de Stern et densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$

En appliquant la théorie classique de Poisson-Boltzmann dans la couche diffuse, les concentrations ioniques près de la paroi sont largement surestimées. Pour pallier cette inconsistance, Stern [95] propose de diviser la DCE en deux parties comme le montre la Figure 2.7 :

- ♦ une couche interne, située près de la paroi chargée, dans laquelle sont prises en compte toutes les complications dues à la taille finie des ions, à l'adsorption spécifique, aux charges discrètes, à l'hétérogénéité de la surface, etc. Par exemple, l'adsorption spécifique apparaît lorsque des ions sont attirés à la paroi par des forces non-électrostatiques. Ces forces dépendent de la nature de l'ion alors que les interactions coulombiennes ne dépendent que de la charge électrique. Le plan où se situent les ions spécifiquement adsorbés s'appelle le *plan interne de Helmholtz*. Une couche d'ions hydratés maintenus par des forces électrostatiques compose la seconde partie de la couche interne.
- ♦ une couche externe, correspondant à la couche diffuse décrite précédemment, où les protons s'organisent selon la loi de Poisson-Boltzmann.

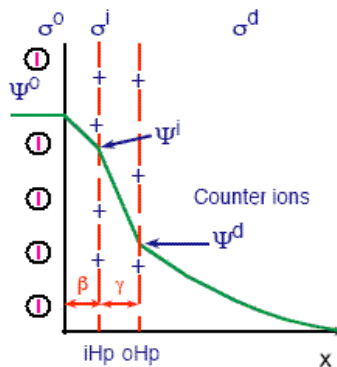


Figure 2.7 : Couche de Stern - modèle *bi-couche*.

Sur la Figure 2.7, il est possible d'identifier trois plans chargés, pour lesquels une densité surfacique de charge réelle ou équivalente peut être définie :

- ♦  $\sigma_0$  densité surfacique de charge à l'interface solide – électrolyte,
- ♦  $\sigma_i$  densité surfacique de charge spécifiquement adsorbée (*plan interne de Helmholtz*),
- ♦  $\sigma_d$  densité surfacique de charge « diffuse » (*plan externe de Helmholtz*).

La DCE étant électriquement neutre, il vient :

$$\sigma_0 + \sigma_i + \sigma_d = 0 \quad (33)$$

La loi de Gauss (32) nécessite de connaître la densité surfacique de charge  $\sigma_d$  entre la couche diffuse et la couche de Stern (i.e. au *plan externe de Helmholtz*). Compte tenu de l'adsorption spécifique des protons dans la couche de Stern,  $\sigma_d$  est inférieure en valeur absolue à  $\sigma_0$ .

À cause de la complexité des phénomènes mis en jeu dans la couche de Stern, celle-ci n'est pas modélisée dans ce travail et son épaisseur est supposée négligeable. Par contre, ses effets sont pris en compte en définissant une densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  à l'extrémité de la couche diffuse. Cette hypothèse est similaire à celle proposée par Yang et Pintauro [56].  $\sigma_{eff}$  peut être estimée à partir de la capacité d'échange ionique de la membrane.

### Introduction du paramètre $\alpha$

Une membrane sèche contient des groupements sulfonates avec une concentration  $C_f^{dry}$ . Lorsque la membrane est humidifiée, son volume augmente et la concentration en charges fixes  $C_f$  diminue. Bernardi et Verbrugge [66] ont calculé  $C_f$  à partir de la capacité d'échange ionique  $IEC$ , de la masse volumique de membrane sèche  $\rho_m^{dry}$  et de la porosité de la membrane  $\epsilon_w$ . Elle est donnée par :

$$C_f = IEC \rho_m^{dry} (1 - \epsilon_w) \quad (34)$$

Par exemple, pour du Nafion 117 équilibré avec de l'eau liquide,  $C_f = 1200 \text{ mol.m}^{-3}$  pour  $\epsilon_w = 0,28$ . L'électroneutralité dans un pore de rayon  $r_0$  impose :

$$\sigma_0 = \frac{C_f}{\epsilon_w} F \frac{r_0}{2} \quad (35)$$

La membrane est électriquement neutre et elle contient autant de protons que de groupements sulfonates, soit :

$$\langle c_{H^+} \rangle = C_f \quad (36)$$

avec  $\langle c_{H^+} \rangle$  la valeur moyenne de la concentration en protons dans le milieu. Ramenée à la phase fluide d'un pore, la concentration moyenne en protons se détermine par :

$$\langle c_{H^+} \rangle_{pore}^f = \frac{\langle c_{H^+} \rangle}{\epsilon_w} \quad (37)$$

On introduit le paramètre  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) comme étant la proportion de protons dans la couche diffuse.  $1 - \alpha$  représente la fraction de groupements sulfonates dont l'action est inhibée par un proton adsorbé dans la couche de Stern. La concentration moyenne intrinsèque en protons dans la couche diffuse  $\langle c_{H^+} \rangle^f$  est estimée alors par :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = \alpha \langle c_{H^+} \rangle_{pore}^f \quad (38)$$

ce qui donne avec les relations (36) et (37) :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = \alpha \frac{C_f}{\epsilon_w} \quad (39)$$

L'électroneutralité de la couche diffuse impose :

$$\sigma_{eff} = \frac{\langle c_{H^+} \rangle^f F r_0}{2} \quad (40)$$

À l'aide des équations (39) et (40), on trouve que la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  est directement proportionnelle à  $\alpha$  :

$$\sigma_{eff} = \alpha \frac{C_f F r_0}{2 \epsilon_w} = \alpha \sigma_0 \quad (41)$$

Selon la relation (41), une diminution de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  à rayon constant implique qu'il y a moins de protons dans la couche diffuse :  $\alpha$  diminue également.

Comme la quantité de protons adsorbés dans la couche de Stern demeure inconnue,  $\sigma_{eff}$  est donc un des paramètres du modèle. La suite de l'étude va porter sur l'organisation de la solution électrolytique dans la couche diffuse d'un pore de rayon  $r_0$  chargé uniformément en surface avec une densité effective  $\sigma_{eff}$ .

### 3.3. Répartition spatiale des protons et du potentiel électrostatique

#### 3.3.1. Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann

On considère l'équilibre d'une solution liquide composée d'eau et d'un excès de protons  $H^+$  au voisinage d'une surface chargée avec une densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$ . Comme l'épaisseur de la couche de Stern est négligée, la taille d'un pore cylindrique est inchangée et égale à  $r_0$ . Dans le pore (i.e. dans la couche diffuse du pore), la solution électrolytique suit la loi de Poisson-Boltzmann :

$$\vec{\nabla}(\epsilon_r \epsilon_0 \vec{\nabla} \varphi) = - F c_b \exp\left(-\frac{F \varphi}{R T}\right) \quad (42)$$

Si la densité surfacique de charge est constante et uniforme sur toute la surface du capillaire, et en l'absence de potentiel extérieur, alors le problème peut être considéré comme monodimensionnel. Les deux conditions limites associées à (42) sont :

$$\text{En } r=0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r}=0 : \text{Condition limite de symétrie} \quad (43)$$

$$\text{En } r=r_0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r}=\frac{\sigma_{eff}}{\epsilon_r \epsilon_0} : \text{Loi de Gauss} \quad (44)$$

L'équation de Poisson-Boltzmann fournit la répartition spatiale de potentiel électrostatique  $\varphi$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$  de cette solution électrolytique en fonction de la taille des pores et de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$ . La résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann est donnée en Annexe 2.3 pour deux géométries de pore : deux plaques planes parallèles infinies et un cylindre.

Bien que la théorie de Poisson-Boltzmann suppose que  $\epsilon_r$  soit uniforme, les variations de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  ont été prises en compte dans les modélisations proposées dans la littérature (cf. paragraphe 2.2.). Ce paramètre permet de caractériser la redistribution locale des charges sous l'action d'un champ électrique. Dans les pores chargés d'une membrane Nafion, le champ électrique élevé près de la paroi crée une saturation diélectrique. Cela se traduit par une forte diminution de la permittivité relative  $\epsilon_r$  près de la surface chargée : la mobilité de l'eau est réduite. En revanche, pour une membrane très hydratée, il existe une zone dans le centre du pore où l'eau possède des propriétés similaires à celles de l'eau du bulk (i.e.  $\epsilon_r=80$ ). L'effet de saturation diélectrique sur  $\epsilon_r$  est présenté sur la Figure 2.8 extraite des travaux de Paul et Paddison [33].

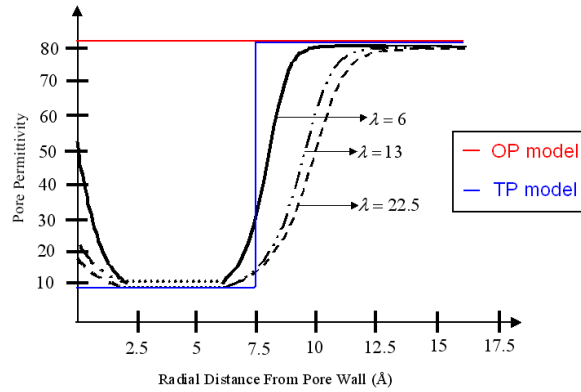


Figure 2.8 : Variation de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  dans un pore de membrane Nafion.

Pour notre étude, deux hypothèses de travail sont envisagées :

- ♦ soit  $\epsilon_r$  est uniforme sur toute la section du pore :  $\epsilon_r = \epsilon_b$ . C'est le modèle OP.
- ♦ soit la variation radiale de  $\epsilon_r$  est approchée par une fonction créneau :
  - $0 \leq r \leq r_1$  :  $\epsilon_r = \epsilon_b$
  - $r_1 \leq r \leq r_0$  :  $\epsilon_r = \epsilon_l < \epsilon_b$

A l'interface  $r=r_1$ , le potentiel électrostatique et le déplacement électrique normal sont continus. Le modèle associé à ces variations est nommé TP model. Pour s'approcher des résultats de Paddison, on suppose que  $r_0 - r_1 = 7,5 \text{ Å}$ .

La solution pour une permittivité relative  $\epsilon_r$  variable est également donnée en Annexe 2.3 pour une géométrie cylindrique.

Les solutions analytiques pour le potentiel électrostatique  $\varphi$  et la concentration en protons  $c_{H^+}$  sont présentées dans le Tableau 2.3. Les variables d'intégration  $\Theta$ ,  $B$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $A$  sont déterminées par les conditions limites au centre et à la paroi du pore, ainsi qu'à l'interface dans le cas d'une permittivité variable.

<b>Géométrie</b>		<b>Potentiel électrostatique <math>\varphi</math></b>	<b>Coordonnée réduite</b>
		<b>Concentration en protons <math>c_{H^+}</math></b>	
Plaques parallèles $\epsilon_r$ constant		$\varphi(y) = -\frac{R T}{F} \ln \left( 4 \Theta^2 \left( \frac{L_D}{H} \right)^2 \frac{1}{\cos^2(\Theta y^*)} \right)$	$y^* = \frac{y}{H}$
		$c_{H^+}(y) = -\frac{\sigma_{eff}}{F H} \frac{\Theta}{\tan \Theta} \frac{1}{\cos^2(\Theta y^*)}$	
Cylindre $\epsilon_r$ constant		$\varphi(r) = -R \frac{T}{F} \ln \left( 16 \frac{B}{(r^{*2} - B)^2} \left( \frac{L_D}{r_0} \right)^2 \right)$	$r^* = \frac{r}{r_0}$
		$c_{H^+}(r) = \frac{2 \sigma_{eff} (1 - B) B}{F r_0} \frac{1}{(r^{*2} - B)^2}$	
Cylindre $\epsilon_r = \epsilon_b$	$0 \leq r \leq r_1$	$\varphi(r) = -R \frac{T}{F} \ln \left( 16 \frac{B_1}{(r_1^{*2} - B_1)^2} \left( \frac{L_{D_1}}{r_1} \right)^2 \right)$	$r_1^* = \frac{r}{r_1}$
		$c_{H^+}(r) = 2 \sigma_1 (1 - B_1) \frac{B_1}{F \cdot r_1} \frac{1}{(r_1^{*2} - B_1)^2}$	
Cylindre $\epsilon_r = \epsilon_l < \epsilon_b$	$r_1 \leq r \leq r_0$	$\varphi(r) = -R \frac{T}{F} \ln \left( 4 A^2 B_2 \frac{r_2^{*(A-2)}}{(r_2^{*A} - B_2)^2} \left( \frac{L_{D_2}}{r_0} \right)^2 \right)$	$r_2^* = \frac{r}{r_0}$
		$c_{H^+}(r) = \frac{A (\sigma_{eff} r_0 - \sigma_1 r_1) (1 - B_2) (r_1^A - r_0^A B_2)}{F r_0^2 (r_1^A - r_0^A)} \frac{r_2^{*(A-2)}}{(r_2^{*A} - B_2)^2}$	

Tableau 2.3 : Solutions analytiques pour  $\varphi$  et  $c_{H^+}$ .

Le potentiel électrostatique à la paroi  $\varphi(r=r_0)$  est aussi appelé potentiel Zêta  $\zeta$ . Il est important de noter que les distributions de protons  $c_{H^+}$  ne dépendent pas de la concentration en protons du bulk  $c_b$ . L'écriture de la valeur moyenne sur la phase fluide de la concentration en protons permet de retrouver la condition d'électroneutralité de la couche diffuse :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = -\frac{2 \sigma_{eff}}{F r_0} \quad (45)$$

On pose  $\bar{\varphi} = \frac{\varphi F}{RT}$  le potentiel électrostatique réduit. Dans la suite, les profils de  $\bar{\varphi}$  et de concentration en protons sont tracés et leurs évolutions avec les paramètres du modèle sont discutées.

### 3.3.2. Résultats

Cette section présente les profils adimensionnels du potentiel électrostatique  $\bar{\phi}$  et les profils de concentration en protons  $c_{H^+}$  en fonction des coordonnées réduites  $r^*$  et  $y^*$ . Les effets de la géométrie, de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$ , de la taille des pores  $r_0$  et de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  sont étudiés en fixant les paramètres nominaux suivants :

$$T=353K, \quad r_0=2,5 \cdot 10^{-9}m, \quad \epsilon_w=0,28, \quad C_f=1200 \text{ mol} \cdot m^{-3},$$

$$r_1=1,75 \cdot 10^{-9}m, \quad \epsilon_b(T=353K)=60, \quad \epsilon_l(T=353K)=10.$$

#### Comparaison des différentes géométries

L'équation de Poisson-Boltzmann a été résolue pour deux géométries différentes lorsque  $\epsilon_r = \epsilon_b$ . L'influence de la géométrie peut être abordée en suivant deux approches :

- ♦ cas A : la taille des pores est identique pour les deux géométries :  $r_0 = H$ .
- ♦ cas B : on fait concorder les densités surfaciques de charge effectives :  $r_0 = H/2$ .

La taille des pores et la densité surfacique de charge effective sont données dans le Tableau 2.4.

	Unité	Cylindre	PP : Cas A	PP : Cas B
Taille du pore : $r_0$ ou $H$	[m]	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$
Densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$	[C.m <sup>-2</sup> ]	- 0,517	- 1,034	- 0,517

Tableau 2.4 : Valeurs utilisées pour la Figure 2.9 -  $\epsilon_w=0,28$  et  $T=353K$ .

Les Figures 2.9 montrent que, quelle que soit la géométrie étudiée, les profils de potentiel électrostatique et de concentration en protons dans la couche diffuse du pore ont la même allure. Comme prévu, les sites sulfonates attirent les protons de la couche diffuse vers la paroi chargée : la concentration à la paroi est plus élevée qu'au centre du pore. Le potentiel électrostatique résultant est minimum à la paroi et augmente progressivement pour atteindre son optimum au centre du pore.

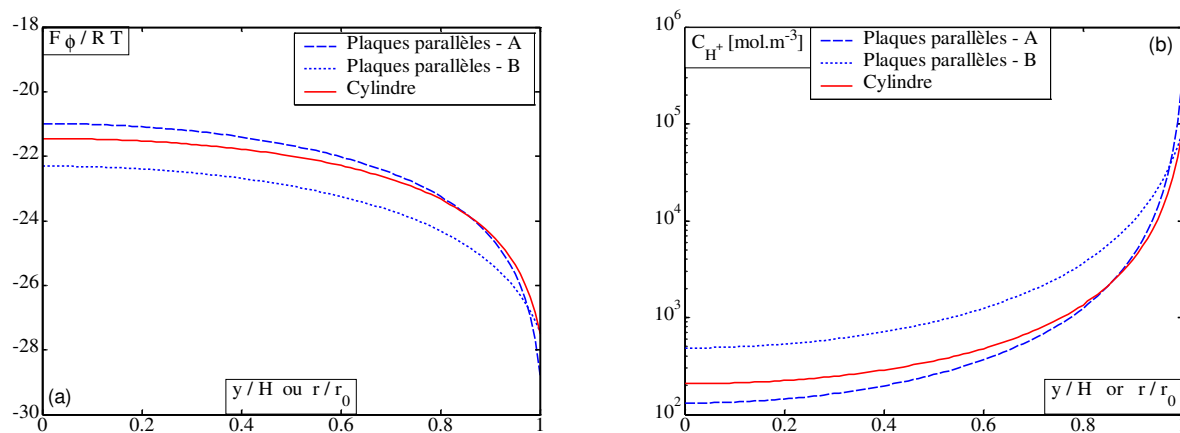


Figure 2.9 : Profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$  Influence de la géométrie.

Compte tenu des résultats des études structurales des membranes Nafion, seul le cas d'une géométrie cylindrique est considéré dans la suite de l'étude.

### Influence de la permittivité relative de l'eau $\epsilon_r$ et de ses variations

Dans cette partie, on étudie l'influence de la permittivité relative de l'eau et de sa variation dans le pore sur les profils de potentiel électrostatique et concentration en protons. Dans un premier temps, les deux modèles (OP et TP) sont comparés ; puis l'influence de la position de l'interface et de la valeur de  $\epsilon_r = \epsilon_b$  au centre du pore sont étudiés pour le modèle TP.

#### ♦ Comparaison des modèles OP et TP

Les profils du potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de la concentration en protons  $c_{H^+}$  sont tracés sur les Figures 2.10 pour les modèles OP et TP en fonction de la coordonnée radiale réduite  $r^*$ . Pour le modèle TP, on a  $\epsilon_r = \epsilon_b$  quand  $0 \leq r^* \leq 0,7$  et  $\epsilon_r = \epsilon_l$  quand  $0,7 \leq r^* \leq 1$ . Les profils des deux modèles sont très similaires. Pour le modèle TP, la permittivité relative de l'eau est plus faible à la paroi. D'après la loi de Coulomb, la force d'attraction entre deux ions de signes opposés croît lorsque la permittivité relative de la solution diminue  $\epsilon_r$ . De fait, une proportion plus importante de protons sont attirés vers la paroi du pore et donc moins de protons se trouvent au centre du pore. Corollairement, pour le modèle TP, le potentiel électrostatique est plus faible à la paroi et plus élevé au centre du pore que pour le modèle OP.

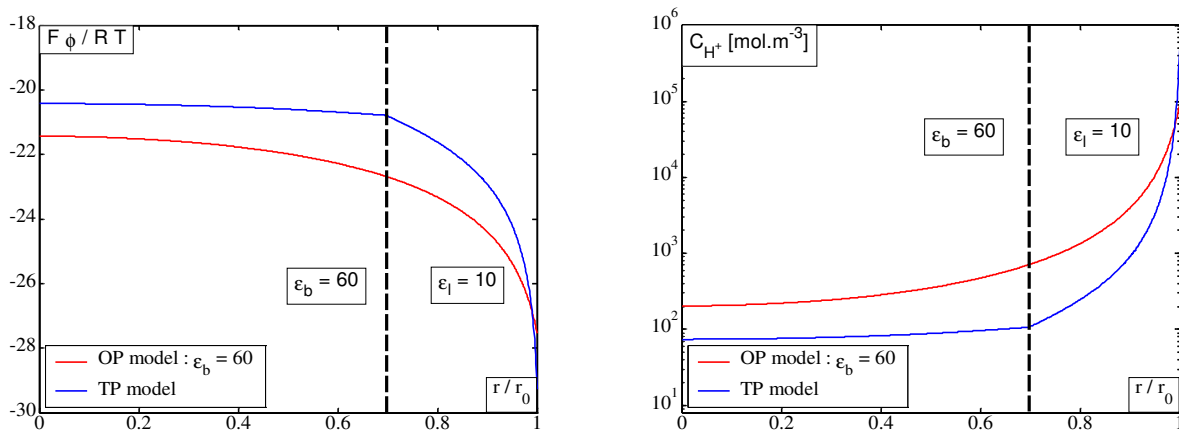


Figure 2.10 : Profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$   
Influence de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$ .

#### ♦ Influence de la position de l'interface $r = r_1$

Sur les Figures 2.11, l'influence de la position de l'interface est présentée. Une nouvelle fois, les profils de  $\bar{\phi}$  et de  $c_{H^+}$  obtenus sont similaires à ceux des Figures 2.9. Lorsque  $r_1$  varie, la concentration à la paroi  $c_{H^+}(r_0)$  reste pratiquement constante (écart inférieur à 10 mol.m<sup>-3</sup>). En revanche, les forces électrostatiques sont plus importantes dans une zone de faible permittivité



$\epsilon_r = \epsilon_l$  que dans une zone de forte permittivité. Ici, les protons sont donc attirés vers la paroi. En conséquence, plus la zone de plus forte attractivité est grande ( $r_1$  petit), plus la concentration en protons y est importante. Le potentiel électrostatique correspondant suit la même tendance.

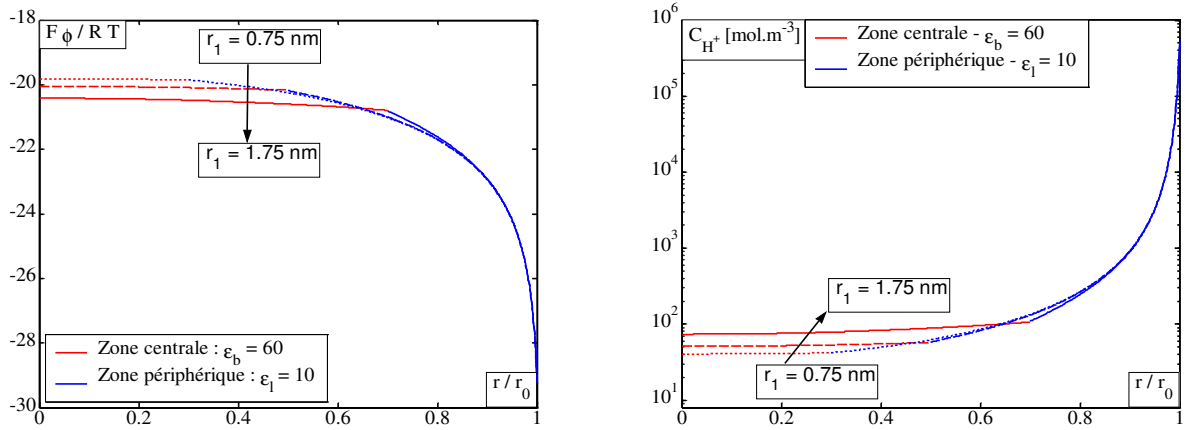


Figure 2.11 : Profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$ . Influence de l'interface du modèle à permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  variable.

#### ♦ Permittivité dans la zone centrale du pore

D'après Kreuer [32], il existe certains cas pour lesquels la permittivité relative de l'eau au centre du pore n'atteint pas sa valeur de bulk. Les Figures 2.12 présentent les variations de  $\bar{\phi}$  et de  $c_{H^+}$  dans le pore lorsque la permittivité relative de l'eau au centre du pore varie entre  $\epsilon_b = 60$  et  $\epsilon_b = 10$ . Au centre du pore, la concentration en protons change avec les valeurs de  $\epsilon_b$ , mais ces variations restent toutefois faibles relativement aux valeurs à la paroi.

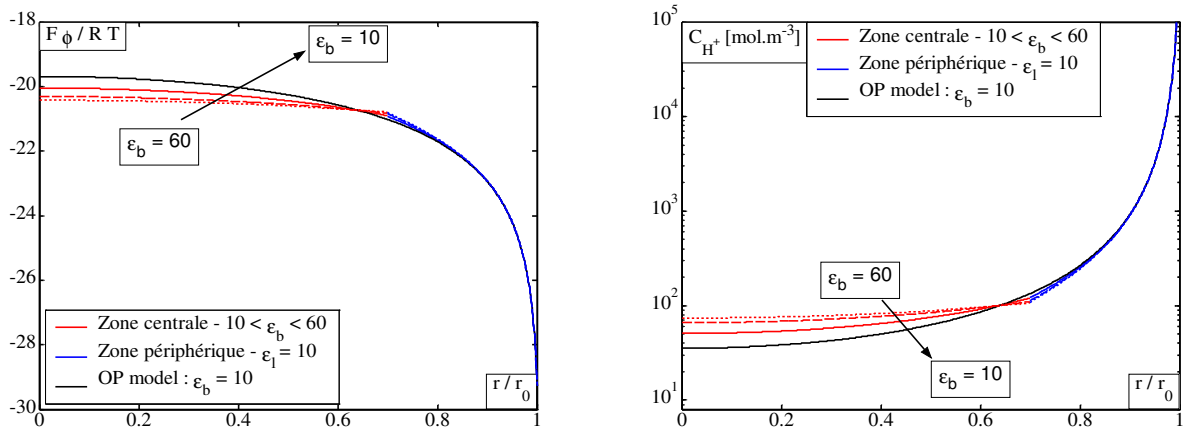


Figure 2.12 : Profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$ . Influence de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r = \epsilon_b$  au centre du pore.

Dans leur ensemble, les profils de potentiel électrostatique  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$  sont très similaires pour les modèles OP et TP. On note au maximum quelques % de variation selon les valeurs de  $r_1$ ,  $\epsilon_l$  et  $\epsilon_b$  choisies par rapport à  $\epsilon_b = cste$ .

Compte tenu de la représentativité des résultats du modèle OP, seuls ses résultats sont présentés dans la suite.

### Effets de la taille des pores $r_0$

Schmidt-Rohr et Chen [29] montrent qu'une membrane Nafion hydratée possède des pores de taille comprise entre 1,8 et 3,5 nm. Parce qu'il existe probablement une distribution de la taille des pores dans les membranes Nafion, il est essentiel d'étudier son effet sur les résultats du modèle capillaire. Il est présenté sur les Figures 2.13 pour trois tailles de pores (1, 5 et 10 nm).

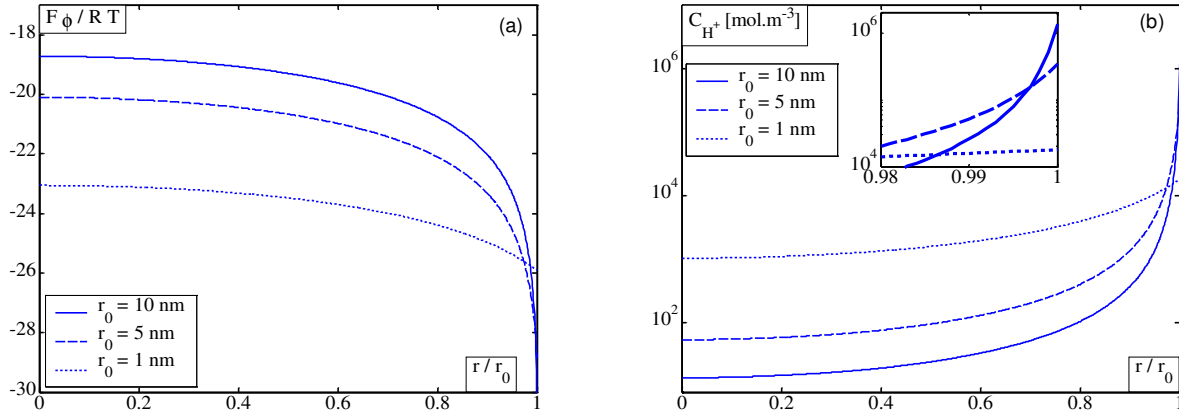


Figure 2.13 : Profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$  Influence de la taille des pores  $r_0$ .

Les concentrations en protons au centre et à la paroi sont des fonctions de la taille des pores  $r_0$  et leur expression se déduit de celle indiquée dans le Tableau 2.3 :

$$c_{H^+}(r^*=0) = \langle c_{H^+} \rangle^f \frac{1-B}{B} \quad (46)$$

$$c_{H^+}(r^*=1) = \langle c_{H^+} \rangle^f \frac{B}{1-B} \quad (47)$$

avec  $B = 1 - \frac{4 \epsilon_b \epsilon_0 R T}{r_0 F \sigma_{eff}}$  une fonction de  $r_0$ .

Conformément aux équations (46) et (47) et à la Figure 2.13.b, si la taille des pores diminue, alors la concentration en protons diminue à la paroi et augmente au centre du pore. Dans le même temps et de manière opposée, le potentiel électrostatique augmente à la paroi et diminue au centre du pore. Pour des tailles de pores de l'ordre du nanomètre, la concentration en protons varie peu dans la section (1 ordre de grandeur), alors qu'elle varie de façon importante pour  $r_0 = 10 \text{ nm}$  (5 ordres de grandeur). L'équation de Poisson exprime la variation spatiale du champ électrique due à une densité locale de charge. Deux types de forces agissent sur les charges : des forces d'attraction vers la paroi et des forces de répulsion entre les charges. Dans le cas de grands pores, les forces d'attraction vers la paroi sont dues à l'élément de surface le plus proche de la charge. Pour des petits

pores, le milieu est plus confiné et tous les éléments de surface participent de manière significative aux forces d'attraction agissant sur la charge.

### Effets de la densité surfacique de charge effective $\sigma_{eff}$

Comme il est possible de l'observer sur la Figure 2.13.b, les concentrations en protons sont très élevées près de la paroi (de l'ordre de  $10^6 \text{ mol.m}^{-3}$  pour  $r_0 = 10 \text{ nm}$ ). Ces résultats sont obtenus en supposant qu'aucun proton n'est adsorbé dans la couche de Stern. Bien que la taille des ions ne soit pas prise en compte dans le modèle capillaire, de telles concentrations sont peu plausibles. Il convient alors de diminuer la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$ , qui est directement proportionnelle à  $\alpha$ . La variation de la concentration de protons avec  $\alpha$  au centre du pore et à la paroi est donnée par :

$$c_{H^+}(r^*=0) \propto \frac{A' \alpha}{(\alpha - A')} \quad (48)$$

$$c_{H^+}(r^*=1) \propto \frac{\alpha^2}{A'} \left( 1 - \frac{A'}{\alpha} \right) \quad (49)$$

avec  $A'$  une constante indépendante de  $\alpha$ . Le Tableau 2.5 présente les valeurs de  $\sigma_{eff}$  et de la concentration en protons à la paroi  $c_{H^+}(r^*=1)$  en fonction de  $\alpha$ . Comme on peut le remarquer, la concentration en protons à la paroi diminue avec  $\alpha$ , tout comme les forces électrostatiques agissant sur les protons. Les deux valeurs de  $\sigma_{eff}$  obtenues pour 0,7 et 0,4 sont proches de celles relevées par Cwirko et Carbonell [51] et Yang et Pintauro [56] (cf. Tableau 2.2).

<i>Pourcentage de groupements sulfonates participant au transport des protons dans la couche diffuse</i> $\alpha$	<i>1</i>	<i>0,7</i>	<i>0,4</i>
<i>Densité surfacique de charge effective</i> $[C.m^{-2}]$ $\sigma_{eff}$	- 0,517	- 0,362	- 0,207
<i>Concentration en protons à la paroi</i> $c_{H^+}(r^*=1)$ $[mol.m^{-3}]$	$8,88 \cdot 10^4$	$4,44 \cdot 10^4$	$1,52 \cdot 10^4$

Tableau 2.5 : Caractéristiques de la couche diffuse en fonction de  $\alpha$  avec  $r_0 = 2,5 \text{ nm}$ .

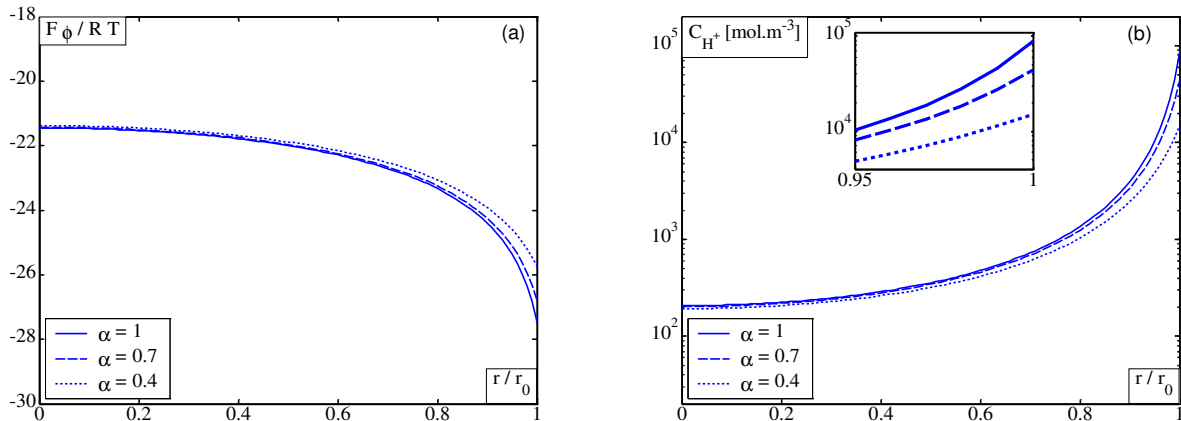


Figure 2.14 : Profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\phi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$ . Influence de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  par l'intermédiaire du ratio  $\alpha$ .

Les Figures 2.14 montrent l'influence du ratio  $\alpha$  sur les profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\varphi}$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$ . Conformément à ce qui a été vu précédemment, plus la quantité de protons diminue à la paroi, plus le potentiel électrostatique augmente.

### 3.3.3. Conclusion

Les profils de potentiel électrostatique réduit  $\bar{\varphi}$ , de concentration en protons  $c_{H^+}$  et leurs expressions analytiques dans un pore sont maintenant disponibles pour une géométrie cylindrique en fonction de la taille des pores  $r_0$ , de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  et de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$ .

Dans un premier temps, il a été constaté que ces profils sont identiques quelle que soit la géométrie étudiée. La taille des pores influence la distribution des protons : pour les pores de petite taille, elle est pratiquement uniforme ; dans les pores de grande taille, la concentration en protons varie en revanche de 5 ordres de grandeur entre le centre et la paroi. Pour  $r_0 > 5 \text{ nm}$ , les concentrations en protons à la paroi atteignent des valeurs qui n'ont pas de sens physique. Mais, si on tient compte de l'adsorption de protons dans la couche de Stern, alors la densité surfacique de charge  $\sigma_{eff}$  diminue et les concentrations en protons atteignent des valeurs physiquement acceptables. Enfin, quel que soit le modèle de permittivité relative  $\epsilon_r$  utilisé, les profils de  $\bar{\varphi}$  et de  $c_{H^+}$  sont similaires. Dans le cas du modèle à deux permittivités, une majorité de protons est concentrée près de la paroi.

La théorie de Poisson-Boltzmann suppose que les protons sont des charges ponctuelles au sein de la couche diffuse : leur hydratation et leur rayon effectif ne sont pas pris en compte. De plus, les forces sont de nature purement électrostatique et les interactions entre les ions ne sont pas considérées. En conséquence, les profils relevés sont en accord avec la théorie de Poisson-Boltzmann. En tenant compte de l'hydratation des ions, Yang et Pintauro [56] montrent que la concentration en ions atteint un maximum près de la paroi chargée du pore, mais diminue d'autant plus qu'on s'approche du pore à cause de l'énergie (négative) d'hydratation des protons. Ces profils ont également été confirmés par des études plus théoriques [59] ou des études de dynamique moléculaire [34]. Toutefois, le modèle capillaire développé dans cette section a pour objectif de rester simple (solution analytique) tout en tenant compte des phénomènes physiques fondamentaux.

## 3.4. Écoulement de la solution chargée et transport des protons

### 3.4.1. Résolution analytique de l'équation de Stokes

Dans le paragraphe précédent, les profils de potentiel électrostatique  $\varphi$  et de concentration en protons  $c_{H^+}$  ont été établis à l'équilibre thermodynamique. Sous l'effet de forces hydrauliques, visqueuses et électriques (force induite par un champ électrique agissant sur les particules chargées  $H^+$ ), la solution électrolytique composée d'eau et de protons s'écoule dans le pore. Il est supposé que le transfert de matière ne modifie pas l'équilibre électrostatique local. En conséquence, les profils de  $\varphi$  et de  $c_{H^+}$  restent les mêmes.

D'après Bernardi et Verbrugge [67], les vitesses spécifiques de la solution dans les pores sont de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ . Compte tenu de cet ordre de grandeur, l'écoulement de la solution peut être décrit par les équations de Stokes, dans lesquelles les forces de pesanteur et les effets d'inertie ne sont pas pris en compte. La viscosité de la solution est supposée uniforme et égale à celle de l'eau pure. Cette hypothèse est discutée à la fin du paragraphe.

Pour un écoulement laminaire, l'équation de Stokes s'écrit :

$$0 = -\vec{\nabla} p_l + F c_{H^+} \vec{E} + \eta_w \vec{\nabla}^2 \vec{u} \quad (50)$$

avec  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$ . Fair et Osterle [98], Moyne et al. [99] et Lemaire [100] montrent que le potentiel électrique  $\Phi$  peut être décomposé de la façon suivante :

$$\Phi(r, x) = \varphi(r) + \Psi(x) \quad (51)$$

avec  $\varphi(r)$  le potentiel électrostatique relatif à la double couche électrique et  $\Psi(x)$  un potentiel électrique extérieur appliqué aux bornes de la membrane. Lemaire [100] suggère de considérer  $\Psi(x)$  comme une grandeur qui engendre le phénomène d'électro-osmose.

Projetée dans les directions longitudinale et radiale du pore cylindrique, l'équation de Stokes devient :

$$0 = -\frac{\partial p_l}{\partial x} - F c_{H^+} \frac{d\Psi}{dx} + \eta_w \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (52)$$

$$0 = -\frac{\partial p_l}{\partial r} - F c_{H^+} \frac{d\varphi}{dr} \quad (53)$$

Compte tenu de l'équation de Poisson-Boltzmann (42), il vient :

$$0 = -\frac{\partial p_b}{\partial x} + \epsilon_r \epsilon_0 \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\varphi}{dr} \right) \right] \frac{d\Psi}{dx} + \eta_w \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) \right] \quad (54)$$

$$0 = -\frac{\partial p_b}{\partial r} \quad (55)$$

en faisant apparaître une nouvelle pression  $p_b$  telle que :

$$p_b = p_l - R T c_{H^+} \quad (56)$$

$p_b$  et  $p_l$  sont respectivement définies comme la pression de bulk et la pression de la solution électrolytique. Cette expression fait apparaître la pression osmotique de Donnan  $\pi = R T c_{H^+}$ , donnée par la loi de Van'tHoff. Elle correspond à la pression à fournir pour contrer le phénomène d'osmose. L'équation (55) montre que la pression de bulk ne dépend que de la coordonnée axiale : c'est donc bien une variable macroscopique du problème.

Du fait de la linéarité du problème, la solution recherchée pour la vitesse correspond à la somme de deux contributions :

- ♦ un écoulement généré par le gradient de pression de bulk qui sera de type Poiseuille,  $u_p(r)$
- ♦ un écoulement généré par le gradient de potentiel électrique macroscopique : il s'agit d'électro-osmose  $u_E(r)$ .

soit,

$$u(r) = u_p(r) + u_e(r) \quad (57)$$

Une première condition limite est donnée par la symétrie au centre du pore :

$$\text{en } r=0 \quad \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad (58)$$

La seconde condition limite est la valeur de la vitesse à la paroi du pore. Classiquement, on considère que le fluide adhère à la paroi et que, par conséquent, sa vitesse est nulle. Pour une solution chargée, la vitesse peut ne pas être nulle à la paroi. Récemment, Karimi et Li [101] ont résolu numériquement l'équation de Poisson-Boltzmann dans un pore chargé en prenant en compte une condition de glissement à la paroi. Une vitesse non nulle à la paroi peut également correspondre à un glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse ou à considérer l'existence d'une couche de Stern mobile [102]. Bocquet et Barat [103, 104] déduisent à partir de considérations microscopiques une condition de vitesse à la paroi. D'après Dufrêche et al. [105], elle peut s'écrire :

$$\text{en } r=r_0 \quad u = \frac{\delta \sigma_{eff}}{\eta_w} \quad (59)$$

$\delta$  est un paramètre qui possède la dimension d'une longueur. Dufrêche et al. [105] suggèrent à partir de leur étude sur leur profil de vitesse électro-osmotique que  $\delta = 6 \text{ \AA}$ .

Compte tenu de la linéarité de l'équation (52), une condition de vitesse à la paroi non nulle ne modifie en rien la résolution, mais augmente uniquement la vitesse. On se propose ici de conserver une condition classique d'adhérence à la paroi :

$$\text{en } r=r_0 \quad u = 0 \quad (60)$$

## Écoulement de Poiseuille

La vitesse de Poiseuille  $u_p(r)$  est solution de :

$$0 = - \frac{d p_b}{d x} + \eta_w \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{d r} \left( r \frac{d u}{d r} \right) \right] \quad (61)$$

Le profil adimensionnel est le suivant :

$$u_p^*(r) = \frac{u_p(r)}{\langle u_p \rangle^f} = 2 \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (62)$$

avec  $\langle u_p \rangle^f$  la vitesse moyenne sur la phase fluide que l'on peut mettre sous la forme d'une loi de Darcy (62) :

$$\langle u_p \rangle^f = - \frac{K_P}{\eta_w} \frac{d p_b}{d x} \quad (63)$$

avec  $K_P = \frac{r_0^2}{8}$  la perméabilité hydraulique.

## Écoulement par électro-osmose

La vitesse d'électro-osmose  $u_E(r)$  est solution de :

$$0 = \epsilon_r \epsilon_0 \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\varphi}{dr} \right) \right] \frac{d\Psi}{dx} + \eta_w \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) \right] \quad (64)$$

La solution de (64) dépend du modèle de permittivité relative de l'eau. Comme précédemment, on fait apparaître une perméabilité électrocinétique  $K_E$  telle que :

$$\langle u_E \rangle^f = - \frac{K_E}{\eta_w} \frac{d\Psi}{dx} \quad (65)$$

$K_E$  est fonction du potentiel électrostatique moyen  $\langle \varphi \rangle^f$  et du potentiel aux interfaces :

- ◆ Dans le cas où  $\epsilon_r = \epsilon_b$  est uniforme, la vitesse adimensionnelle est égale à :

$$u_E^*(r) = \frac{u_E(r)}{\langle u_E \rangle^f} = \frac{\varphi(r) - \zeta}{\langle \varphi \rangle^f - \zeta} \quad (66)$$

et

$$K_E = \epsilon_b \epsilon_0 \left[ \frac{2 R T}{F} \left[ B \ln \left( \frac{B}{B-1} \right) - 1 \right] \right] \quad (67)$$

- ◆ Dans le cas où  $\epsilon_r$  est variable, la vitesse adimensionnelle est donnée par (en tenant compte de la continuité de la vitesse et de sa dérivée en  $r=r_1$ ) :

$$\text{pour } 0 \leq r \leq r_1 : u_E^*(r) = - \frac{\epsilon_b \epsilon_0}{\eta_w} \left[ \varphi(r) - \left( 1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \varphi(r=r_1) - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \varphi(r=r_2) \right] \quad (68)$$

$$\text{pour } r_1 \leq r \leq r_0 : u_E^*(r) = - \frac{\epsilon_l \epsilon_0}{\eta_w} [\varphi(r) - \varphi(r=r_2)] \quad (69)$$

$K_E$  est égale à :

$$K_E = \epsilon_b \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_1^f - \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \varphi(r=r_1) - \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2 \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \varphi(r=r_2) \right] \\ + \epsilon_l \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_2^f - \left( 1 - \frac{r_1^2}{r_2^2} \right) \varphi(r=r_2) \right] \quad (70)$$

Le calcul des valeurs moyennes  $\langle \varphi \rangle_1^f$  et  $\langle \varphi \rangle_2^f$  est donné en Annexe 2.4.

## Profils de vitesse réduite

La vitesse moyenne de la solution  $\langle u \rangle^f$  en présence d'un gradient de pression (63) et d'un gradient de potentiel électrique (65) est donnée par :

$$\langle u \rangle^f = -\frac{K_P}{\eta_w} \frac{d p_b}{d x} - \frac{K_E}{\eta_w} \frac{d \Psi}{d x} \quad (71)$$

Cette formulation est une expression modifiée de la loi de Darcy. Localement, la vitesse dans le capillaire est donc égale à :

$$u(r) = \langle u_P \rangle^f u_P^* + \langle u_E \rangle^f u_E^* \quad (72)$$

Les profils de vitesse réduite de Poiseuille  $u_P^*$  et d'électro-osmose  $u_E^*$  sont présentés sur la Figure 2.15 pour le modèle OP. Conformément à la condition limite (60), les vitesses sont nulles à la paroi. Supposant une vitesse non nulle à la paroi, Karimi et Li [101] ont établi des profils de vitesse possédant la même allure que ceux de la Figure 2.15 ; par contre, leurs vitesses sont plus élevées dans l'ensemble du pore.

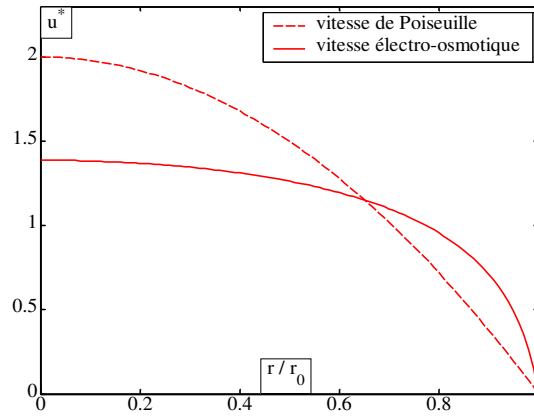


Figure 2.15 : Profils de la vitesse d'électro-osmose  $u_E^*$  et de Poiseuille  $u_P^*$  .

L'électro-osmose résulte de l'application d'une force électrique externe  $F c_{H^+} \vec{E}$  sur les protons. En conséquence,  $u_E^*$  est fonction de la concentration en protons  $c_{H^+}$  . Il a été vu sur la Figure 2.9.b que les protons sont concentrés à la paroi. En conséquence, l'application d'un champ électrique externe  $\vec{E}$  conduit à une augmentation progressive de la vitesse d'électro-osmose près de la paroi, puis à une stabilisation au centre du pore. Les variations de la vitesse de Poiseuille  $u_P^*$  au centre du pore sont plus importantes que celles de  $u_E^*$  .

Pour le modèle TP, les concentrations en protons à la paroi sont plus élevées que pour le modèle OP. De même,  $c_{H^+}$  atteint des valeurs importantes à la paroi pour les grands pores. Dans ces deux cas, la vitesse d'électro-osmose réduite  $u_E^*$  atteint alors rapidement des valeurs élevées ; par contre, les profils sont d'autant plus plats au centre du pore. Les profils réduits de vitesses ne sont donc pas influencés par le modèle de permittivité relative. Par contre, la mobilité de l'eau est réduite à la paroi pour le modèle TP et la vitesse moyenne du fluide est plus faible.

Les profils de vitesse électro-osmotique réduite ne sont pas influencés par la densité surfacique de charge effective, même à la paroi. Par contre, quand  $\sigma_{eff}$  diminue, il y a moins de protons en moyenne dans le pore. Même s'ils se déplacent à la même vitesse, moins de solution est transportée au travers de la membrane.



## Remarque sur la viscosité dynamique de la solution

Dans cette étude, la viscosité  $\eta_w$  de la solution est supposée uniforme et égale à celle de l'eau pure dans tout le pore. D'après Lyklema [96], la viscosité dynamique, tout comme la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$ , est une grandeur qui peut varier :  $\eta_w$  augmente dans le pore sous l'effet du champ électrique de double couche. Cela revient à supposer que les molécules d'eau se polarisent en présence d'un champ électrique et que la mobilité de la solution est réduite.

Selon les travaux de Andrade et Dodd [106], la viscosité dynamique est supposée varier selon la loi suivante :

$$\frac{\eta_w(E) - \eta_w(0)}{\eta_w(0)} = f E^2 \quad (73)$$

avec  $f \simeq 10^{-15} m^{-2} \cdot V^2$  un coefficient viscoélastique et  $E = -\frac{d\varphi}{dr}$  le champ électrique de double couche. Les variations de la viscosité dynamique et de la vitesse de la solution dans le pore sont données sur la Figure 2.16. Cette figure est extraite des travaux de Lyklema et montre que les variations de  $\eta_w$  n'ont de l'influence qu'à la paroi. Si on trace la fonction  $\eta_w(E)$  avec les résultats obtenus en supposant que  $\epsilon_r = \epsilon_b$ , les évolutions sont similaires à celles tracées sur la Figure 2.16 (en haut à gauche).

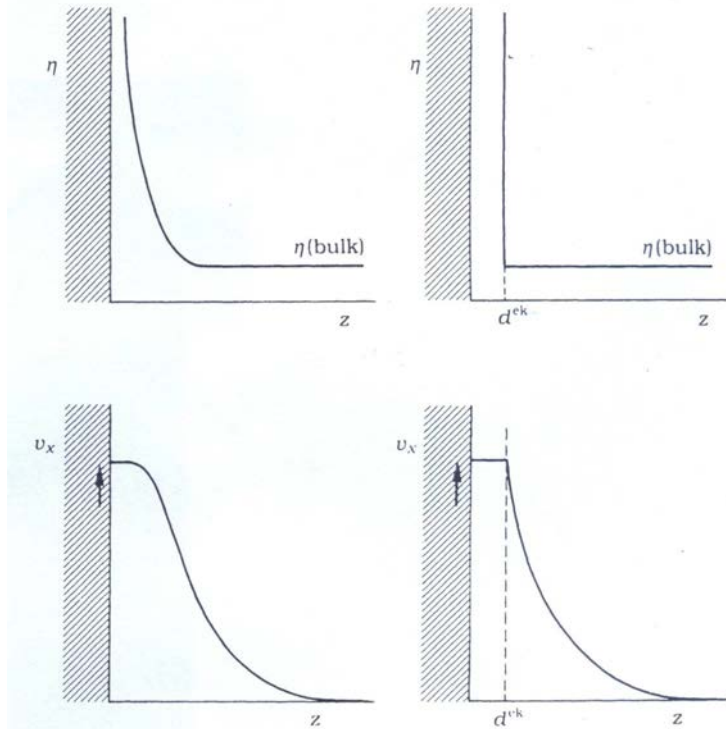


Figure 2.16 : Variations de la viscosité dynamique et de la vitesse de la solution dans le pore

Cas où  $\eta_w$  est variable (gauche) et où  $\eta_w = cste$  (droite).

Hunter [107] pense que la région du pore où  $\eta_w$  croît rapidement est considérée comme petite comparée au diamètre d'une molécule d'eau. Dans ce cas, l'hypothèse  $\eta_w = cste$  lui semble raisonnable.

### 3.4.2. Résolution analytique de l'équation de Nernst-Planck

À l'échelle du pore, le transport des protons est assuré par deux mécanismes : la convection à la vitesse  $\vec{u}$  de la solution et la diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_{H^+}$ . La densité de flux molaire de protons  $\vec{N}_{H^+}$  est donnée par la relation de Nernst-Planck :

$$\vec{N}_{H^+} = c_{H^+} \vec{u} - D_{wH^+} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_{H^+} \quad (74)$$

avec  $D_{wH^+}$  le coefficient de diffusion des protons dans l'eau. En remplaçant le potentiel électrochimique par son expression (27), on obtient :

$$\vec{N}_{H^+} = c_{H^+} \vec{u} - D_{wH^+} \left( \vec{\nabla} c_{H^+} + \frac{F c_{H^+}}{R T} \vec{\nabla} \Phi \right) \quad (75)$$

La composante axiale du flux molaire est donnée par :

$$N_{H^+} = c_{H^+} u - D_{wH^+} \left( \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} + \frac{F c_{H^+}}{R T} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \quad (76)$$

La densité surfacique de charge étant constante et uniforme, il n'y a pas de gradient de concentration de protons dans la direction axiale :

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} = 0 \quad (77)$$

D'après l'équation (51), on a :  $\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{d\Psi}{dx}$ . Cela conduit à :

$$N_{H^+} = c_{H^+} u - D_{wH^+} \frac{F c_{H^+}}{R T} \frac{d\Psi}{dx} \quad (78)$$

où  $u$  et  $c_{H^+}$  sont des fonctions de  $r$ . En valeur moyenne sur une section droite du pore, le flux de protons est donné par :

$$\langle N_{H^+} \rangle^f = \langle c_{H^+} u \rangle^f - D_{wH^+} \frac{F \langle c_{H^+} \rangle^f}{R T} \frac{d\Psi}{dx} \quad (79)$$

En remplaçant  $u(r)$  par la relation (72), puis  $\langle u_P \rangle^f$  et  $\langle u_E \rangle^f$  par leur définition respective, on obtient la relation suivante :

$$\langle N_{H^+} \rangle^f = -\langle c_{H^+} u_P^* \rangle^f \frac{K_P}{\eta_w} \frac{dp_b}{dx} - \left[ \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} - 2 \frac{\sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+}}{R \cdot T} \right] \frac{d\Psi}{dx} \quad (80)$$

Le calcul des termes  $\langle c_{H^+} u_P^* \rangle^f \frac{K_P}{\eta_w}$  et  $\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w}$  est donné en Annexe 2.4.

$\langle I \rangle^f$  est la densité de courant dans le pore. Elle est reliée au flux de protons traversant la membrane par la loi de Faraday :

$$\langle I \rangle^f = F \langle N_{H^+} \rangle^f \quad (81)$$

### 3.5. Conclusion : relation d'Onsager

Les relations obtenues dans le pore pour la vitesse moyenne de la solution électrolytique (71) et pour la densité de courant (81) peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \langle u \rangle^f \\ \langle I \rangle^f \end{pmatrix} = - \begin{bmatrix} L_{PP} & L_{PE} \\ L_{EP} & L_{EE} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial p_b}{\partial x} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (82)$$

Les forces thermodynamiques macroscopiques associées sont le gradient de pression de bulk  $p_b$  et le gradient de potentiel électrique  $\psi$ . Les coefficients de transport sont déterminés analytiquement et les coefficients de (83) sont donnés par :

$$L_{PP} = \frac{K_P}{\eta_w} \quad (83)$$

$$L_{PE} = \frac{K_E}{\eta_w} \quad (84)$$

$$L_{EP} = F \langle c_{H^+} u_P^* \rangle^f \frac{K_P}{\eta_w} \quad (85)$$

$$L_{EE} = F \left( \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} - 2 \frac{\sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+}}{R T} \right) \quad (86)$$

Le calcul des coefficients couplés est présenté en Annexe 2.4. De plus, il est également montré rigoureusement que  $L_{EP} = L_{PE}$ . La relation de réciprocité d'Onsager est alors vérifiée.

Ces résultats ont été obtenus en supposant la viscosité dynamique de la solution constante et uniforme dans le capillaire et en fixant la vitesse nulle à la paroi. Augmenter la viscosité de la solution à la paroi réduit la vitesse de la solution, alors que fixer une vitesse non nulle à la paroi revient à l'augmenter.

Le transport d'eau et de charges dans un capillaire chargé uniformément en surface vient d'être résolu. Les solutions analytiques du potentiel électrostatique  $\varphi$ , de la concentration en protons  $c_{H^+}$  et des coefficients de transport ne dépendent que de la taille des pores  $r_0$ , de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  et de la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$ .

## 4. Transport d'eau et de charges dans un milieu poreux : application à une membrane de pile à combustible

Un modèle de transferts couplés d'eau et de charges vient d'être développé à l'échelle mésoscopique. Les coefficients de transport sont déterminés en fonction d'un nombre limité de paramètres. L'objectif de cette partie est d'homogénéiser ce modèle à l'échelle macroscopique pour décrire le transport d'eau et de charges dans un milieu poreux. Dans un premier temps, le modèle est confronté en terme de coefficients de transport macroscopique aux modèles de la littérature, en particulier les modèles hydrauliques et diffusifs. Cette comparaison doit permettre de juger de la pertinence de la modélisation. Dans un second temps, deux coefficients du modèle, la conductivité protonique et le coefficient électro-osmotique, sont ensuite exprimés en fonction de la teneur en eau et de la température de l'électrolyte. Leur sensibilité aux conditions de fonctionnement est étudiée.

### 4.1. Homogénéisation du modèle capillaire

Toutes les relations du Chapitre 3 ont été établies à l'échelle du pore. Afin de généraliser les équations par un changement d'échelle, la membrane, supposée d'épaisseur  $L$  constante, est considérée comme étant formée d'un arrangement régulier de capillaires tortueux de section circulaire [108]. Tous les pores sont orientés dans la même direction, possèdent la même longueur et la même section (cf. Figure 2.17). Soit  $\epsilon_w$  la fraction volumique occupée par la phase liquide dans la membrane :

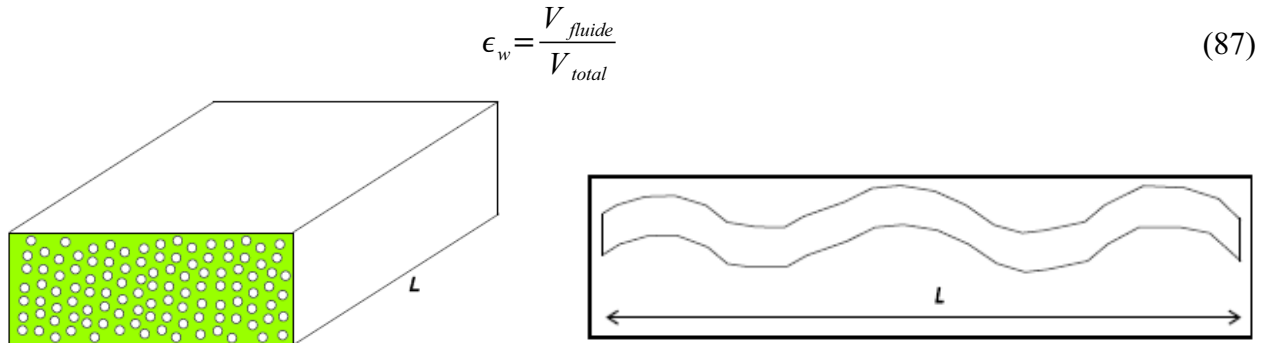


Figure 2.17 : Vue macroscopique de la membrane et définition de la tortuosité  $\tau$  d'un pore.

Si on suppose que le milieu est composé de  $n$  tubes capillaires cylindriques par unité de surface de même rayon  $r_0$  et de longueur  $l$ , alors la porosité est égale à :

$$\epsilon_w = \frac{n \pi r_0^2 l}{L} \quad (88)$$

À moins qu'ils ne soient rigoureusement cylindriques, la longueur réelle  $l$  des pores est supérieure à l'épaisseur de la membrane  $L$ . La tortuosité  $\tau$ , introduite par Karman en 1937, est définie comme le rapport  $\tau = l/L$ . La porosité de la membrane devient alors :

$$\epsilon_w = n \pi r_0^2 \tau \quad (89)$$

Les valeurs moyennes dans le milieu poreux  $\langle . \rangle$  sont déduites de celles obtenues sur la phase fluide  $\langle . \rangle^f$  par la relation suivante :  $\langle . \rangle = \epsilon_w \langle . \rangle^f$ . Les gradients macroscopiques sont fonctions des gradients microscopiques et de la tortuosité  $\tau$ . Les équations donnant la vitesse moyenne de l'eau  $\langle u \rangle$  et la densité de courant moyenne  $\langle I \rangle = i$  peuvent se réécrire :

$$\begin{pmatrix} \langle u \rangle \\ \langle I \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{PP}^* & L_{PE}^* \\ L_{EP}^* & L_{EE}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d p_b}{d x} \\ \frac{d \psi}{d x} \end{pmatrix} \quad (90)$$

<b>Coefficient de transport hydraulique</b> $L_{PP}^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} \frac{K_P}{\eta_w}$ [s]		
Modèle OP Modèle TP	$L_{PP}^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} \frac{r_0^2}{8 \eta_w}$	(91)
<b>Perméabilité électro-osmotique</b> $L_{PE}^* = L_{EP}^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} \frac{K_E}{\eta_w}$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .V <sup>-1</sup> ]		(92)
Modèle OP	$L_{PE}^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} \frac{\epsilon_b \epsilon_0}{\eta_w} \frac{2 R T}{F} \left[ B \ln \left( \frac{B}{B-1} \right) - 1 \right]$	(93)
Modèle TP	$L_{PE}^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} \epsilon_b \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_1^f - \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \varphi(r=r_1) - \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^2 \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \varphi(r=r_0) \right]$ $+ \frac{\epsilon_w}{\tau^2} \epsilon_l \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_2^f - \left( 1 - \frac{r_1^2}{r_0^2} \right) \varphi(r=r_0) \right]$	(94)
<b>Conductivité ionique</b> $L_{EE}^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} F \left[ \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} + F \frac{D_{wH^+}}{R T} \langle c_{H^+} \rangle^f \right]$ [S.m <sup>-1</sup> ]		
<b>Terme diffusif</b> $\kappa^* = \frac{\epsilon_w}{\tau^2} F^2 \frac{D_{wH^+} \langle c_{H^+} \rangle^f}{R \cdot T}$ [S.m <sup>-1</sup> ]		(95)
Modèle OP	$K_E \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = \frac{\epsilon_r^2 \epsilon_0^2}{F} \left( \frac{R T}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \left( \frac{1}{B-1} - \ln \frac{B}{B-1} \right)$	(96)
Modèle TP	$K_E \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = K_E \langle c_{H^+} u_E^* \rangle_1^f + K_E \langle c_{H^+} u_E^* \rangle_2^f$	(97)
avec	$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle_1^f K_E = \frac{\epsilon_b^2 \epsilon_0^2}{F} \left( \frac{R T}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \left( -\frac{1}{B_1-1} + \ln \frac{B_1}{B_1-1} \right)$	(98)
$K_E \langle c_{H^+} u_E^* \rangle_2^f = \frac{2 \epsilon_l^2 \epsilon_0^2}{F} \left( \frac{R T}{F r_0^2} \right)^2 \cdot \left[ -(A-2) \ln \frac{r_1}{r_0} + \ln \left( \frac{(1-B_2) r_0^A}{r_1^A - r_0^A B_2} \right)^4 - \frac{4 B_2 (A-1) (r_1^A - r_0^A)}{(1-B_2) (r_1^A - r_0^A B_2)} \right]$		(99)

Tableau 2.6 : Coefficients macroscopiques de transport.

Dans une membrane de pile à combustible, le déplacement de la solution peut contribuer à la densité de courant en plus de la diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique. En conséquence, la conductivité ionique est définie comme la somme de deux termes : un terme diffusif classique et un terme convectif.

Ces trois coefficients caractérisent le transport macroscopique de matière et de charges dans une membrane polymère. Ils dépendent de la taille du pore  $r_0$ , de ses propriétés électriques  $\sigma_{eff}$ , du modèle de la permittivité relative de la solution électrolytique  $\epsilon_r$  et de la température  $T$ . Dans le prochain paragraphe, on applique le modèle capillaire homogénéisé aux membranes Nafion 117 et les résultats sont directement comparés à ceux de la littérature.

## 4.2. Comparaison du modèle capillaire aux modèles de la littérature

### 4.2.1. Comparaison avec le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge

Comme présenté au paragraphe 2.2.3 pour le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge [66, 67], les flux de protons et d'eau sont donnés respectivement par les équations de Nernst-Planck et de Schlögl :

$$\langle u \rangle = - \frac{K_P^{BV}}{\eta_w} \nabla p_b - \frac{K_\phi^{BV}}{\eta_w} C_f F \nabla \phi \quad (100)$$

$$\langle N_{H^+} \rangle = \langle C_{H^+} \rangle \langle u \rangle - D_{wH^+}^* \frac{F \langle C_{H^+} \rangle}{R T} \nabla \phi \quad (101)$$

où  $K_P^{BV}$  et  $K_\phi^{BV}$  désignent les perméabilités hydraulique et électrocinétique. Contrairement au modèle capillaire, Bernardi et Verbrugge supposent que la vitesse de la solution est uniforme sur une section droite du pore. Dans ce cas, la densité de courant peut s'écrire :

$$i = - \frac{F \langle C_{H^+} \rangle K_P^{BV}}{\eta_w} \nabla p_b - \left[ \frac{F^2 \langle C_{H^+} \rangle K_\phi^{BV}}{\eta_w} C_f + D_{wH^+}^* \frac{F^2 \langle C_{H^+} \rangle}{R T} \right] \nabla \phi \quad (102)$$

La relation de réciprocité de Onsager n'est vérifiée pour le modèle de Bernardi et Verbrugge que si  $K_P^{BV} = K_\phi^{BV}$ . Cette égalité est postulée dans les travaux de Verbrugge et Hill [58, 73], mais n'est plus vérifiée dans les travaux de Bernardi et Verbrugge [66, 67]. Comme pour le modèle capillaire, la conductivité ionique est composée d'un terme convectif et d'un terme diffusif. Dans leurs travaux, Bernardi et Verbrugge ne prennent en compte que le terme diffusif  $\kappa^*$  malgré une contribution du déplacement convectif des protons à la densité de courant.

Afin de comparer le modèle capillaire homogénéisé avec celui de Bernardi-Verbrugge, on fait l'hypothèse que :

- ♦ le coefficient de diffusion effective utilisé par Bernardi et Verbrugge prend en compte la tortuosité du pore, i.e.

$$D_{wH^+}^* = \frac{D_{wH^+}}{\tau^2} \quad (103)$$

- ♦ les perméabilités hydrauliques sont identiques. La taille des pores  $r_0$  du modèle capillaire est alors fixée par la relation (95).

La densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  est déterminée à partir de la relation (64). Connaissant  $r_0$  et  $\sigma_{eff}$ , il est possible de calculer les autres coefficients de transport pour une température égale à 80°C. La perméabilité électrocinétique  $K_\phi^{BV}$  est comparée à celle du modèle capillaire  $K_\phi^{Cyl}$ , qui est fonction de la perméabilité électro-osmotique  $L_{EP}^*$  :

$$K_\phi^{Cyl} = \frac{L_{EP}^* \eta_w}{C_f F} \quad (104)$$

Les résultats du modèle capillaire sont présentés dans le Tableau 2.7. Les calculs sont réalisés pour différentes valeurs de  $\alpha$  pour les modèles OP et TP. La taille du pore calculée en faisant coller la perméabilité hydraulique est égale à  $r_0 = 10,6 \text{ nm}$ . Cette valeur est supérieure à celles de la littérature [25-29] qui sont comprises entre 1 et 3 nm. Pour le modèle TP, l'interface se situe en  $r_1 = r_0 - 0,75 \text{ nm}$ . La conductivité ionique de Bernardi et Verbrugge est directement comparée à  $\kappa^*$ , mais également à toute la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  afin de montrer la contribution du terme convectif.

<i>Quantité</i>	<i>Unité</i>	<i>Modèle</i>	<i>B V</i>	$\alpha=1$	$\alpha=0,7$	$\alpha=0,4$
Porosité $\epsilon_w$	[-]		0,28	0,28		
Tortuosité $\tau$	[-]		-	$\sqrt{2,5}$		
Perméabilité hydraulique $K_p$	[10 <sup>-18</sup> m <sup>2</sup> ]		1,58	1,58		
Rayon du pore $r_0$	[nm]		-	10,6		
Concentration en charge fixe $C_f$	[mol.m <sup>-3</sup> ]		1200	1200		
Concentration en protons dans la couche diffuse $\langle c_{H^+} \rangle$	[mol.m <sup>-3</sup> ]		-	1200	840	480
Densité surfacique de charge $\sigma_{eff}$	[C.m <sup>-2</sup> ]		-	- 2,19	- 1,54	- 0,87
<b>Résultats</b>						
Perméabilité électrocinétique $K_\phi^{Cyl}$	[10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> ]	OP	1,13	1,55	1,44	1,27
		TP		0,46	0,43	0,41
Conductivité ionique $L_{EE}^*$	[S.m <sup>-1</sup> ]	OP	-	21,39	14,92	8,5
		TP		22,59	15,8	9,02
Terme diffusif $\kappa^*$	[S.m <sup>-1</sup> ]		≈17	17,13	11,99	6,85

Tableau 2.7 : Comparaison du modèle hydraulique avec le modèle capillaire à 80°C.

Bernardi et Verbrugge ont fixé la perméabilité électrocinétique à  $1,13 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  en utilisant l'équation de Kozeny-Carman ; Verbrugge et Hill [109] ont mesuré une valeur de  $1,15 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  pour ce coefficient. Les valeurs déterminées par les modèles OP sont du même ordre de grandeur. Pour les deux modèles,  $K_{\phi}^{Cyl}$  diminue avec  $\alpha$ . La perméabilité électrocinétique  $K_{\phi}^{Cyl}$  caractérise la capacité de la solution à s'écouler sous l'application d'un champ électrique externe. Lorsque la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  diminue, la quantité de protons présents dans la couche diffuse est plus faible. La force électrique associée  $F c_{H^+} \vec{E}$  est donc également plus faible. En conséquence, la vitesse de la solution, tout comme la perméabilité électrocinétique, sont plus faibles. Dans l'ensemble du pore (sauf à la paroi), la concentration en protons du modèle OP est plus importante que pour le modèle TP (cf. Figure 2.11.b). La force s'appliquant sur ces protons est donc également plus importante, tout comme la vitesse du fluide. En conséquence,  $K_{\phi}^{Cyl}$  donnée par le modèle OP est plus grande que celle issue du modèle TP.

Le terme diffusif de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  est indépendant du modèle de la permittivité (OP ou TP). Lorsque la totalité des protons dans le pore se trouve dans la couche diffuse (i.e. pas de couche de Stern), ce terme diffusif est identique à la valeur de conductivité ionique relevée par Bernardi et Verbrugge, qui est égale à  $17 \text{ S.m}^{-1}$  ; toutefois, afin de mieux corrélérer leurs résultats expérimentaux, Bernardi et Verbrugge utilisent une valeur de conductivité ionique plus faible de l'ordre de  $7 \text{ S.m}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la conductivité ionique du modèle capillaire  $L_{EE}^*$  lorsque  $\alpha=0,4$ . Dès que l'on tient compte de l'existence de la couche de Stern, le nombre de groupements sulfonates participant au transport des protons de la couche diffuse diminue. Dans ce cas, la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  diminue. Dans tous les cas, on constate que le terme diffusif de la conductivité est prépondérant devant le terme convectif. Les écarts entre les modèles OP et TP demeurent très peu significatifs.

#### 4.2.2. Comparaison avec le modèle diffusif de Springer

Le modèle diffusif de Springer [65] est le plus répandu dans la littérature pour la modélisation des PEMFC. Bien que la formulation ne soit pas identique, il est possible de comparer les résultats du modèle mis en place dans cette étude. Pour cela, les lois du modèle capillaire peuvent être réécrites de manière analogue à l'équation (21) en supposant que  $p_b = R T c_w$  :

$$N_w = \frac{\rho_w}{M_w} F \frac{L_{EP}^*}{L_{EE}^*} \frac{\langle I \rangle}{F} - \frac{\rho_w}{M_w} \left[ L_{PP}^* - \frac{L_{EP}^{*2}}{L_{EE}^*} \right] R T \frac{dc_w}{dx} \quad (105)$$

Il est alors possible d'identifier les deux coefficients macroscopiques : le coefficient électro-osmotique  $\xi$  et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_w^m$  :

$$\xi = \frac{\rho_w}{M_w} F \frac{L_{EP}^*}{L_{EE}^*} \quad (106)$$

$$D_w^m = \frac{\rho_w}{M_w} \left[ L_{PP}^* - \frac{L_{EP}^{*2}}{L_{EE}^*} \right] R T \quad (107)$$

Les résultats du modèle capillaire sont présentés dans le Tableau 2.8. Comme pour la comparaison avec le modèle de Bernardi et Verbrugge, les calculs des coefficients du modèle de Springer sont menés pour  $r_0 = 10,6 \text{ nm}$  et différentes valeurs de  $\alpha$  pour les modèles OP et TP.



<b>Résultats</b>						
<b>Quantité</b>	<b>Unité</b>	<b>Modèle</b>	<b>[65]</b>	$\alpha=1$	$\alpha=0,7$	$\alpha=0,4$
Coefficient électro-osmotique $\xi$	[-]	OP	2,5	12,25	16,27	24,14
		TP		3,43	4,7	7,68
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane $D_w^m$	$[10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	OP	0,01	6,84	6,8	6,72
		TP		7,01	7,01	6,99

Tableau 2.8 : Comparaison du modèle diffusif avec le modèle capillaire à 80°C.

Pour une membrane hydratée équilibrée avec de l'eau liquide, Springer et al. [65] trouvent expérimentalement que le coefficient électro-osmotique est égal à  $2,5 \pm 0,2$ . Les prédictions du modèle capillaire sont nettement surestimées par rapport à la mesure de Springer et al., surtout dans le cas du modèle OP. Dans le cas du modèle TP, plus de protons sont attirés à la paroi. Leur mobilité est réduite et ils entraînent donc moins de molécules d'eau. Par contre, dès que  $\alpha$  diminue, le coefficient électro-osmotique  $\xi$  augmente. En moyenne, moins de protons sont présents dans le pore, alors que la quantité d'eau reste constante. La probabilité pour une molécule d'eau de se faire drainer est donc plus importante.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_w^m$  est pratiquement insensible au modèle et aux variations de  $\alpha$ . Par contre, il possède des valeurs nettement supérieures à celles rencontrées dans la littérature (2 à 3 ordres de grandeur). Cela peut être dû à la taille du pore qui est plus grande que celle relevée habituellement dans la littérature. Par exemple, si  $r_0 = 2,5 \text{ nm}$ , on obtient  $D_w^m \simeq 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 4.2.3. Conclusions

Dans l'ensemble, les résultats fournis par le modèle capillaire homogénéisé sont proches de ceux établis par Bernardi et Verbrugge [66,67] et par Springer et al. [65] :

- ◆ Lorsque  $\alpha=0,4$ , les résultats concordent bien avec ceux obtenus pour le modèle hydraulique.
- ◆ Pour le modèle TP et  $\alpha=1$ , le coefficient électro-osmotique prédit par le modèle capillaire est proche des valeurs expérimentales relevées dans la littérature.

Toutefois, ces résultats ont été obtenus pour une taille de pore constante et supérieure à celles relevées dans la littérature. Il est donc intéressant d'étudier son influence. De plus, on a vu dans le paragraphe 2.1 que l'hydratation des membranes Nafion varie avec son environnement et peut donc influencer le transport d'eau et de protons au travers de la membrane.

### 4.3. Variations de la conductivité ionique et du coefficient électro-osmotique avec la teneur en eau et la température

Comme les coefficients de transport sont souvent exprimés en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  de la membrane, il est nécessaire de pouvoir exprimer les coefficients macroscopiques de transport du modèle capillaire en fonction de  $\lambda$ . Cela revient à exprimer les variations de  $r_0$  et de  $\sigma_{eff}$  avec  $\lambda$ . De plus, il a été vu dans le paragraphe 2.1 que la quantité d'eau adsorbée par une membrane Nafion dépend fortement de l'environnement dans lequel elle est plongée. Les cas d'une membrane au contact de vapeur d'eau ou d'eau liquide doivent donc être envisagés séparément.

#### 4.3.1. Hypothèses

Si on suppose la tortuosité des pores constante, la porosité  $\epsilon_w$  peut varier de deux manières d'après la relation (89) :

- ♦ soit la taille des pores évolue et le nombre de pore par unité de surface  $n$  est constant,
- ♦ soit le nombre de pores par unité de surface  $n$  reliant les deux extrémités de la membrane change et  $r_0$  est constant.

Le cas où  $n$  et  $r_0$  varient conjointement n'a pas été traité dans cette étude. Dans les deux cas, les variations de  $r_0$  ou  $n$  engendrent des variations du volume de la phase fluide. Ici, on fait l'hypothèse que le volume d'un pore de la membrane est directement proportionnel au nombre de molécules d'eau qu'il contient.

Ce nombre de molécules d'eau est défini par la teneur en eau  $\lambda$ . Dans le cas d'une membrane équilibrée avec de la vapeur d'eau, la quantité d'eau adsorbée par la membrane  $\lambda^{vap}$  croît lorsque

humidité relative de l'eau  $a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}}$  augmente. Parmi les différentes isothermes de sorption proposées dans la littérature (cf. Annexe 2.1), deux corrélations mathématiques sont établies respectivement à 30°C [6] et à 80°C [7] :

$$\lambda_{30^\circ C}^{vap} = 0,043 + 17,81 a_{H_2O} - 39,85 a_{H_2O}^2 + 36 a_{H_2O}^3 \quad (108)$$

$$\lambda_{80^\circ C}^{vap} = 0,3 + 10,8 a_{H_2O} - 16 a_{H_2O}^2 + 14,1 a_{H_2O}^3 \quad (109)$$

La teneur en eau croît avec l'humidité relative de l'eau jusqu'à atteindre un maximum pour de la vapeur saturante. Il est communément admis qu'il se produit ensuite un saut de teneur en eau lorsque la membrane est plongée dans l'eau liquide. Ce saut est connu sous le nom de « paradoxe de Schröder ». Lorsque la membrane est en contact de l'eau liquide, la teneur en eau  $\lambda^{liq}$  croît avec la température [7]. Pour du Nafion 117 de forme N, la teneur en eau  $\lambda^{liq}$  dans un intervalle de température allant de 25°C à 130 °C est donnée par :

$$\lambda^{liq}(T) = 9,38 + 0,138 (T - 273) \quad (110)$$

Dans le modèle capillaire, la membrane est soit en contact avec de l'eau liquide, soit en contact avec de la vapeur d'eau sur toute sa surface ; le cas d'un environnement partiellement saturé n'est pas envisagé.

## Variations de $r_0$ et de $\epsilon_w$ avec $\lambda$

### 1. Vapeur d'eau

Pour une membrane en contact avec de la vapeur d'eau,  $n$  est supposé constant et seule la taille des pores  $r_0$  varie. Pour une température donnée, le volume des pores va croître avec la teneur en eau  $\lambda^{vap}$ . Le rayon des pores est alors donné par :

$$r_0(\lambda^{vap}) = r_{0\max}^{vap} \sqrt{\frac{\lambda^{vap}}{\lambda_{\max}^{vap}}} \quad (111)$$

D'après la relation (89), la porosité  $\epsilon_w$  augmente également avec la teneur en eau :

$$\epsilon_w(\lambda^{vap}) = \epsilon_{w\max}^{vap} \frac{\lambda^{vap}}{\lambda_{\max}^{vap}} \quad (112)$$

$\lambda_{\max}^{vap} = \lambda^{vap}(a_{H_2O}=1)$  représente la teneur en eau maximale, c'est-à-dire la teneur en eau d'une membrane au contact de vapeur saturante. Pour cette teneur en eau, on se fixe la taille maximale des pores  $r_0(\lambda_{\max}^{vap}) = r_{0\max}^{vap}$  et la porosité maximale  $\epsilon_{w\max}^{vap}$ .

Certains auteurs [14] définissent un seuil de percolation, teneur en eau minimale au deçà de laquelle la structure poreuse de la membrane n'existe pas et il n'y a pas de conduction des protons, ni d'écoulement de la solution. Généralement, ce seuil se situe autour de  $\lambda^{vap}=2$ , mais il n'est pas pris en compte ici.

### 2. Eau liquide

Pour une membrane au contact de l'eau liquide, soit  $r_0$ , soit  $n$  évolue :

- ♦ Si  $r_0$  varie, le volume des pores est proportionnel à  $\lambda^{liq}$  et on obtient comme dans le cas vapeur :

$$r_0(T) = r_0^{liq}(80^\circ C) \sqrt{\frac{\lambda^{liq}(T)}{\lambda^{liq}(80^\circ C)}} \quad (113)$$

Comme la teneur en eau augmente avec la température, le rayon du pore croît avec la température. Le rayon d'un pore  $r_0^{liq}(80^\circ C)$  peut être obtenu par l'intermédiaire du rayon d'un pore  $r_{0\max}^{vap}(80^\circ C)$  d'une membrane équilibrée avec de la vapeur d'eau :

$$r_0^{liq}(80^\circ C) = r_{0\max}^{vap}(80^\circ C) \sqrt{\frac{\lambda^{liq}(80^\circ C)}{\lambda_{\max}^{vap}}} \quad (114)$$

Dans leurs travaux, Verbrugge et al. [109] adoptent cette approche.

- ♦ L'autre hypothèse consiste à considérer que l'eau ne remplit pas seulement les pores, mais les crée. Selon le modèle structural de Gebel [27], le réseau de pores de la membrane est un système évolutif qui se réorganise en permanence pendant le gonflement. On peut supposer ici que le nombre  $n$  de capillaires reliant les extrémités de la membrane augmente avec la teneur en eau pendant que le rayon des pores reste constant. Le rayon est déterminé par la relation (111) et la porosité de la membrane évolue avec la teneur en eau de la manière suivante :

$$\epsilon_w = \epsilon_w^{vap} \frac{\lambda^{liq}}{\lambda_{max}^{vap}} \quad (115)$$

### Variations de $\sigma_{eff}$ avec $\lambda$

La densité surfacique de charge effective est déterminée grâce à la condition d'électroneutralité de la couche diffuse :

$$\sigma_{eff} = -\alpha \frac{F r_0 \langle c_{H^+} \rangle}{2 \epsilon_w} \quad (116)$$

Du fait de l'électroneutralité, il y a autant de protons dans le pore que de groupements sulfonates :  $\langle c_{H^+} \rangle = C_{f \max}$ . Lorsque la membrane est sèche, tous les groupements sont associés à un proton. Dès qu'il y a de l'eau dans la membrane, les protons se dissocient du groupement pour permettre la conduction protonique. Lorsque la teneur en eau de la membrane  $\lambda^{vap}$  augmente, de plus en plus de protons se dissocient [58, 61, 110]. On suppose dans ce travail que tous les protons sont libérés dans le pore lorsque la vapeur est saturante (i.e.  $\lambda^{vap} = \lambda_{max}^{vap}$ ) et que la dissociation des protons est linéairement dépendante de la teneur en eau  $\lambda^{vap}$  :

$$C_f(\lambda) = C_{f \max} \frac{\lambda^{vap}}{\lambda_{max}^{vap}} \quad (117)$$

D'après les équations (110) et (117), la densité surfacique de charge effective croît avec  $\lambda^{vap}$  de la manière suivante :

$$\sigma_{eff} = -\alpha \frac{F r_0 (\lambda_{max}^{vap}) C_{f \max}}{2 \epsilon_w^{vap}} \sqrt{\frac{\lambda^{vap}}{\lambda_{max}^{vap}}} \quad (118)$$

Si la membrane est en contact avec de l'eau liquide, on suppose que tous les groupements sulfonates sont actifs :  $C_f(\lambda) = C_{f \max}$ . La densité surfacique de charge effective devient alors :

$$\sigma_{eff} = -\alpha \frac{F r_0}{2 \epsilon_w} C_{f \max} \quad (119)$$

Le problème se ramène donc à la détermination de  $C_{f \max}$  la concentration en charges fixes lorsque la membrane est en contact avec de la vapeur saturante. Elle peut se déterminer à partir de la capacité d'échange ionique  $IEC$  et de la masse volumique sèche  $\rho_m^{dry}$  par :

$$C_{f \max} = \rho_m^{dry} IEC (1 - \epsilon_w) \quad (120)$$

Comme cela a été mentionné précédemment, les valeurs de références pour  $\epsilon_w$ ,  $IEC$  et  $\rho_m^{dry}$  sont celles données par Verbrugge et Hill [58] :  $\epsilon_w = 0,28$ ,  $IEC = 0,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  et  $\rho_m^{dry} = 2020 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . La concentration maximale en groupements sulfonates est alors égale à :  $C_{f \max} \simeq 1200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### 4.3.2. Membrane équilibrée avec de la vapeur d'eau

Cette partie présente les évolutions de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  pour une membrane en contact avec de la vapeur d'eau.

#### Influence de la taille maximale des pores

Les Figures 2.18 présentent l'évolution des coefficients de transport macroscopiques avec la teneur en eau  $\lambda^{vap}$  pour une température de 80°C et  $\alpha=0,4$ . L'influence de la taille maximale des pores est également étudiée et  $r_{0\max}^{vap}$  varie de 1 à 5 nm.

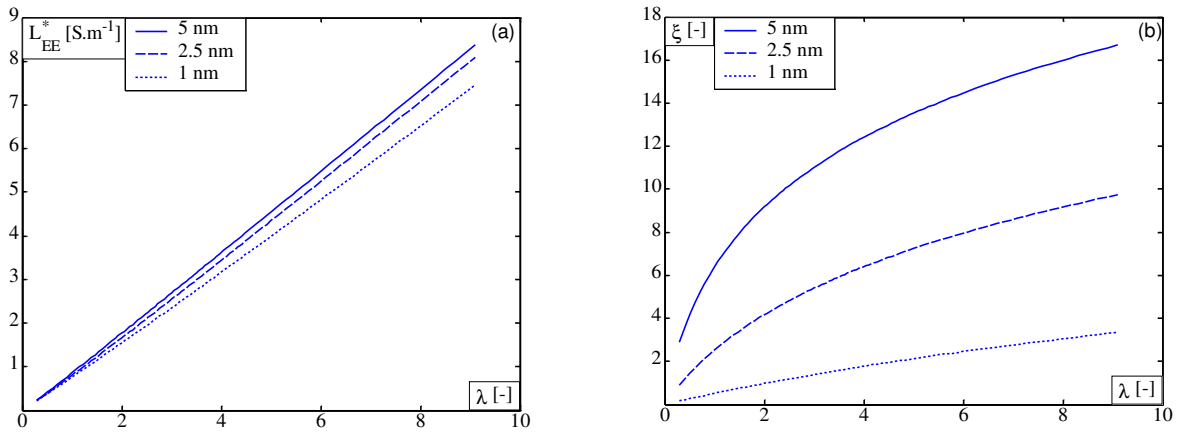


Figure 2.18 : Influence de la teneur en eau sur la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et le coefficient électro-osmotique  $\xi$  et effets de la taille maximale des pores  $r_{0\max}^{vap}$  ( $\alpha=0,4$ ).

La conductivité ionique  $L_{EE}^*$  augmente avec la teneur en eau, quelle que soit la taille maximale des pores. Cette croissance avec  $\lambda^{vap}$  est principalement due à l'augmentation de la partie diffusive de la conductivité  $\kappa^*$ , qui est directement proportionnelle à  $\lambda^{vap}$ , mais qui ne dépend pas de  $r_{0\max}^{vap}$ . Comme mentionné précédemment dans le paragraphe 4.2.1., le terme convectif de la conductivité ionique est plus faible que  $\kappa^*$ , mais croît tout de même avec  $\lambda^{vap}$  et  $r_{0\max}^{vap}$ .

Le coefficient électro-osmotique croît également avec la teneur en eau  $\lambda^{vap}$  et avec le rayon maximal des pores  $r_{0\max}^{vap}$ . Physiquement, cela signifie que plus la membrane est humidifiée, plus les protons vont transporter de molécules d'eau dans leur déplacement. Ce transport est facilité par l'augmentation de la taille des pores. En effet, à teneur en eau donnée,  $\sigma_{eff}$  augmente avec  $r_{0\max}^{vap}$  en accord avec l'équation (118). D'après le Tableau 2.8, la perméabilité électrocinétique  $L_{EP}^*$  croît avec  $\sigma_{eff}$ , donc avec  $r_{0\max}^{vap}$ . Le coefficient électro-osmotique est défini comme le rapport entre  $L_{EP}^*$  et  $L_{EE}^*$ . Comme  $L_{EE}^*$  est quasiment constant, le coefficient électro-osmotique croît avec  $r_{0\max}^{vap}$ . Toutefois, les valeurs prédites par le modèle capillaire pour le coefficient électro-osmotique sont plus importantes que celles disponibles dans la littérature [9, 65, 82, 85], à l'exception du cas où  $r_{0\max}^{vap}=1\text{ nm}$ .

## Influence de la densité surfacique de charge

L'influence de la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$ , par l'intermédiaire du ratio  $\alpha$ , est présentée sur les Figures 2.19 pour une température de 80°C et  $r_{0\ max}^{vap}=1\ nm$ . L'évolution des paramètres de transport  $L_{EE}^*$  et  $\xi$  dans la membrane en fonction de la teneur en eau  $\lambda^{vap}$  est identique à celle présentée sur les Figures 2.18.

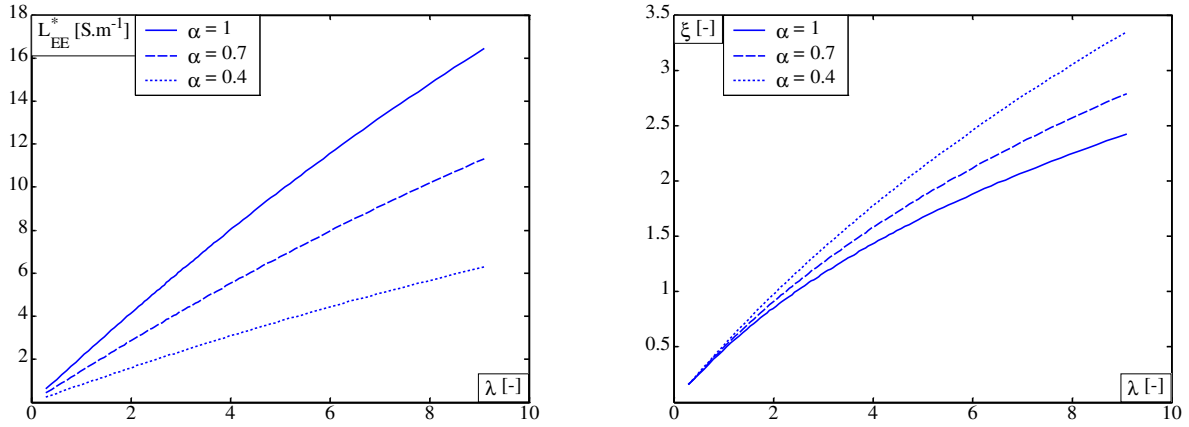


Figure 2.19 : Influence de la teneur en eau sur la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et le coefficient électro-osmotique  $\xi$  et effets du ratio  $\alpha$  ( $r_{0\ max}^{vap}=1\ nm$ ).

Lorsque la densité surfacique de charge effective (ou  $\alpha$ ) augmente, le terme diffusif  $\kappa^*$  de la conductivité, qui est directement proportionnel à  $\alpha$ , augmente également : plus de protons sont présents dans la couche diffuse et subissent l'effet du champ électrique externe. Par contre, à teneur en eau donnée, si  $\sigma_{eff}$  augmente, le coefficient électro-osmotique diminue. Lorsque  $\alpha$  croît, la concentration moyenne en protons dans la couche diffuse augmente. Comme la teneur en eau est fixée, le nombre de molécules d'eau disponibles pour le transport des protons est constant ; en conséquence, le nombre de molécules d'eau accompagnant un proton diminue.

## Influence de la température

Les Figures 2.18 et 2.19 ont été tracées pour une température de 80°C. Des données sont également disponibles à 30°C [6]. La porosité et la concentration en groupements sulfonates d'une membrane sont considérées comme indépendantes de la température ; la teneur en eau maximale et la viscosité cinématique changent avec  $T$ . Une corrélation des données du « Handbook of Chemistry and Physics » est disponible dans la littérature [109] et estime la thermodépendance de  $\epsilon_b$  :

$$\epsilon_b(T) = 87,837 - 0,396 T + 7,45 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (121)$$

Le coefficient de diffusion des protons dans l'eau a été estimé par Verbrugge et Hill [73] pour une température de 22°C. Sa thermodépendance est donnée par la loi de *Stokes-Einstein* [111] :

$$D_{wH^+} \frac{\eta_w(T)}{T} = Cste \quad (122)$$

Les valeurs de ces paramètres pour des températures de 30°C et de 80°C sont rassemblées dans le Tableau 2.9.

<i>Paramètre</i>	<i>Unité</i>	<i>80°C</i>	<i>30°C</i>
$\lambda_{max}^{vap}$	-	9,1	14,003
$\eta_w$	Pa.s <sup>-1</sup>	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-4}$
$\epsilon_b$	-	60,9	76,6
$D_{wH^+}$	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$

Tableau 2.9 : Thermodépendance des paramètres du modèle capillaire.

Les Figures 2.20 permettent de comparer les coefficients de transport macroscopiques calculés à 30°C et à 80°C pour  $r_{0\ max}^{vap}=0,75\ nm$  et  $\alpha=0,4$  et de les comparer à certaines données expérimentales de la littérature [9, 65, 82, 85].

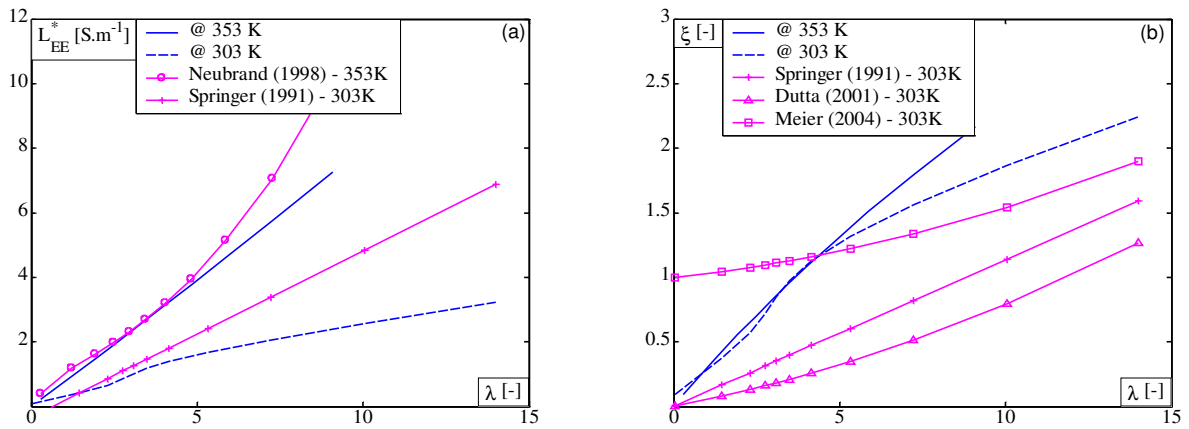


Figure 2.20 : Influence de la teneur en eau sur la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et le coefficient électro-osmotique  $\xi$  et effets de la température  $T$  (  $r_{0\ max}^{vap}=0,75\ nm$  et  $\alpha=0,4$  ).

Comme pour les Figures 2.18 et 2.19, la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  croît avec la teneur en eau, mais diminue avec la température  $T$ . Lorsque la température de la solution électrolytique diminue, le coefficient de diffusion des protons dans la solution diminue conformément à la loi de *Stokes-Einstein*. La partie diffusive de la conductivité ionique  $\kappa^*$  est donc plus faible pour des températures plus basses, expliquant ainsi la tendance relevée sur la Figure 2.20.a. Que ce soit à 30°C ou à 80°C, les résultats du modèle capillaire sont proches des valeurs de Neubrand [85] et de Springer [65], surtout aux faibles teneurs en eau.

Le coefficient électro-osmotique  $\xi$  dépend peu de la température de la solution pour des faibles teneurs en eau  $\lambda^{vap} < 5$ , puis augmente légèrement avec  $T$  au-delà. D'un côté,  $L_{EE}^*$  diminue avec la température. De l'autre côté, les variations de  $L_{EP}^*$  sont fortement corrélées aux variations de  $K_E$ , comme l'atteste l'équation (92).  $K_E$  augmente faiblement avec  $T$  pour  $\lambda^{vap} < 5$ , puis plus fortement pour  $\lambda^{vap} > 5$ . Dans le même temps,  $\epsilon_b$  diminue avec la température. Ces variations expliquent les évolutions de  $\xi$ . Dans la littérature, les variations de  $\xi$  sont différentes selon les auteurs. Ici, pour des teneurs en eau  $\lambda^{vap} > 5$ , les prédictions du modèle capillaire sont comparables avec celles de Meier et al. [9].

## Influence du modèle de permittivité relative

Les Figures 2.18 à 2.20 ont été obtenues avec  $\epsilon_r = \epsilon_b = cste$ . Les Figures 2.21 permettent de comparer les coefficients de transport macroscopiques pour les modèles OP et TP aux données de la littérature pour  $r_0^{vap} = 2,5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 0,7$  et  $T = 303 \text{ K}$ . D'après les travaux de Paul et Paddison [33] et la Figure 2.8, la région de faible permittivité relative (i.e.  $\epsilon_r = \epsilon_l$ ) semble être d'épaisseur constante :  $r_0 - r_1 \approx 0,75 \text{ nm}$ . Dans ce travail, on suppose plutôt que le rapport  $r_1/r_0$  demeure constant :

$$\frac{r_1}{r_0} = \frac{r_1^{vap}}{r_0^{vap}} = \frac{1,75 \text{ nm}}{2,5 \text{ nm}} = 0,7 \quad (123)$$

Les écarts sur les résultats entre les hypothèses  $r_0 - r_1 = cste$  et  $r_1/r_0 = cste$  sont faibles.

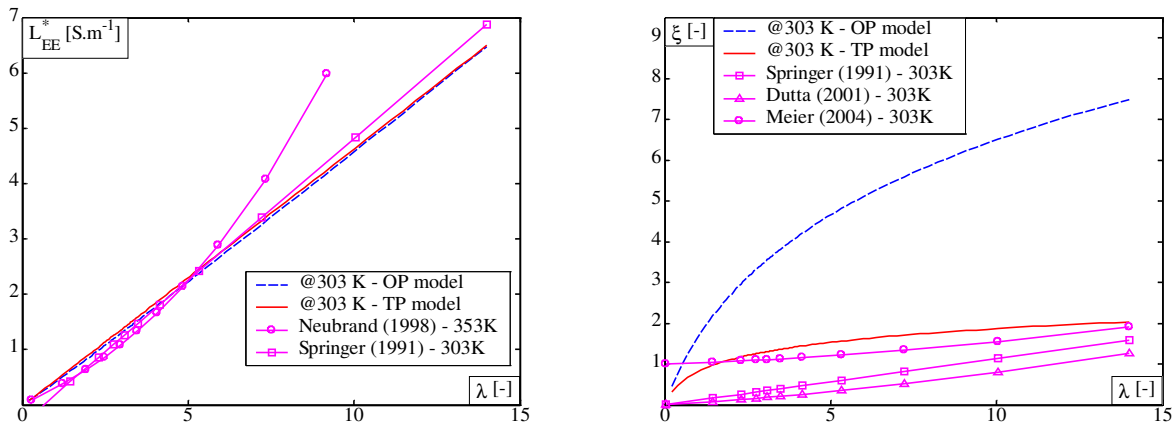


Figure 2.21 : Influence de la teneur en eau sur la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et le coefficient électro-osmotique  $\xi$  et effets de la permittivité relative  $\epsilon_r$  ( $r_0^{vap} = 2,5 \text{ nm}$  et  $\alpha = 0,7$ ).

Quel que soit le modèle de permittivité relative, la conductivité ionique augmente toujours avec la teneur en eau  $\lambda^{vap}$ . Contrairement au terme convectif de  $L_{EE}^*$ , le terme diffusif  $\kappa^*$  est indépendant de  $\epsilon_r$ ; aucune différence remarquable n'existe entre le modèle OP et le modèle TP.

Comme relevé précédemment, le coefficient électro-osmotique  $\xi$  augmente avec la teneur en eau  $\lambda^{vap}$ . Par contre,  $\xi$  est fortement dépendant du modèle de variation de  $\epsilon_r$ . Pour le modèle TP, la zone de faible permittivité relative s'agrandit à mesure que  $\lambda^{vap}$  augmente. Comparé au modèle OP, de plus en plus de protons sont concentrés à la paroi. Les protons situés au centre du pore transportent alors moins de molécules d'eau, expliquant les valeurs plus faibles de  $\xi$  pour le modèle TP. Pour  $r_0^{vap} = 2,5 \text{ nm}$  et un paramètre  $\alpha$  ajusté à 0,7,  $\xi$  a des valeurs très similaires à celles relevées par Zawodzinski et al. [91] et Fuller et Newman [86].

Les variations de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  viennent d'être présentées en fonction de la teneur en eau  $\lambda^{vap}$ . Dans l'ensemble, ces variations sont similaires à celles relevées expérimentalement dans la littérature. Le meilleur ajustement des données correspond à  $r_0^{vap} = 2,5 \text{ nm}$  et  $\alpha = 0,7$  pour le modèle TP.



En fonctionnement, de l'eau liquide peut apparaître aux extrémités de la membrane pour de fortes densités de courant ou de fortes humidités relatives en entrée de cellule. Le cas d'une membrane à son contact est donc étudié dans le prochain paragraphe.

### 4.3.3. Membrane équilibrée avec de l'eau liquide

Cette partie présente les évolutions de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  pour une membrane en contact avec de l'eau liquide. Dans ce cas, les évolutions des coefficients sont présentées en fonction de la température de fonctionnement  $T$ , qui est généralement comprise entre 0°C et 100°C. La thermodépendance des paramètres est aussi prise en compte. D'après les données de Hinatsu et al. [7], la teneur en eau  $\lambda^{liq}$  d'une membrane plongée dans l'eau liquide croît avec la température.

#### Influence du modèle de variation de la porosité

On a vu que l'augmentation de la porosité  $\epsilon_w$  peut être due à l'augmentation du nombre de pores à  $r_0 = cste$  ou à une augmentation de  $r_0$  avec la teneur en eau  $\lambda^{liq}$  à  $n = cste$ , et donc avec la température  $T$ . L'influence de ces deux hypothèses sur les résultats est présentée sur les Figures 2.22 pour  $\alpha = 1$  et  $r_{0\max}^{vap} = 0,75 \text{ nm}$ . Si la température passe de 0°C à 100°C, le rayon des pores passe de 0,76 nm à 1,2 nm lorsqu'il est variable ou est égal à 1,12 nm s'il est constant. Dans les deux cas, la porosité passe de 0,28 à 0,71.

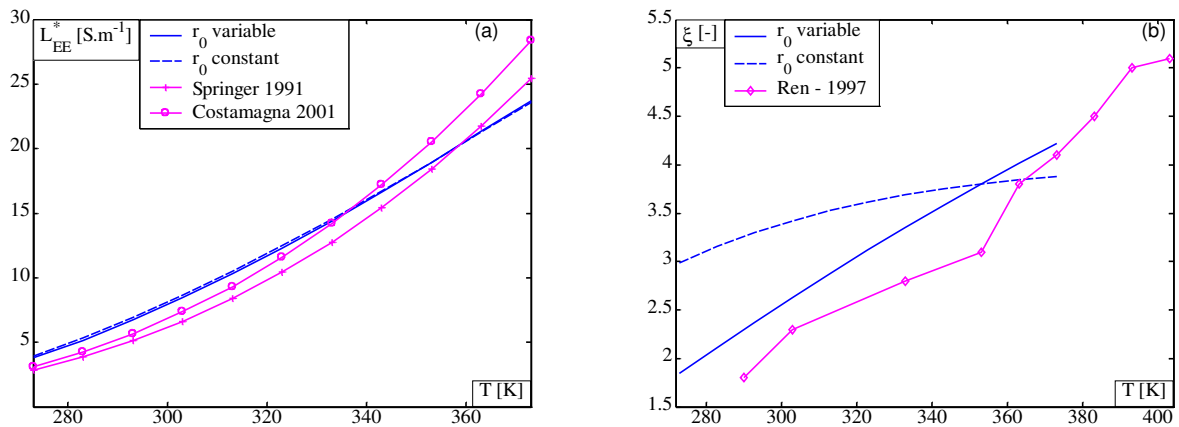


Figure 2.22 : Thermodépendance de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  et influence des évolutions de  $r_0$  ( $\alpha=1$  et  $r_{0\max}^{vap}=0,75 \text{ nm}$ ).

Comme cela a déjà été observé dans le cas d'une membrane au contact de vapeur d'eau, la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  est insensible au changement de la taille des pores. Ses variations avec la température sont essentiellement dues aux variations du coefficient de diffusion des protons dans l'eau  $D_{wH^+}$ . Pour les fortes températures, la diffusion des protons dans l'eau est facilitée : le terme diffusif  $\kappa^*$  s'accroît, et donc la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  augmente.

La quantité d'eau présente dans les pores augmente avec la température. Comme le nombre de protons présents dans le pore est constant, ces derniers vont transporter plus de molécules d'eau pour des températures élevées. Cette tendance est davantage prononcée lorsque la taille du pore augmente avec la température. Toutefois, les différences entre les deux hypothèses restent faibles. Dans la suite de l'étude, la taille des pores est supposée constante.

### Effets conjugués de la taille des pores et de la densité surfacique de charge

Les évolutions des paramètres de transport macroscopiques avec la température sont présentées sur la Figure 2.23 pour différents rayons  $r_{0\max}^{vap}$  et pour différentes densités surfaciques de charge effectives  $\sigma_{eff}$ .

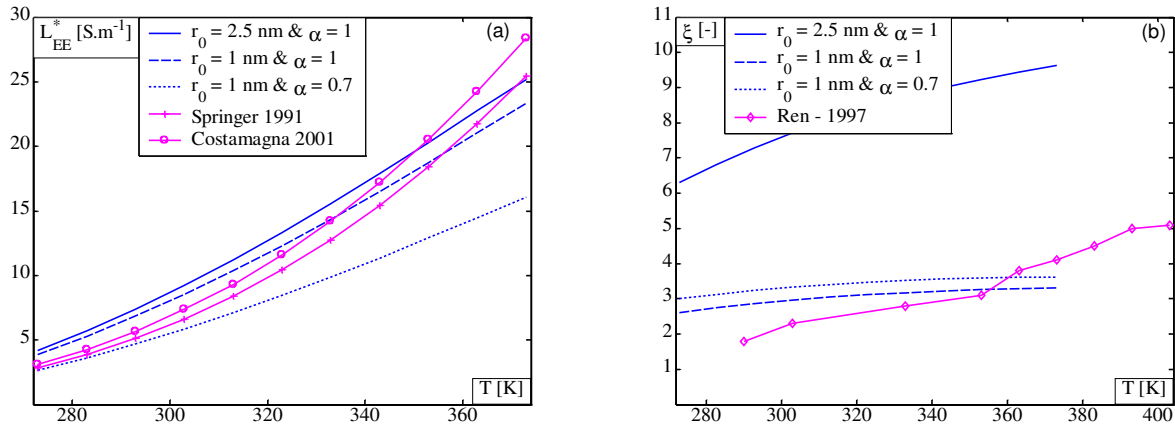


Figure 2.23 : Thermodépendance de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  et influence des évolutions de  $r_0$  et de  $\alpha$ .

La conductivité ionique  $L_{EE}^*$  augmente avec la température et elle est très proche des valeurs relevées par Springer et al. [65] et Costamagna [83]. Ces auteurs caractérisent la thermodépendance par une loi de type Arrhenius utilisant une énergie d'activation. Cette énergie est calculée à partir du tracé d'Arrhenius des valeurs expérimentales de la conductivité ionique. Quand la taille des pores croît de 1 à 2,5 nm pour  $\alpha=1$ , la conductivité ionique augmente légèrement. Par contre, si  $r_{0\max}^{vap}=1\text{ nm}$ , la conductivité ionique est largement influencée par le ratio  $\alpha$ , c'est-à-dire par la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$ . Cela est conforme aux tendances décrites précédemment sur les Figures 2.18.a et 2.19.a.

Le coefficient électro-osmotique  $\xi$  varie peu lorsque la température ou le ratio  $\alpha$  changent. Par contre,  $\xi$  est très sensible aux variations de la taille des pores. Plus le pore est grand, plus la quantité d'eau accompagnant les protons est importante. Pour des pores de rayon égal à 1 nm, les résultats du modèle capillaire sont proches de ceux observés expérimentalement par Ren et al. [87, 88]. Le nombre de protons est constant dans la membrane et le nombre de molécules d'eau augmente lorsque la taille des pores est plus grande. En conséquence, plus d'eau est entraînée par un proton lors de son transport. De la même manière, quand  $\alpha$  diminue, moins de protons sont présents dans la couche diffuse et ils entraînent plus de molécules d'eau durant leur transport.

## Influence du modèle de permittivité relative

Comme pour le cas d'une membrane équilibrée avec de la vapeur, on s'intéresse à l'influence du modèle de permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  sur les coefficients de transport macroscopiques. Les Figures 2.24 présentent ces évolutions en fonction de la température pour les modèles OP et TP en se fixant  $r_{0\max}^{vap}=2,5\text{ nm}$  et  $\alpha=0,7$ .

Quel que soit le modèle de permittivité relative employé, la conductivité ionique croît avec la température comme il a déjà été constaté sur les figures précédentes. On constate également qu'il n'y a quasiment pas de différences entre le modèle OP et le modèle TP. En effet, la contribution majeure à la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  provient du terme diffusif  $\kappa^*$ , qui est indépendant du modèle de variation de  $\epsilon_r$ .

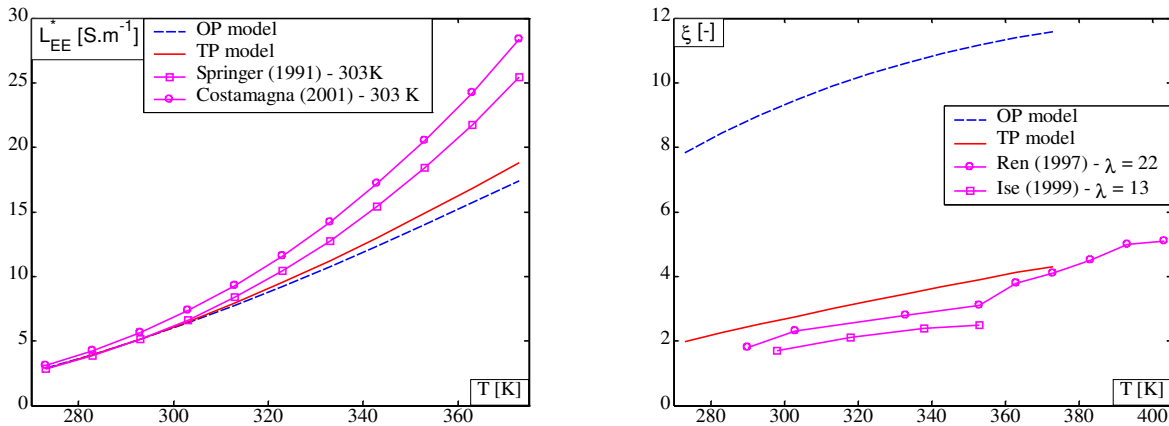


Figure 2.24 : Thermodépendance de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  et influence de la permittivité relative  $\epsilon_r$  ( $r_{0\max}^{vap}=2,5\text{ nm}$  et  $\alpha=0,7$ ).

Par contre, des différences significatives existent entre les modèles OP et TP pour le coefficient électro-osmotique  $\xi$ . Dans les deux cas,  $\xi$  augmente avec la température. D'après l'isotherme de sorption établie par Hinatsu [7], la teneur en eau de la membrane  $\lambda^{liq}$  passe de 9,4 à 273K à 23,2 à 373K. Dans le même temps, la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_b$  diminue avec la température. Selon la loi de Coulomb, une proportion plus importante de protons est concentrée à la paroi, en particulier pour le modèle TP. Au centre du pore, moins de protons sont présents surtout pour le modèle TP, qui possède une différence d'un ordre de grandeur avec le modèle OP. Par conséquent, le coefficient électro-osmotique calculé à l'aide du modèle TP est plus faible que pour le modèle OP et s'approche des valeurs expérimentales de Ren et al. [87, 88] et de Ise et al. [89].

Les variations de la conductivité ionique  $L_{EE}^*$  et du coefficient électro-osmotique  $\xi$  viennent d'être présentées en fonction de la température  $T$ . Dans l'ensemble, ces variations sont similaires à celles relevées expérimentalement dans la littérature. Le meilleur ajustement des données correspond à  $r_{0\max}^{vap}=2,5\text{ nm}$  et  $\alpha=0,7$  pour le modèle TP.

## 4.4. Conclusions

Tel qu'il a été construit, le modèle capillaire homogénéisé fournit des coefficients de transport macroscopique basés sur un nombre limité de paramètres qui sont :

- ♦ le rayon des pores de la membrane  $r_0$  ,
- ♦ la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  (ou le ratio  $\alpha$  si la concentration en charges fixes  $C_f$  est disponible),
- ♦ la permittivité relative de la solution électrolytique  $\epsilon_r$  .

Les modèles hydraulique et capillaire homogénéisé sont construits selon le même principe, ce qui explique pourquoi on trouve les mêmes résultats.

Le modèle diffusif exprime ses coefficients macroscopiques de transport en fonction de la teneur en eau dans la membrane  $\lambda$  . Afin de le comparer avec le modèle capillaire homogénéisé, il a fallu définir des évolutions de  $r_0$  et de  $\sigma_{eff}$  avec  $\lambda$  . Que ce soit pour une membrane équilibrée avec de la vapeur d'eau ou de l'eau liquide, il a été possible de trouver un ensemble de paramètres pour lesquels les tendances fournies par le modèle capillaire homogénéisé sont proches de celles relevées dans la littérature.

À l'échelle macroscopique, un modèle de permittivité relative variable influence particulièrement le transport par électro-osmose.

## 5. Conclusions & perspectives

Les membranes Nafion sont des milieux très complexes :

- ♦ Leur structure est très discutée, même si le consensus général tend vers un réseau de pores cylindriques de quelques nanomètres de diamètre chargés en surface.
- ♦ Le transport couplé de charges et de matière est décrit de façon très différente selon l'échelle à laquelle il est étudié.
  - À l'échelle microscopique, des études très fondamentales fournissent des informations essentielles sur le déplacement des molécules d'eau et des protons. Mais leur intégration dans un modèle global de pile à combustible n'est pas aisée.
  - Inversement, les modèles macroscopiques utilisent des coefficients de transport dans la membrane, qui sont rarement reliés à ses paramètres physiques intrinsèques. Néanmoins, ils sont faciles à mettre en oeuvre pour prédire les performances d'une cellule, à condition de bien en choisir les valeurs.

La structure multi-échelle de ces milieux peut faire que les manifestations phénoménologiques macroscopiques trouvent leur origine principale à l'échelle microscopique. Dans cette étude, un lien a donc été établi entre une description physique des mécanismes de transport et une description géométrique de la membrane. À l'échelle du pore, le transport couplé d'eau et de charges est décrit en écrivant les bilans électrostatiques (équation de Poisson-Boltzmann et théorie de la double couche électrique) et de quantité de mouvement (équation de Stokes) ainsi que le transport des espèces ioniques (équation de Nernst-Planck).

Les propriétés des fluides dans ces milieux confinés sont différentes de celles aux grandes échelles. Cela a été pris en compte pour la permittivité relative de l'eau et évoqué pour la viscosité dynamique. D'autres phénomènes, comme l'hydratation des protons, ont été négligés. Ces phénomènes peuvent avoir certes une influence sur les résultats, mais tel qu'il a été posé, le problème a été résolu analytiquement et fournit tout de même de bonnes tendances. Un degré de description supplémentaire consisterait à intégrer dans le problème la déformation du volume solide en supposant dans un premier temps qu'il possède un comportement linéaire élastique et isotrope.

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'utiliser une technique de changement d'échelle par homogénéisation périodique. Cette technique permet de montrer que l'équation de Poisson-Boltzmann en tant que telle disparaît à l'échelle macroscopique ; sa résolution est néanmoins nécessaire puisqu'elle donne accès au potentiel électrostatique qui intervient dans les coefficients de transport macroscopiques. Ces derniers s'expriment en fonction d'un nombre limité de paramètres de la membrane qui sont :

- ♦ le rayon des pores de la membrane  $r_0$  ,
- ♦ la densité surfacique de charge effective  $\sigma_{eff}$  (ou le ratio  $\alpha$  si la concentration en charges fixes  $C_f$  est disponible),
- ♦ la permittivité relative de la solution électrolytique  $\epsilon_r$  .

La comparaison de ces coefficients de transport macroscopiques avec les données expérimentales de la littérature montre la pertinence du modèle mis en place.

Afin de pouvoir utiliser ce modèle dans des simulations de PEMFC, il est nécessaire de pouvoir identifier les forces macroscopiques responsables du transport. Concernant le potentiel électrique, aucune difficulté apparente n'existe. En revanche, il reste à définir la pression de bulk aux interfaces de la membrane. Pour cela, il est nécessaire d'établir une condition de continuité et il faut considérer l'environnement dans lequel la membrane est plongée. En fonctionnement en pile à combustible, elle se trouve équilibrée soit avec de l'eau liquide, soit avec de la vapeur d'eau. Considérant l'équilibre thermodynamique de l'eau à l'interface (i.e. la continuité du potentiel chimique de l'eau), la pression de l'eau dans la membrane  $p_b$  peut être reliée à la pression de l'eau à l'extérieur. Pour une membrane au contact d'eau liquide, l'équilibre thermodynamique impose la continuité des pressions :

$$p_b = p_w^{liq} \quad (124)$$

L'équilibre thermodynamique avec de la vapeur d'eau est traduit par la relation de Kelvin (125) :

$$p_b = p_w^{sat} + \frac{\rho_w R T}{M_w} \ln a_w \quad (125)$$

Dans ces conditions, ce modèle capillaire homogénéisé peut être utilisé à condition de connaître l'environnement dans lequel la membrane se trouve. C'est ce qu'on se propose de résoudre dans le prochain chapitre.

## Annexe 2.1 : Isothermes de sorption dans la membrane

Les isothermes de sorption de la membrane permettent de relier sa teneur en eau  $\lambda$  aux conditions extérieures. Deux cas sont à envisager :

- ♦ une membrane en présence de vapeur d'eau
- ♦ une membrane au contact de l'eau liquide

Corrélations donnant  $\lambda$  en fonction de l'humidité relative  $a_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}}$  et remarques

- Zawodzinski à 30°C [6]

$$\lambda = 0,043 + 17,8 a_{H_2O} - 39,8 a_{H_2O}^2 + 36 a_{H_2O}^3$$

- Hinatsu à 80°C [7]

$$\lambda = 0,3 + 10,8 a_{H_2O} - 16 a_{H_2O}^2 + 14,1 a_{H_2O}^3$$

- Kulikovsky à 80°C [8]

$$\lambda = 0,3 + 6 a_{H_2O} \left[ 1 - \tanh(a_{H_2O} - 0,5) \right] + 3,9 \sqrt{a_{H_2O}} \left[ 1 + \tanh\left(\frac{a_{H_2O} - 0,89}{0,23}\right) \right]$$

- Meier à 30°C [9]

$$\lambda = 17,81 a_{H_2O} - 39,85 a_{H_2O}^2 + 35 a_{H_2O}^3$$

Zawodzinski et al. [6] suggèrent que, pour des faibles humidités relatives (environ  $a_{H_2O} < 0,7$ ), l'eau adsorbée sert à la solvation des groupements sulfonates et des ions. Par contre, lorsque l'activité de l'eau est plus importante, alors il se produit un phénomène de gonflement de la membrane, qui correspondrait à un remplissage des micropores. D'après Legras [10], la première phase est décrite par une sorption de type Langmuir, alors que la seconde correspond à l'agrégation des molécules d'eau dans le pore (clustering).

Jalani et Datta [11] ont étudié récemment la sorption de l'eau en fonction du poids équivalent (EW). La teneur en eau dans la membrane est identique quel que soit le poids équivalent (même si la masse d'eau adsorbée augmente quand EW diminue). De fait, l'utilisation des isothermes de sorption déterminées pour le Nafion 117 (EW = 1100 g.mol<sup>-1</sup>) est cohérente quel que soit le modèle construit et le type de membrane utilisée.

Dans le cas d'une membrane en présence de vapeur saturante, Sone et al. [12] constatent que la quantité d'eau adsorbée diminue lorsque la température passe de 20°C à 45°C. De même, dans un domaine de température allant de 20°C à 65°C, la teneur en eau de la membrane diminue selon Broka et Ekdunge [13]. En comparant l'ensemble des données de Zawodzinski et al. [6] et de Hinatsu et al. [7], on remarque que plus la température est élevée, plus la teneur en eau est faible. Toutefois, il faut nuancer cette remarque, car les deux membranes ont subi des traitements thermiques différents.

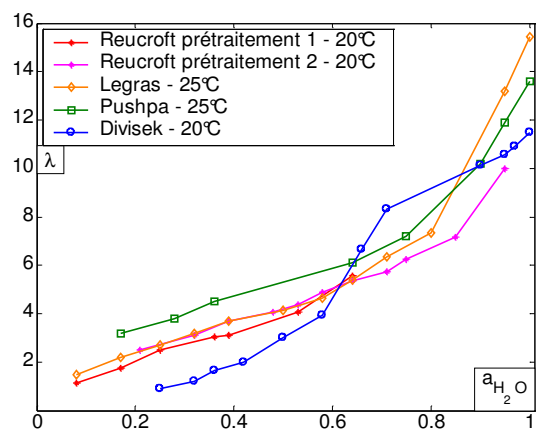
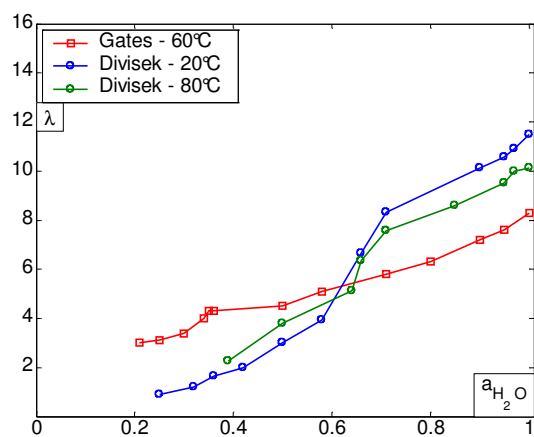


Figure 2.A : Isothermes de Sorption pour les membranes de type S à 20, 60 et 80°C [14, 15] (a)  
Isothermes de Sorption pour les membranes à 20 – 25°C [10, 15-17] (b).

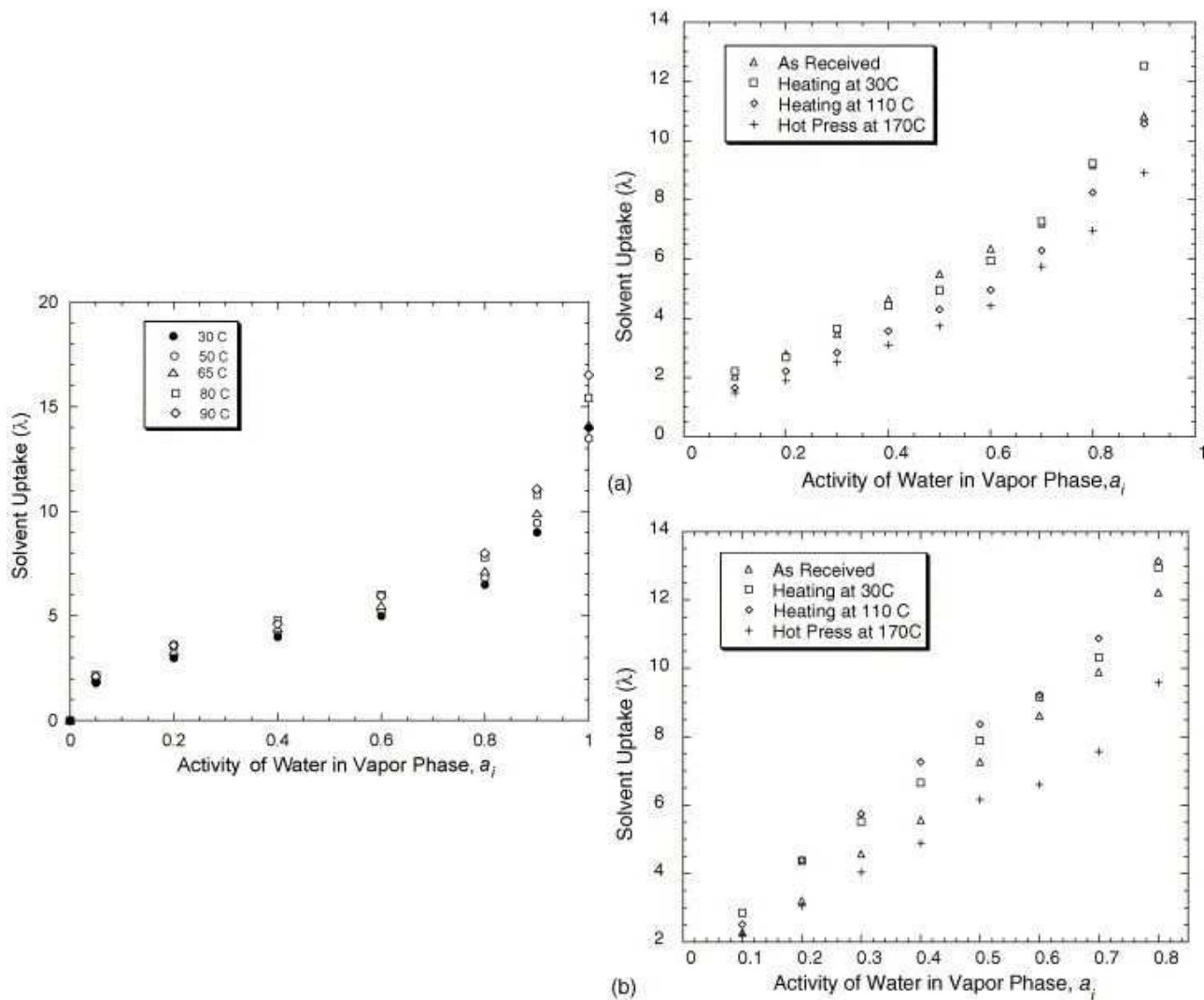


Figure 2.B : Effet de la température sur la sorption (a) et influence du pré-traitement sur la sorption à 30°C et à 90°C (b) - Données de Jalani et al. [11].

### Corrélations de $\lambda$ pour une membrane plongée dans l'eau liquide et remarques

- Zawodzinski à 30°C [6]

$$1 < a_{H_2O} < 3 \quad ; \quad \lambda = 14 + 1,4 (a_{H_2O} - 1)$$

$$a_{H_2O} = 1 \quad ; \quad \begin{aligned} \lambda(30^\circ C) &= 22 \\ \lambda(80^\circ C) &= 16,8 \end{aligned}$$

- Hinatsu [7]

$$\text{N-form} \quad \lambda = 9,38 + 0,138 T$$

$$\text{S-form} \quad \lambda = 10 + 0,0184 T + 0,001 T^2$$

- Morris [18]

$$a_{H_2O} = 1 \quad ; \quad \begin{aligned} \lambda(25^\circ C) &= 13,5 \\ \lambda(50^\circ C) &= 16,7 \\ \lambda(100^\circ C) &= 23,1 \end{aligned}$$

La sorption pour une membrane équilibrée avec de l'eau liquide est différente du cas de l'eau vapeur et fait l'objet des travaux de Zawodzinski et al. [6] et Hinatsu et al. [7]. La teneur en eau dans la membrane est fonction de son « histoire thermique ». Zawodzinski et al. montrent que si la membrane est d'abord séchée dans une ambiance de  $P_2O_5$  puis sous vide à 105°C, alors la sorption sera thermodépendante ; par contre, si elle est uniquement séchée à 25°C puis sous vide à 105°C, alors la température n'aura aucune influence. De son côté, Hinatsu et al. comparent les différentes formes de membranes. L'adsorption des membranes de forme E n'est pas dépendante de la température, contrairement aux formes N et S. Pour des températures proches de la transition vitreuse ( $\approx 110^\circ C$ ), il n'y a plus de différences entre les formes N et S. Dès que le polymère a atteint cette transition, sa structure est identique quel que soit le type de pré-traitement.

### Paradoxe de Schröder :

Le paradoxe de Schröder correspond à la différence observée entre l'adsorption pour une membrane en présence de vapeur saturante et pour une membrane équilibrée avec de l'eau liquide. Zawodzinski et Hinatsu expliquent cette différence par le fait que l'adsorption de l'eau liquide se fait directement, alors que pour l'eau vapeur, il y a une phase de condensation supplémentaire sur une surface très hydrophobe (type Teflon). Par ailleurs, la condensation est plus difficile à 80°C qu'à 30°C, ce qui pourrait expliquer la différence entre les valeurs obtenues dans le cas de la vapeur saturante.

Pour expliquer ce paradoxe, Weber et Newman [19] suggèrent de considérer la membrane soumise à deux phénomènes simultanés : l'adsorption en phase liquide et en phase vapeur. Ils introduisent alors un nouveau paramètre S, correspondant à une fraction de canaux « ouverts », permettant de créer une continuité de la teneur en eau entre les phases vapeur et liquide. Mathématiquement, cela s'écrit comme  $\lambda = \lambda_{vap} + (\lambda_{liq} - \lambda_{vap}) \cdot S$ . Cette idée de continuité de la teneur en eau a également été suggérée par Futerko [20] et Choi et Datta [21]. Reste qu'il est difficile de prédire quelle est la quantité de canaux « ouverts ».



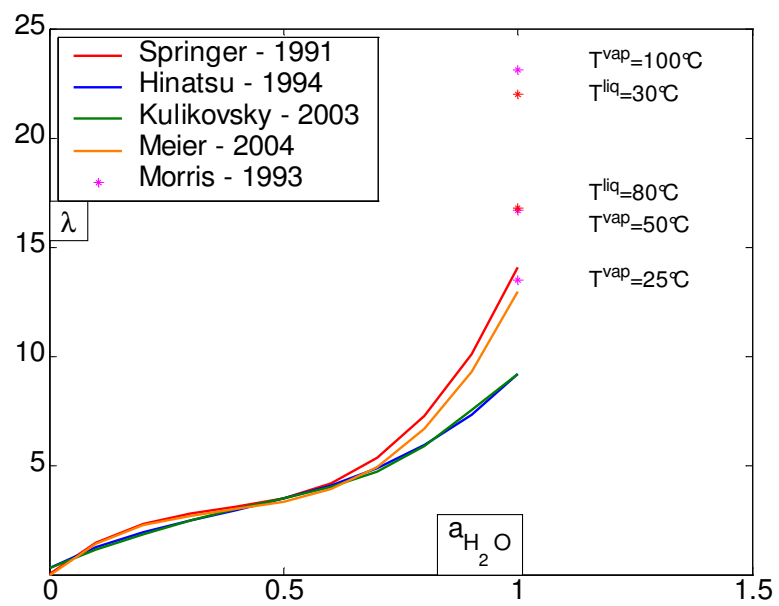


Figure 2.C : Teneur en eau adsorbée en phase vapeur et liquide.

## Annexe 2.2 : Revue des coefficients de transport dans les membranes Nafion

Cette annexe présente un listing de corrélations mathématiques pour les coefficients de transport dans les membranes Nafion, qui sont obtenues soit en effectuant une interpolation de données expérimentales, soit en cherchant la meilleure fonction lors d'une étude numérique.

Conductivité protonique de la membrane  $\kappa$  [ $S.m^{-1}$ ]

- Springer et al. [65]

$$\kappa = (0,514 \lambda - 0,326) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

- Neubrand [85]

$$\kappa = (0,0014 \lambda^3 + 0,0298 \lambda^2 + 0,2658 \lambda) \exp \left[ E_A \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\text{avec } E_A = 2640 \exp[-0,6 \lambda] + 1183$$

- Kulikovsky [8]

$$\lambda > 1,253 : \quad \kappa = 0,5738 \lambda - 0,7192$$

- Meier et al. [9]

$$\lambda < 30 : \quad \kappa = (0,46 \lambda - 0,25) \exp \left[ 1190 \left( \frac{1}{298,25} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

- Costamagna [83]

$$\kappa = (0,58 \lambda - 0,5) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

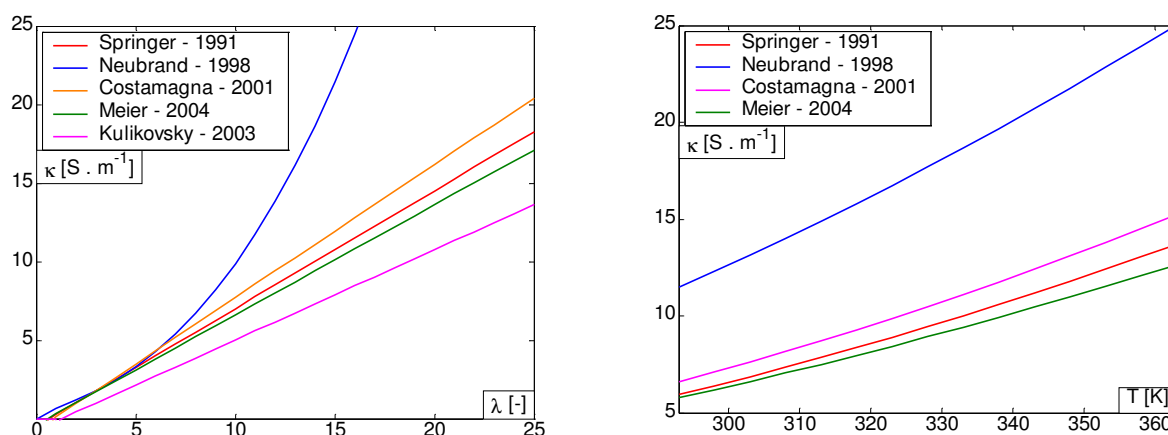


Figure 2.D : Évolutions de  $\kappa$  en fonction de  $\lambda$  à  $T = 333 \text{ K}$  (a) et en fonction de  $T$  à  $\lambda = 14$  (b).

Coefficient électro-osmotique  $\xi$  [-]

- Springer et al. [65]

$$\xi = \frac{2,5}{22} \lambda$$

- Dutta et al. [82]

$$\xi = 0,0029 \lambda^2 + 0,05 \lambda - 3,4 \cdot 10^{-19}$$

- Meier et Eigenberger [9]

$$\xi = 1 + 0,028 \lambda + 0,0026 \lambda^2$$

- Kulikovsky [8]

$$\lambda < 9 : \quad \xi = 1$$

$$\lambda > 9 : \quad \xi = 0,117 \lambda - 0,0544$$

- Fuller et Newman [86]

$$\xi = \left( \frac{1}{(0,35 \lambda)^4} + \frac{1}{1,47^4} \right)^{-1/4}$$

- Ren et al. [87, 88] (  $\lambda = 22$  )

$$T = [290; 303; 333; 353; 363; 373; 383; 393; 403]$$

$$\xi = [1,8; 2,3; 2,8; 3,1; 3,8; 4,1; 4,5; 5; 5,1]$$

- Ise et al. [89] (  $\lambda = 13$  )

$$T = [298; 318; 338; 353]$$

$$\xi = [1,7; 2,1; 2,4; 2,5]$$

- Thermodépendance de  $\xi$  (ajustement numérique avec les données de Ren et Ise)

$$\xi \simeq (1,544 \lambda - 5,3138) 10^{-3} [T - 280] + 1,48$$

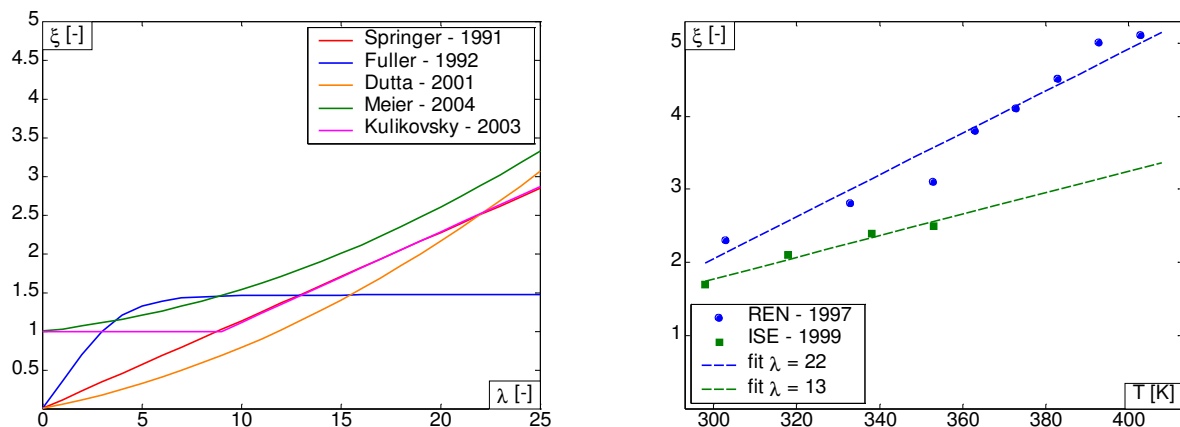


Figure 2.E : Évolutions de  $\xi$  en fonction de  $\lambda$  (a) et en fonction de  $T$  (b) - Données de Ren [87, 88], Ise [89] et corrélation.

Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_w^m$   $[m^2.s^{-1}]$

- Springer et al. [65]

$$\lambda > 4 : D_w^m = (2,563 - 0,33 \lambda + 0,0264 \lambda^2 - 0,000671 \lambda^3) 10^{-10} \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

- Dutta et al. [82]

$$\lambda < 2 : D_w^m = 10^{-10} \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$2 < \lambda < 3 : D_w^m = (1 + 2 (\lambda - 2)) 10^{-10}$$

$$3 < \lambda < 4,5 : D_w^m = (3 - 1,67 (\lambda - 3)) 10^{-10}$$

$$\lambda > 4,5 : D_w^m = 1,25 \cdot 10^{-10}$$

- Fuller et Newman [76]

$$D_w^m = 3,5 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{14} \exp \left[ \frac{-2436}{T} \right]$$

- Costamagna [83]

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

- Kulikovsky [8]

$$D_w^m = 4,1 \cdot 10^{-10} \left( \frac{\lambda}{14} \right)^{0,15} \left[ 1 + \tanh \left( \frac{\lambda - 2,5}{1,4} \right) \right]$$

- Neubrand [85]

$$D_w^m = 10^{-10,775 + 0,3436 \lambda - 0,0189 \lambda^2 + 0,0004 \lambda^3} \exp \left[ (2640 \exp(-0,6 \lambda) + 1517) \left( \frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

- Yeo et Eisenberg [84]

$$\lambda < 3 : D_w^m = 3,1 \cdot 10^{-7} \lambda (\exp[0,28 \lambda] - 1) \exp \left[ \frac{-2436}{T} \right]$$

$$\lambda > 3 : D_w^m = 4,17 \cdot 10^{-8} \lambda (161 \exp[-\lambda] + 1) \exp \left[ \frac{-2436}{T} \right]$$

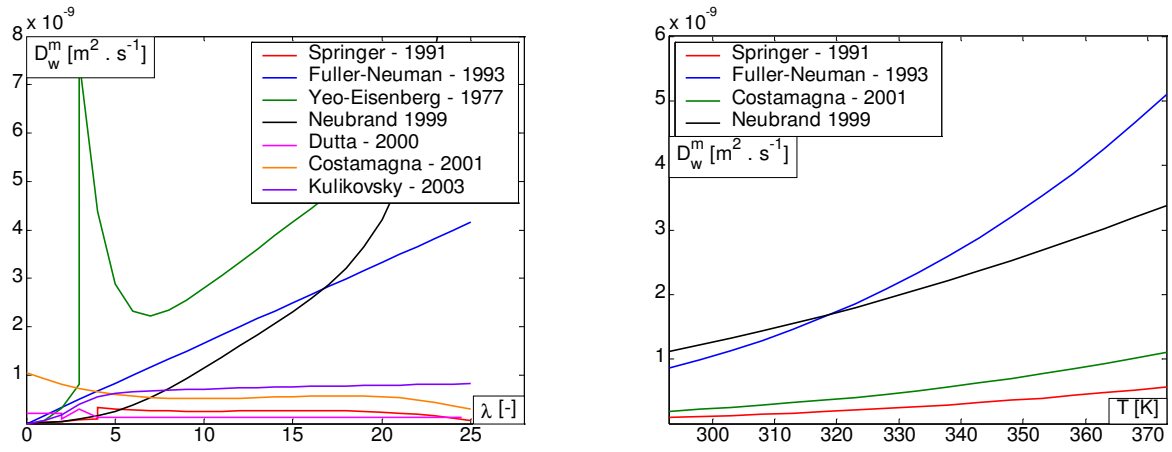


Figure 2.F : Évolutions de  $D_w$  en fonction de  $\lambda$  à  $T = 333 \text{ K}$  (a) et en fonction de  $T$  à  $\lambda = 14$  (b).

## Annexe 2.3 : Résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann

Dans le cas des membranes Nafion, on considère l'équilibre d'une solution liquide composée d'eau et d'un excès de protons  $H^+$ . Cette solution s'écoule au voisinage d'une surface chargée avec une densité surfacique de charge  $\sigma_{eff}$ . Dans le pore, l'équation de Poisson, associée à une distribution de Boltzmann, s'écrit :

$$\begin{aligned}\nabla^2 \varphi &= -\frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} c_{H^+} \\ &= -\frac{F c_b}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp\left(-\frac{F \varphi}{RT}\right)\end{aligned}\quad (126)$$

La résolution de cette équation pour une géométrie donnée fournit la variation spatiale du potentiel électrostatique  $\varphi$  et la répartition des protons  $c_{H^+}$ . Cette annexe présente la résolution analytique de cette équation dans trois cas :

- ♦ géométrie de plaques parallèles et permittivité relative de l'eau constante
- ♦ géométrie cylindrique et permittivité relative de l'eau constante
- ♦ géométrie cylindrique et permittivité relative de l'eau variable

### Cas de deux plaques parallèles

Le pore est assimilé à deux plaques planes parallèles espacées d'une hauteur  $2H$ . L'écoulement de la solution se fait selon la direction  $Ox$  et on cherche à déterminer la répartition du potentiel électrostatique selon la direction  $Oy$ . Dans un système de coordonnées cartésiennes, l'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit :

$$\frac{d^2 \varphi}{dy^2} = -\frac{F c_b}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp\left(-\frac{F \varphi}{RT}\right) \quad (127)$$

Cette équation différentielle du second ordre nécessite de définir deux conditions aux limites. Ici, une condition de symétrie est respectée au centre du pore :

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{y=0} = 0 \quad (128)$$

La seconde condition limite est fixée par la continuité de la charge à la paroi du pore :

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{y=H} = \frac{\sigma_{eff}}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (129)$$

## Calcul de la distribution de potentiel électrostatique

Les variations locales du potentiel électrostatique sont données par :

$$\varphi(y) = -\frac{RT}{F} \ln \left( 4 \Theta^2 \frac{L_D^2}{H^2} \frac{1}{\cos^2 \left( \Theta \frac{y}{H} \right)} \right) \quad (130)$$

avec  $\Theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$  qui vérifie l'équation  $\Theta \tan \Theta = -\frac{\sigma_{eff} H F}{2 \epsilon_r \epsilon_0 R T}$ .

Le potentiel à la paroi, souvent noté potentiel Zêta  $\zeta$ , est égal à :

$$\zeta = \varphi(H) = -\frac{RT}{F} \ln \left( \frac{2 L_D \Theta}{H} \right) \quad (131)$$

avec  $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 R T}{2 F^2 c_b}}$ , paramètre possédant la dimension d'une longueur. Ce paramètre  $L_D$  est souvent assimilé à la longueur de Debye.

## Calcul de la répartition transverse des protons

La variation de la concentration en protons est donnée par l'équation de Boltzmann :

$$c_{H^+}(y) = -\frac{\sigma_0}{F \cdot H} \frac{\Theta}{\tan \Theta} \frac{1}{\cos^2 \left( \Theta \frac{y}{H} \right)} \quad (132)$$

La relation d'électroneutralité dans le pore donne :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = c_b \left\langle \exp \left( -\frac{\varphi F}{R T} \right) \right\rangle^f = 4 \frac{L_D^2}{H^2} \Theta \tan \Theta c_b = -\frac{\sigma}{F H} \quad (133)$$

## Pore cylindrique et permittivité relative de l'eau constante

Le pore est assimilé à un canal cylindrique de rayon  $r_0$ . L'écoulement de la solution se fait selon la direction  $x$  et on cherche à déterminer la répartition du potentiel électrostatique selon la direction radiale  $r$ . Dans un système de coordonnées cylindriques, l'équation de Poisson-Boltzmann, notée P.B., s'écrit :

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\varphi}{dr} \right) = -\frac{F c_b}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp \left( -\frac{F \varphi}{R T} \right) \quad (134)$$

Les deux conditions aux limites, notées C.L.1 et C.L.2, s'écrivent respectivement :

$$\left( \frac{d\varphi}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (135)$$

$$\left( \frac{d\varphi}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (136)$$

Une procédure de résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann est disponible dans un article de Philip et Wooding [97] pour des solutions symétriques (autant d'ions que de contre-ions). On adapte cette procédure à ce problème où la solution ne contient que des protons.

### Calcul de la distribution de potentiel électrostatique

Premier changement de variable :

On pose :  $\bar{r} = \frac{r}{L_D}$  et  $\bar{\varphi} = \varphi \frac{F}{RT}$ , avec  $L_D$  la longueur de Debye. Le système s'écrit alors :

$$\text{P.B. : } \frac{1}{\bar{r}} \frac{d}{d\bar{r}} \left( \bar{r} \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{r}} \right) = -\frac{1}{2} \exp(-\bar{\varphi}) \quad (137)$$

$$\text{C.L.1 : } \left( \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{r}} \right)_{\bar{r}=0} = 0 \quad (138)$$

$$\text{C.L.2 : } \left( \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{r}} \right)_{\bar{r}=\frac{r_0}{L_D}} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{2} RT \epsilon_r \epsilon_0 c_b} = \sigma_0^* \quad (139)$$

Deuxième changement de variable :

On pose :  $v = -\bar{\varphi} + 2 \ln \bar{r}$  et  $u = \ln \bar{r}$ . L'équation de Poisson-Boltzmann se met sous la forme suivante :

$$\text{P.B. : } \frac{d}{du} \left( -\frac{dv}{du} + 2 \right) = -\frac{1}{2} \exp v \quad (140)$$

En multipliant cette équation par  $2 \frac{dv}{du}$ , le système devient :

$$\text{P.B. : } \frac{d}{du} \left[ \left( \frac{dv}{du} \right)^2 \right] = \frac{d}{du} [\exp v] \quad (141)$$

$$\text{C.L.1 : } \left( \frac{dv}{du} \right)_{u \rightarrow \infty} = -\bar{r} \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{r}} + 2 = 2 \quad (142)$$

$$\text{C.L.2 : } \left( \frac{du}{dv} \right)_{u=\ln\left(\frac{r_0}{L_D}\right)} = -\frac{r_0}{L_D} \sigma^* + 2 \quad (143)$$



On peut alors intégrer l'équation différentielle entre  $u \rightarrow \infty$  et un point courant  $u$  :

$$\begin{aligned} \text{P.B. : } \left[ \left( \frac{dv}{du} \right)^2 \right]_{u \rightarrow \infty}^u &= [\exp v]_{u \rightarrow \infty}^u, \\ \text{soit, } \left( \frac{dv}{du} \right)^2 - 4 &= \exp v - 0 \end{aligned} \quad (144)$$

Compte tenu de **C.L.2**, le système se limite à une équation différentielle du premier ordre :

$$\left( \frac{dv}{du} \right) = + \sqrt{\exp v + 4} \quad (145)$$

Troisième changement de variable :

On pose :  $s = \exp(v - \ln 4)$  .

L'équation dérivée de Poisson-Boltzmann s'écrit :

$$\text{P.B. : } du = \frac{1}{2} \frac{ds}{s\sqrt{s+1}} \quad (146)$$

Quatrième changement de variable :

On pose :  $w = \sqrt{s+1}$  .

L'équation différentielle devient :

$$\text{P.B. : } du = \frac{dw}{w^2 - 1} = \frac{1}{2} d \left[ \ln \left( \frac{w-1}{w+1} \right) \right] \quad (147)$$

En substituant toutes les variables successives, l'équation différentielle se note :

$$\text{P.B. : } d \ln \bar{r}^2 = d \left[ \ln \left( \frac{\sqrt{\exp(-\bar{\varphi} + \ln \bar{r}^2) + 4} - 2}{\sqrt{\exp(-\bar{\varphi} + \ln \bar{r}^2) + 4} + 2} \right) \right] \quad (148)$$

Il est alors possible d'intégrer cette équation entre un point courant  $\bar{r}$  et un point lié à la surface  $\bar{r} = \bar{r}_0$  , en fixant le potentiel sur la surface du cylindre à  $\bar{\varphi} = \bar{\varphi}_0$  . Cela aboutit à :

$$\text{P.B. : } \exp(-\bar{\varphi}) = 16 \frac{\bar{r}_0^2 B}{(\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2 B)^2} \quad (149)$$

avec  $B = \frac{\sqrt{\bar{r}_0^2 \exp(-\bar{\varphi}_0) + 4} + 2}{\sqrt{\bar{r}_0^2 \exp(-\bar{\varphi}_0) + 4} - 2}$  .

### Détermination de la constante $B$ :

Si on pose  $r^* = \frac{r}{r_0}$ , alors l'équation du potentiel devient :

$$\exp(-\bar{\varphi}) = 16 \frac{B}{(r^{*2} - B)^2} \left( \frac{L_D}{r_0} \right)^2 \quad (150)$$

La dérivée première du potentiel électrostatique se met sous la forme :

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dr^*} = \frac{4 r^*}{(r^{*2} - B)} \quad (151)$$

À la paroi, cela donne :

$$\left( \frac{d\bar{\varphi}}{dr^*} \right)_{r^*=1} = \frac{4}{(1-B)} \quad (152)$$

Il est possible de relier le potentiel d'un point fixe (ici à la surface) à la densité surfacique de charge. On sait grâce à la condition limite **C.L.2** que :

$$\left( \frac{d\bar{\varphi}}{dr^*} \right)_{r^*=1} = \frac{r_0}{L_D} \sigma_0^* \quad (153)$$

La constante  $B$  vaut donc :

$$B = 1 - \frac{4 \epsilon_r \epsilon_0 R T}{r_0 F \sigma_0} \quad (154)$$

### **Calcul de la répartition radiale des protons**

Les cations obéissent à une répartition de Boltzmann et se mettent sous la forme :

$$c_{H^+}(r) = c_b \exp(-\bar{\varphi}) \quad (155)$$

La valeur moyenne peut alors facilement se déduire par :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = c_b \langle \exp(-\bar{\varphi}) \rangle^f \quad (156)$$

Par le calcul,  $\langle \exp(-\bar{\varphi}) \rangle^f = -C \left( \frac{1}{1-B} \frac{1}{B} \right)$ . En conséquence, il vient :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = -c_b C \left( \frac{1}{1-B} \frac{1}{B} \right) \quad (157)$$

La condition d'électroneutralité impose :

$$\begin{aligned} \pi r_0^2 F \langle c_{H^+} \rangle^f + 2 \pi r_0 \sigma_0 &= 0 \\ \text{soit, } \langle c_{H^+} \rangle^f &= -\frac{2 \sigma_0}{F r_0} \end{aligned} \quad (158)$$

La constante  $C$  vaut alors :

$$C = \frac{2 \sigma_0 (1-B) B}{F r_0} \frac{1}{c_b} \quad (159)$$

La répartition radiale de concentration en proton ne dépend que des paramètres du modèle :

$$c_{H^+}(r) = \frac{2 \sigma_0 (1-B) B}{F r_0} \frac{1}{(r^{*2} - B)^2} \quad (160)$$

### Calcul de la valeur moyenne du potentiel électrostatique $\langle \varphi \rangle^f$

La valeur moyenne est définie de la manière suivante :

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \ln \left( 16 \frac{B}{(r^{*2} - B)^2} \left( \frac{L_d}{r_0} \right)^2 \right) r dr \quad (161)$$

A l'aide du changement de variable  $w = r^{*2} = \left( \frac{r}{r_0} \right)^2$ , la valeur moyenne du potentiel réduit devient :

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = - \int_0^1 2 \ln \left( \frac{4 \sqrt{B}}{(B-w)} \left( \frac{L_d}{r_0} \right) \right) dw \quad (162)$$

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = -2 \ln \left( 4 \sqrt{B} \frac{L_d}{r_0} \right) + 2 \int_0^1 \ln(B-w) dw \quad (163)$$

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = -2 \ln \left( 4 \sqrt{B} \frac{L_d}{r_0} \right) - 2 [(B-w) \ln(B-w) - (B-w)]_0^1 \quad (164)$$

cela aboutit à :

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = -2 \ln \left( 4 \sqrt{B} \frac{L_d}{r_0} \right) - 2 [(B-1) \ln(B-1) - (B-1)] + 2 [B \ln B - B] \quad (165)$$

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = -2 \ln \left( 4 \sqrt{B} \frac{L_d}{r_0} \right) + 2 (\ln(B-1) - 1) - 2 B (\ln(B-1) - 1) + 2 B (\ln B - 1) \quad (166)$$

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = -2 \ln \left( \frac{4 \sqrt{B}}{(B-1)} \frac{L_d}{r_0} \right) + 2 B \ln \left( \frac{B}{B-1} \right) - 2 \quad (167)$$

En identifiant le potentiel  $\zeta$  à la paroi, cela peut également s'écrire :

$$\langle \varphi \rangle^f - \zeta = \frac{2 R T}{F} \left[ B \ln \left( \frac{B}{B-1} \right) - 1 \right] \quad (168)$$

## Pore cylindrique et permittivité relative de l'eau variable

Dans la partie précédente, la permittivité relative de l'eau  $\epsilon_r$  est supposée constante. Toutefois, comme l'ont montré Paul et Paddison (Figure 2.G), elle peut varier dans le pore.

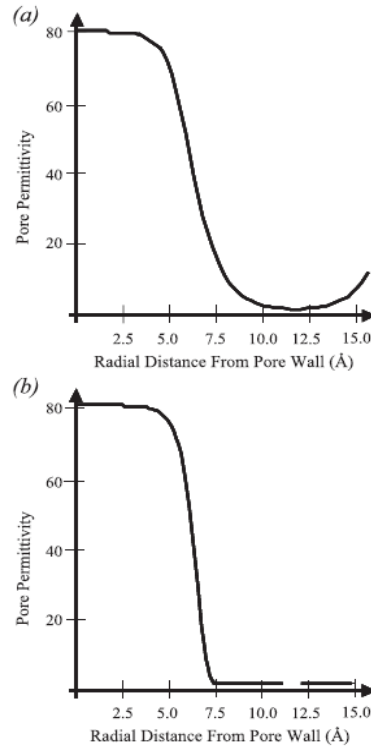


Fig. 1. The permittivity (dielectric constant) of the water in a Nafion membrane pore with water content of 22.5 H<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub>H calculated according to: (a) the old theory [12,13]; (b) with new formalism (present work).

Figure 2.G : Variations de la permittivité relative de l'eau dans un pore de membrane Nafion [33].

Compte tenu de l'évolution radiale de la permittivité relative, le pore est divisé en deux espaces possédant une valeur de permittivité différente :

- ♦ une région centrale de rayon  $r_1$  où  $\epsilon_r = \epsilon_b$ ,
- ♦ une région proche de la paroi comprise entre  $r_1$  et  $r_0$  où  $\epsilon_r = 10 = \epsilon_l$ .

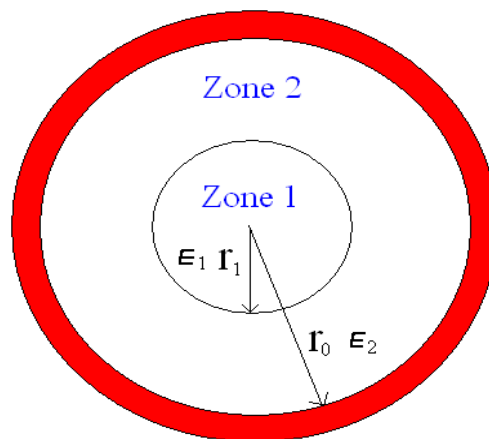


Figure 2.H : Vue en coupe d'un pore et identification des zones de différente permittivité.

## Calcul de la distribution de potentiel électrostatique

L'équation de Poisson-Boltzmann est résolue dans les 2 zones et les conditions de continuité du potentiel électrostatique et de la charge de surface sont écrites en  $r_1$ .

### Zone 1 :

Dans la zone centrale du pore, la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann est analogue au cas précédent. Les conditions limites sont la condition de symétrie au centre du pore et la loi de Gauss en  $r_1$  avec une densité surfacique de charge fictive  $\sigma_1$ .

La longueur de Debye est définie par  $L_{D_1}^2 = \frac{\epsilon_b \epsilon_0 R T}{2 F^2 c_b}$  et on pose  $r_1^* = \frac{r}{r_1}$  et  $\bar{\varphi}_1 = \varphi_1 \frac{F}{R T}$ .

La solution de ce problème est identique à celle obtenue dans la section précédente. Les variations radiales du potentiel électrostatique réduit  $\bar{\varphi}_1$  sont données par :

$$\exp(-\bar{\varphi}_1) = 16 \frac{B_1}{(r_1^{*2} - B_1)^2} \left( \frac{L_{D_1}}{r_1} \right)^2 \quad (169)$$

$$\text{avec } B_1 = 1 - \frac{4 \epsilon_b \epsilon_0 R T}{r_1 F \sigma_1} \quad \text{et} \quad \sigma_1 = \epsilon_b \epsilon_0 \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right)_{(r=r_1)}.$$

### Zone 2 :

La zone 2 possède une permittivité relative différente de la zone 1. L'écriture de l'équation de Poisson-Boltzmann est identique, mais les conditions aux limites sont différentes :

$$\nabla^2 \varphi_2 = - \frac{F c_b}{\epsilon_l \epsilon_0} \exp\left(- \frac{F \varphi_2}{R T}\right) \quad (170)$$

En  $r=r_1$ , il y a continuité du potentiel électrostatique et continuité de la charge électrique :

$$\epsilon_b \epsilon_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} = \epsilon_l \epsilon_0 \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} = \sigma_1 \quad (171)$$

$$\varphi_1 = \varphi_2 \quad (172)$$

En  $r=r_0$ , il y a continuité de la charge électrique :

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial r} = \frac{\sigma_{eff}}{\epsilon_l \epsilon_0} \quad (173)$$

Le processus de résolution de cette équation est analogue à la partie précédente. On définit la longueur de Debye par :  $L_{D_2}^2 = \frac{\epsilon_l \epsilon_0 R T}{2 F^2 c_b}$ . Les 4 changements de variable sont identiques à la partie précédente. Le tableau ci-dessous recense les changements de variable, ainsi que l'équation différentielle à résoudre.

<i>Changement de variable</i>	<i>Équation</i>	
$\bar{r} = \frac{r}{L_{D_2}}$ $\bar{\varphi}_2 = \varphi_2 \frac{F}{RT}$	$\frac{1}{\bar{r}} \frac{d}{d\bar{r}} \left( \bar{r} \frac{d\bar{\varphi}_2}{d\bar{r}} \right) = -\frac{1}{2} \exp(-\bar{\varphi}_2)$	(174)
$v = -\bar{\varphi}_2 + 2 \ln \bar{r}$ $u = \ln \bar{r}$	$\frac{d}{du} \left( -\frac{dv}{du} + 2 \right) = -\frac{1}{2} \exp v$	(175)

La condition limite en  $r=r_0$  devient :

$$\left( \frac{du}{dv} \right)_{u=\ln\left(\frac{r_2}{L_{D_2}}\right)} = -\frac{r_2}{L_{D_2}} \sigma_{eff}^* + 2 \quad (176)$$

En tenant compte de cette condition limite, l'intégration de l'équation (126) entre  $u=u_1=\ln\left(\frac{r_0}{L_{D_2}}\right)$  et un point courant  $u$  aboutit à :

$$\left( \frac{dv}{du} \right) = + \sqrt{\exp v + A^2} \quad (177)$$

avec  $A^2 = \left[ -\frac{r_1}{L_{D_2}} \frac{\sigma_1}{\sqrt{2 RT \epsilon_l \epsilon_0 c_b}} + 2 \right]^2 - 2 \frac{r_1}{L_{D_2}} \exp[-\bar{\varphi}_1(r_1)]$ .

Les autres changements de variables sont :

<i>Changement de variable</i>	<i>Équation</i>	
$s = \exp(v - \ln A^2)$	$du = \frac{1}{A} \frac{ds}{s\sqrt{s+1}}$	(178)
$w = \sqrt{s+1}$	$du = \frac{dw}{w^2-1} = \frac{1}{A} d \left[ \ln \left( \frac{w-1}{w+1} \right) \right],$ $\text{soit } d \ln \bar{r}^A = d \left[ \ln \left( \frac{\sqrt{\bar{r}^2 \exp(-\bar{\varphi}_2) + A^2} - A}{\sqrt{\bar{r}^2 \exp(-\bar{\varphi}_2) + A^2} + A} \right) \right]$	(179)

Il est alors possible de d'intégrer cette équation entre un point courant  $\bar{r}$  et un point lié à la surface  $\bar{r}=\bar{r}_0$ , en fixant le potentiel sur la surface du cylindre à  $\bar{\varphi}_2(r_0)=\bar{\varphi}_{20}$  :

$$\exp(-\bar{\varphi}_2) = 4A^2 \frac{\bar{r}^{(A-2)} B_2}{(\bar{r}^A - \bar{r}_2^A B_2)^2} \quad (180)$$

avec  $B_2 = \frac{\sqrt{\bar{r}_2^2 \exp(-\bar{\varphi}_{20}) + A^2} + A}{\sqrt{\bar{r}_2^2 \exp(-\bar{\varphi}_{20}) + A^2} - A}$ .

### Détermination de la constante $B_2$ :

Si on pose  $r_2^* = \frac{r}{r_0}$ , alors l'équation du potentiel devient :

$$\exp(-\bar{\varphi}_2) = 4A^2 \frac{B_2 r_2^{*(A-2)}}{(r_2^{*A} - B_2)^2} \left( \frac{L_{D_2}}{r_0} \right)^2 \quad (181)$$

La dérivée première du potentiel électrostatique se met sous la forme :

$$\frac{d\bar{\varphi}_2}{dr_2^*} = \frac{-(A-2)B_2 - (A+2)}{r_2^*(r_2^{*A} - B_2)} \quad (182)$$

De fait,

$$\left( \frac{d\bar{\varphi}_2}{dr_2^*} \right)_{r_2^*=1} = \frac{-(A-2)B_2 - (A+2)}{(1 - B_2)} \quad (183)$$

Il est possible de relier le potentiel d'un point fixe (ici à la surface) à la densité surfacique de charge. On sait grâce à la condition limite en  $r_2^* = 1$  que :

$$\left( \frac{d\bar{\varphi}_2}{dr_2^*} \right)_{r_2^*=1} = \frac{r_0}{L_{D_2}} \sigma_{eff}^* \quad (184)$$

La constante  $B_2$  vaut donc :

$$B_2 = \frac{\sigma_{eff}^* r_0 \cdot F + R \cdot T \cdot \epsilon_l \epsilon_0 (A+2)}{\sigma_{eff}^* r_0 \cdot F - R \cdot T \cdot \epsilon_l \epsilon_0 (A-2)} \quad (185)$$

### **Profils de potentiel électrostatique**

$0 \leq r \leq r_1$	$r_1 \leq r \leq r_0$
$\exp(-\bar{\varphi}_1) = 16 \frac{B_1}{(r_1^{*2} - B_1)^2} \left( \frac{L_{D_1}}{r_1} \right)^2$	$\exp(-\bar{\varphi}_2) = 4A^2 \frac{B_2 r_2^{*(A-2)}}{(r_2^{*A} - B_2)^2} \left( \frac{L_{D_2}}{r_0} \right)^2$
avec $\bar{\varphi}_1 = \varphi_1 \frac{F}{RT}$	avec : $\bar{\varphi}_2 = \varphi_2 \frac{F}{RT}$
$r_1^* = \frac{r}{r_1}$	$r_2^* = \frac{r}{r_0}$
$L_{D_1}^2 = \frac{\epsilon_b \epsilon_0 RT}{2 F^2 c_b}$	$L_{D_2}^2 = \frac{\epsilon_l \epsilon_0 RT}{2 F^2 c_b}$
$B_1 = 1 - \frac{4 \epsilon_b \epsilon_0 RT}{r_1 F \sigma_1}$	$B_2 = \frac{\sigma_{eff}^* r_0 F + R T \epsilon_l \epsilon_0 (A+2)}{\sigma_{eff}^* r_0 F - R T \epsilon_l \epsilon_0 (A-2)}$
$\sigma_1 = \epsilon_b \epsilon_0 \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right)_{(r=r_1)}$	$A^2 = \left[ -\frac{r_1}{L_{D_2}} \frac{\sigma_1}{\sqrt{2 RT \epsilon_l \epsilon_0 c_b}} + 2 \right]^2 - 2 \frac{r_1}{L_{D_2}} \exp[-\bar{\varphi}_1(r_1)]$

### Conditions limites

$r=r_1$	Continuité du potentiel $\varphi_1 = \varphi_2$	$16 \frac{B_1 L_{D_1}^2}{(1-B_1)^2} = \frac{4A^2 B_2 r_1^A r_0^A L_{D_2}^2}{(r_1^A - r_0^A B_2)^2}$	(186)
$r=r_1$	Continuité de la charge $\epsilon_b \epsilon_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} = \epsilon_l \epsilon_0 \frac{\partial \varphi_2}{\partial r}$	$\epsilon_l (1-B_1) [(A-2) r_0^A B_2 + (A+2) r_1^A] = 4 \epsilon_b (r_1^A - r_0^A B_2)$	(187)
$r=r_0$	Continuité de la charge $\epsilon_l \epsilon_0 \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} = \sigma_{eff}$	$B_2 = \frac{\sigma_{eff} r_0 F + R T \epsilon_l \epsilon_0 (A+2)}{\sigma_{eff} r_0 F - R T \epsilon_l \epsilon_0 (A-2)}$	(188)

Ces 3 conditions limites peuvent se réécrire sous la forme suivante :

$$\left[ (A-2) \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^A B_2 + (A+2) \right] \left[ \left( A-2 + \frac{4 \epsilon_b}{\epsilon_l} \right) \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^A B_2 + (A+2) - \frac{4 \epsilon_b}{\epsilon_l} \right] - \frac{4 \epsilon_b}{\epsilon_l} A^2 \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^A B_2 = 0$$

$$B_2 = \frac{\sigma_{eff} r_0 F + R T \epsilon_l \epsilon_0 (A+2)}{\sigma_{eff} r_0 F - R T \epsilon_l \epsilon_0 (A-2)}$$

$$B_1 = 1 + \frac{\frac{4 \epsilon_b}{\epsilon_l} \left( \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^A B_2 - 1 \right)}{\left[ (A-2) \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^A B_2 + (A+2) \right]}$$

Pour résoudre le problème, il suffit de résoudre l'équation en  $A$ .

### Calcul de la répartition radiale des protons

Les cations obéissent à une répartition de Boltzmann :

$$c_{H^+} = c_b \exp(-\bar{\varphi}) \quad (189)$$

La valeur moyenne peut alors facilement se déduire par :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = c_b \langle \exp(-\bar{\varphi}) \rangle^f \quad (190)$$

$$\text{avec } \langle \exp(-\bar{\varphi}) \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_{r=0}^{r=r_0} r \exp(-\bar{\varphi}) dr = \frac{2}{r_0^2} \left[ \int_{r=0}^{r=r_1} r \exp(-\bar{\varphi}_1) dr + \int_{r=r_1}^{r=r_0} r \exp(-\bar{\varphi}_2) dr \right]$$

Le calcul de l'intégrale entre  $0 \leq r \leq r_1$  et  $r_1 \leq r \leq r_0$  fournit les résultats suivants :

$$\int_{r=0}^{r=r_1} r \exp(-\bar{\varphi}_1) dr = -C_1 \frac{r_1^2}{2} \left( \frac{1}{1-B_1} \frac{1}{B_1} \right) \quad (191)$$

$$\int_{r=r_1}^{r=r_0} r \exp(-\bar{\varphi}_2) dr = -C_2 \frac{r_0^2}{A} \left( \frac{1}{1-B_2} - \frac{r_0^A}{r_1^A - r_0^A B_2} \right) \quad (192)$$



La valeur moyenne sur la phase fluide de la concentration en protons vaut alors :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = -c_b \left[ C_1 \frac{r_1^2}{r_0^2} \left( \frac{1}{1-B_1} \frac{1}{B_1} \right) + C_2 \frac{2}{A} \left( \frac{1}{1-B_2} - \frac{r_0^A}{r_1^A - r_0^A B_2} \right) \right] \quad (193)$$

La condition d'électroneutralité sur le pore impose :

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = - \frac{2 \sigma_{eff}}{F r_0} \quad (194)$$

Dans la région centrale du pore (rayon  $r_1$  , densité surfacique de charge fictive  $\sigma_1$  ), il est possible également de déterminer une valeur moyenne sur la phase fluide de la concentration en protons  $\langle c_{H^+} \rangle_1^f$  :

$$\langle c_{H^+} \rangle_1^f = c_b \langle \exp(-\varphi) \rangle_1^f = c_b \frac{2}{r_1^2} \int_{r=0}^{r=r_1} r \exp(-\varphi_1) dr \quad (195)$$

Soit,

$$\langle c_{H^+} \rangle_1^f = c_b (-C_1) \left( \frac{1}{1-B_1} \frac{1}{B_1} \right) \quad (196)$$

Une condition d'électroneutralité peut être également définie :

$$\langle c_{H^+} \rangle_1^f = - \frac{2 \sigma_1}{F r_1} \quad (197)$$

On peut en déduire :

$$c_b C_1 = \frac{2 \sigma_1 B_1 (1-B_1)}{F r_1} \quad (198)$$

$$c_b C_2 = \frac{A (\sigma_{eff} r_0 - \sigma_1 r_1) (1-B_2) (r_1^A - r_0^A B_2)}{F r_0^2 (r_1^A - r_0^A)} \quad (199)$$

Les profils de concentration en protons peuvent donc être exprimés indépendamment de  $c_b$  :

$$0 \leq r \leq r_1 \quad c_{H^+} = \frac{2 \sigma_1 B_1 (1-B_1)}{F r_1} \frac{1}{(r_1^{*2} - B_1)^2} \quad (200)$$

$$r_1 \leq r \leq r_0 \quad c_{H^+} = \frac{A (\sigma_{eff} r_0 - \sigma_1 r_1) (1-B_2) (r_1^A - r_0^A B_2)}{F r_0^2 (r_1^A - r_0^A)} \frac{r_2^{*(A-2)}}{(r_2^{*A} - B_2)^2} \quad (201)$$

## Calcul de la valeur moyenne du potentiel électrostatique $\langle \bar{\varphi} \rangle^f$

La valeur moyenne est définie de la manière suivante :

$$\langle \bar{\varphi} \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \bar{\varphi}(r) r dr = \frac{2}{r_0^2} \left[ \int_0^{r_1} \bar{\varphi}_1(r) r dr + \int_{r_1}^{r_0} \bar{\varphi}_2(r) r dr \right] \quad (202)$$

On note :

$$\langle \bar{\varphi} \rangle_1^f = \frac{2}{r_0^2} \left[ \int_0^{r_1} \bar{\varphi}_1(r) r dr \right] \quad (203)$$

$$\text{et } \langle \bar{\varphi} \rangle_2^f = \frac{2}{r_0^2} \left[ \int_{r_1}^{r_0} \bar{\varphi}_2(r) r dr \right] \quad (204)$$

Dans la zone centrale du pore, la résolution est analogue à la partie précédente :

$$\langle \bar{\varphi}_1 \rangle^f = \frac{r_1^2}{r_0^2} \left[ 2 B_1 \ln \left( \frac{B_1}{B_1 - 1} \right) - 2 + \bar{\varphi}_1(r_1) \right] \quad (205)$$

Dans la zone périphérique, le second terme de la valeur moyenne s'écrit :

$$\langle \bar{\varphi} \rangle_2^f = \frac{2}{r_0^2} \left[ \int_{r_1}^{r_0} -\ln \left( 4A^2 \frac{B_2 r_2^{*(A-2)}}{(r_2^{*A} - B_2)^2} \left( \frac{L_{D_2}}{r_0} \right)^2 \right) r dr \right] \quad (206)$$

soit, en effectuant des changements de variables et des intégrations par partie,

$$\langle \bar{\varphi} \rangle_2^f = \bar{\varphi}_2(r_0) - \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^2 \bar{\varphi}_2(r_1) + \frac{A-2}{2} \left[ 1 - \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^2 \right] - 2 \int_{\left( \frac{r_1}{r_0} \right)^A - B_2}^{1-B_2} \frac{1}{y} (y + B_2)^{2/A} dy \quad (207)$$

# Annexe 2.4 : Résolution analytique des équations de transport dans le pore

## Équations de transport dans le pore et relation de Onsager

### Transport de la solution : équation de Stokes

L'écoulement de la solution dans le pore est donné par l'équation de Stokes. La solution recherchée pour la vitesse correspond à la somme de deux contributions :

- ♦ un écoulement généré par le gradient de pression de bulk qui sera donc de type Poiseuille,
- ♦ un écoulement généré par le gradient de potentiel macroscopique : il s'agit d'électro-osmose.

Les expressions locale, moyenne et réduite de chaque vitesse sont rappelées ci-dessous.

#### Vitesse de Poiseuille :

$$\text{locale :} \quad u_P(r) = -\frac{1}{\eta_w} \frac{dp_b}{dx} \frac{r_0^2}{4} \left( 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \quad (208)$$

$$\text{moyenne :} \quad \langle u_P \rangle^f = -\frac{K_P}{\eta_w} \frac{dp_b}{dx} \quad (209)$$

$$\text{avec } K_P = \frac{r_0^2}{8} .$$

$$\text{réduite :} \quad u_P^*(r) = \frac{u_P(r)}{\langle u_P \rangle^f} = 2 \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (210)$$

#### Vitesse d'électro-osmose :

- ♦ Permittivité relative constante  $\epsilon_r = \epsilon_b$

$$\text{locale :} \quad u_E(r) = -\frac{\epsilon_b \epsilon_0}{\eta_w} [\varphi(r) - \zeta] \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (211)$$

- ♦ Permittivité relative variable

$$\text{locale :} \quad 0 \leq r \leq r_1 : \quad u_E(r) = -\frac{\epsilon_b \epsilon_0}{\eta_w} \left[ \varphi(r) - \left( 1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \varphi(r=r_1) - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \varphi(r=r_0) \right] \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (212)$$

$$r_1 \leq r \leq r_0 : u_E(r) = -\frac{\epsilon_l \epsilon_0}{\eta_l} \left[ \varphi(r) - \varphi(r=r_0) \right] \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (213)$$

$$\text{moyenne :} \quad \langle u_E \rangle^f = -\frac{K_E}{\eta_w} \frac{d\psi}{dx} \quad (214)$$

$$\text{avec} \quad K_E = \epsilon_b \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle^f - \zeta \right] \quad (\text{Permittivité relative constante } \epsilon_r = \epsilon_b)$$

$$\text{ou} \quad K_E = \epsilon_b \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_1^f - \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \varphi(r=r_1) - \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^2 \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \varphi(r=r_0) \right] + \epsilon_l \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_2^f - \left( 1 - \frac{r_1^2}{r_0^2} \right) \varphi(r=r_0) \right] \quad (\text{pour } \epsilon_r \text{ variable})$$

$$\text{réduite :} \quad u_E^*(r) = \frac{u_E(r)}{\langle u_E \rangle^f} \quad (215)$$

Loi de Darcy :

$$\text{locale :} \quad u = -\frac{K_P}{\eta_l} \frac{\partial p_b}{\partial x} u_P^* - \frac{K_E}{\eta_l} \frac{\partial \psi}{\partial x} u_E^* \quad (216)$$

$$\text{moyenne :} \quad \langle u \rangle^f = -\frac{K_P}{\eta_l} \frac{\partial p_b}{\partial x} - \frac{K_E}{\eta_l} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (217)$$

### Transport des charges : équation de Nernst-Planck

Le transport des protons dans le pore est assuré par deux mécanismes : par convection à la vitesse de l'électrolyte et par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrochimique. Les densités de flux molaire de protons locale  $N_{H^+}$  et moyenne  $\langle N_{H^+} \rangle^f$  sont données par la relation de Nernst-Planck :

$$\text{locale :} \quad N_{H^+} = -c_{H^+} u_P^* \frac{K_P}{\eta_l} \frac{\partial p_b}{\partial x} - \left[ c_{H^+} u_E^* \frac{K_E}{\eta_l} + D_{wH^+} \frac{F c_{H^+}}{RT} \right] \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (218)$$

$$\text{moyenne :} \quad \langle N_{H^+} \rangle^f = -\langle c_{H^+} u_P^* \rangle^f \frac{K_P}{\eta_w} \frac{d p_b}{d x} - \left[ \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} - \frac{2 \sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+}}{RT} \right] \frac{d \Psi}{d x} \quad (219)$$

$\langle I \rangle^f$  est la densité de courant dans le pore. Elle est reliée au flux de protons traversant la membrane par la loi de Faraday :

$$\langle I \rangle^f = F \langle N_{H^+} \rangle^f$$

## Transport couplé

Les équations du transport couplé dans le pore peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \langle u \rangle^f \\ \langle I \rangle^f \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{PP} & L_{PE} \\ L_{EP} & L_{EE} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial p_b}{\partial x} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (220)$$

Avec

$$L_{PP} = \frac{K_P}{\eta_w} \quad (221)$$

$$L_{PE} = \frac{K_E}{\eta_w} \quad (222)$$

$$L_{EP} = F \langle c_{H^+} u_P^* \rangle^f \frac{K_P}{\eta_w} \quad (223)$$

$$L_{EE} = F \left( \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} - \frac{2 \sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+}}{RT} \right) \quad (224)$$

Dans la suite de cette annexe, on va démontrer que  $L_{EP} = L_{PE}$ . Dans un second temps, on va calculer les paramètres de transport locaux pour les modèles à permittivité relative de l'eau constante et variable.

## Relation de Onsager

Calcul du terme  $L_{EP} = F \langle c_{H^+} u_P^* \rangle^f \frac{K_P}{\eta_w} \quad \therefore$

D'après la loi de Stokes et la définition de la vitesse d'électro-osmose, on a :

$$L_{EP} = - \langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f \frac{K_P K_E}{\eta_w} \quad (225)$$

avec  $\langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( r u_P^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} + u_P^* \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right) dr$

En intégrant par partie, on obtient :

$$\langle u_P^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \left[ r u_P^* \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right]_0^{r_0} - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( \frac{\partial(r u_P^*)}{\partial r} \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right) dr \quad (226)$$

Compte tenu des conditions limites, cela donne :

$$\langle u_P^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f = - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( r \frac{\partial u_P^*}{\partial r} + u_P^* \right) \frac{\partial u_E^*}{\partial r} dr \quad (227)$$

Soit,

$$\langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \frac{\partial u_P^*}{\partial r} \frac{\partial u_E^*}{\partial r} dr \quad (228)$$

En intégrant par partie cette nouvelle équation, les calculs fournissent :

$$\langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = - \frac{2}{r_0^2} \left[ r \frac{\partial u_P^*}{\partial r} u_E^* \right]_0^{r_0} + \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u_P^*}{\partial r} \right) u_E^* dr \quad (229)$$

Compte tenu des conditions limites, cela donne :

$$\langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \frac{\partial^2 u_P^*}{\partial r^2} u_E^* dr + \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \frac{\partial u_P^*}{\partial r} u_E^* dr \quad (230)$$

$$\langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = - \frac{1}{2 K_P} \langle u_E^* \rangle^f - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \frac{1}{2 K_P} r u_E^* dr \quad (231)$$

Soit,

$$\langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = - \frac{1}{K_P} \langle u_E^* \rangle^f \quad (232)$$

En conséquence, la relation de Onsager est bien vérifiée pour ce problème.

$$L_{EP} = - \langle u_P^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f \frac{K_P K_E}{\eta_l} = \frac{1}{K_P} \frac{K_P K_E}{\eta_l} \langle u_E^* \rangle^f = L_{PE} \quad (233)$$

## Coefficients de transport : Permittivité relative constante

**Coefficient de transport hydraulique :**

$$L_{PP} = \frac{K_P}{\eta_w} = \frac{1}{\eta_w} \frac{r_0^2}{8} \quad (234)$$

**Coefficient de transport couplé :**

$$L_{PE} = L_{EP} = \frac{K_E}{\eta_w} \quad (235)$$

$$\text{soit, } L_{PE} = L_{EP} = \frac{1}{\eta_w} \epsilon_b \epsilon_0 [\langle \varphi \rangle^f - \zeta] \quad (236)$$

$$\text{avec } \langle \varphi \rangle^f - \zeta = \frac{2RT}{F} \left[ B \ln \left( \frac{B}{B-1} \right) - 1 \right] .$$

**Conductivité ionique :**

$$L_{EE} = F \left( \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} - \frac{2 \sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+}}{RT} \right) \quad (237)$$

Calcul du terme  $\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w}$  :

L'équation de fonctionnement de la vitesse d'électro-osmose fournit :  $\nabla^2 \varphi = \frac{K_E}{\epsilon_b \epsilon_0} \nabla^2 u_E^*$

La concentration en cation est définie par l'équation de Poisson :  $\nabla^2 \varphi = - \frac{F}{\epsilon_b \epsilon_0} c_{H^+}$

On peut en déduire :  $c_{H^+} = - \frac{K_E}{F} \nabla^2 u_E^*$

Il vient :

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = - \frac{K_E}{F} \langle u_E^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f \quad (238)$$

Par définition :

$$\langle u_E^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \frac{u_E^*}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} u_E^* \right) r dr \quad (239)$$

$$\langle u_E^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( r u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} + u_E^* \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right) dr \quad (240)$$

$$\langle u_E^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( r u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \right) dr + \frac{1}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( \frac{\partial u_E^{*2}}{\partial r} \right) dr \quad (241)$$

$$\langle u_E^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \langle u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f + \frac{1}{r_0^2} [u_E^{*2}]_0^{r_0} \quad (242)$$

Détermination du 1<sup>o</sup> terme de l'équation (208) :

$$\langle u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( r u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \right) dr \quad (243)$$

En intégrant par partie, cela donne :

$$\langle u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \left[ r u_E^* \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right]_0^{r_0} - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( \frac{\partial(r u_E^*)}{\partial r} \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right) dr \quad (244)$$

$$\langle u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f = - \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( \left( r \frac{\partial u_E^*}{\partial r} + u_E^* \right) \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right) dr \quad (245)$$

$$\langle u_E^* \frac{\partial^2 u_E^*}{\partial r^2} \rangle^f = - \left\langle \left( \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f - \frac{1}{r_0^2} [u_E^{*2}]_0^{r_0} \quad (246)$$

En réintégrant cette expression dans l'équation (208), cela aboutit à :

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = - \frac{K_E}{F} \langle u_E^* \nabla^2 u_E^* \rangle^f = \frac{K_E}{F} \left\langle \left( \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f \quad (247)$$

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = \frac{\epsilon^2 \epsilon_0^2}{F K_E} \left\langle \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f \quad (248)$$

avec  $\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{RT}{F} \frac{1}{r_0} \frac{4 r^*}{r^{*2} - B}$  .

En calculant cette nouvelle valeur moyenne, il vient :

$$\left\langle \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left( \frac{RT}{F} \frac{1}{r_0} \frac{4 r^*}{r^{*2} - B} \right)^2 r dr \quad (249)$$

$$\left\langle \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f = \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \int_0^1 \frac{w}{(w-B)^2} dw \quad (250)$$

avec  $\int_0^1 \frac{w}{(w-B)^2} dw = - \int_{B-1}^B \frac{B-u}{u^2} du = B \left[ \frac{1}{u} \right]_{B-1}^B + [\ln u]_{B-1}^B$  .



Cela donne :

$$\left\langle \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f = \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \left( \frac{-1}{B-1} + \ln \frac{B}{B-1} \right) \quad (251)$$

Le résultat de l'équation (212) vaut alors :

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = \frac{\epsilon_b^2 \epsilon_0^2}{F K_E} \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \left( \frac{1}{B-1} - \ln \frac{B}{B-1} \right) \quad (252)$$

La conductivité ionique est égale à :

$$L_{EE} = \left( \frac{1}{\eta_w} \left( \frac{\epsilon_b \epsilon_0 RT}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \left( \frac{1}{B-1} - \ln \frac{B}{B-1} \right) - \frac{2 \sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+} F}{RT} \right) \quad (253)$$

## *Coefficients de transport : Permittivité relative variable*

**Coefficient de transport hydraulique :**

$$L_{PP} = \frac{K_P}{\eta_w} = \frac{1}{\eta_w} \frac{r_0^2}{8} \quad (254)$$

**Coefficient de transport couplé :**

$$L_{PE} = L_{EP} = \frac{K_E}{\eta_w} \quad (255)$$

avec

$$K_E = \epsilon_b \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_1^f - \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \varphi(r=r_1) - \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2 \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \varphi(r=r_2) \right] + \epsilon_l \epsilon_0 \left[ \langle \varphi \rangle_2^f - \left( 1 - \frac{r_1^2}{r_2^2} \right) \varphi(r=r_2) \right]$$

**Conductivité ionique :**

$$L_{EE} = F \left( \langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} - \frac{2 \sigma_{eff}}{r_0} \frac{D_{wH^+}}{RT} \right) \quad (256)$$

Calcul du terme  $\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f \frac{K_E}{\eta_w} \quad \dot{=}$

Les étapes de calculs (212) à (211) développées ci-dessus restent valables pour aboutir à :

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle^f = \frac{K_E}{F} \left\langle \left( \frac{\partial u_E^*}{\partial r} \right)^2 \right\rangle^f \quad (257)$$

♦ Zone centrale

Dans cette zone, les dérivés du potentiel électrostatique et de la vitesse réduite d'électro-osmose sont reliées par :

$$\frac{\partial u_E^*}{\partial r} = \frac{\epsilon_b \epsilon_0}{K_E} \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} = \frac{RT}{F} \frac{1}{r_1} \cdot \frac{4 r_1^*}{r_1^{*2} - B_1}$$

Moyennant le changement de variable suivant  $w = r_1^{*2}$ , le résultat vaut :

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle_1^f = \frac{\epsilon_b^2 \epsilon_0^2}{F K_E} \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \frac{16}{r_0^2} \left( \frac{-1}{B_1 - 1} + \ln \frac{B_1}{B_1 - 1} \right) \quad (258)$$

♦ Zone périphérique

Dans cette zone, les dérivés du potentiel électrostatique et de la vitesse réduite d'électro-osmose sont reliées par :

$$\frac{\partial u_E^*}{\partial r} = \frac{\epsilon_l \epsilon_0}{K_E} \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} = \frac{RT}{F} \frac{1}{r_0} \cdot \frac{(A-2) B_2 + (A+2) r_2^{*A}}{r_2^* (r_2^{*A} - B_2)}$$

A l'aide du changement de variable  $w = r_2^{*A}$  et d'une décomposition en éléments simples, le résultat de l'intégrale donne :

$$\langle c_{H^+} u_E^* \rangle_2^f = \frac{2 \epsilon_l^2 \epsilon_0^2}{F K_E} \left( \frac{RT}{F r_0^2} \right)^2 \left[ -(A-2) \ln \frac{r_1}{r_0} + 4 \ln \left( \frac{(1-B_2) r_0^A}{r_1^A - r_0^A B_2} \right) - \frac{4 B_2 (A-1) (r_1^A - r_2^A)}{(1-B_2) (r_1^A - r_0^A B_2)} \right] \quad (259)$$

Au final, la conductivité ionique vaut :

$$L_{EE} = - \left[ (\langle c_{H^+} u_E^* \rangle_1^f + \langle c_{H^+} u_E^* \rangle_2^f) \frac{F K_E}{\eta_l} + \frac{-2 \sigma}{r_2} \frac{F D_{wH^+}}{RT} \right] \quad (260)$$

avec  $\langle c_{H^+} u_E^* \rangle_1^f$  et  $\langle c_{H^+} u_E^* \rangle_2^f$  donnés par les relations (210) et (209).

# Bibliographie

- [1] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review, *Journal of Membrane Science*, **259** (1-2), 2005, pp 10-26

## Nafion

- [2] M. Pineri, A. Eisenberg, In *Structure and properties of ionomers*, NATO ASI Series 189, D. Reidel Publishing Co (eds), Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, 1987, ISBN 902772458X
- [3] J.A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cell, *Journal of Membrane Science*, **185** (1), 2001, pp 3-27
- [4] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chemical Review*, **104** (10), 2004, pp 4535-4585
- [5] J.A. Elliot, S. Hanna, A.M.S. Elliot, G.E. Cooley, The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures, *Polymer*, **42** (5), 2001, pp 2251-2253

## Sorption dans les membranes Nafion

- [6] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (7), 1993, pp 1981-1985
- [7] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (6), 1994, pp 1493-1498
- [8] A.A. Kulikovsky, Quasi-3D Modeling Of Water Transport In Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (11), 2003, pp A1432-A1439
- [9] F. Meier, G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for pemfc fuel cells, *Electrochimica Acta*, **49** (11), 2004, pp 1731-1742
- [10] M. Legras, Y. Hirata, Q.T. Nguyen, D. Langevin and M. Metayer, Sorption and diffusion behaviors of water in Nafion 117 membranes with different counter ions, *Desalination*, **147** (1), 2002, pp 351-357
- [11] N.H. Jalani, R. Datta, The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion, *Journal of membrane Science*, **264** (1-2), 2005, pp 167-175
- [12] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four electrode AC impedance method, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (4), 1996, pp 1254-1259
- [13] K. Broka, P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion 117 membrane and recast film for PEMFC, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (2), 1997, pp 117-123

- [14] C.M. Gates, J. Newman, Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion<sup>®</sup> 117 membrane, *AIChE Journal*, **46** (10), 2000, pp 2076-2085
- [15] J. Divisek, M. Eikerling, V. Mazin, H. Schmitz, U. Stimming, Y.M. Volfkovich, A study of capillary porous structure and sorption properties of Nafion proton exchange membranes swollen in water, *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (8), 1998, pp 2677-2683
- [16] P.J. Reucroft, D. Rivin, N.S. Schneider, Thermodynamics of Nafion – vapor interactions. I. Water vapor, *Polymer*, **43** (19), 2002, pp 5157-5161
- [17] K.K. Pushpa, D. Nandan, R.M. Iyer, Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion 117) and polystyrene-divinylbenzene sulphonate (Dowex 50W) ion exchange resins at 298 ±1K, *Journal of the Chemical Society, Faraday trans 1*, **84** (6), 1988, pp 2047-2056
- [18] D.R Morris, X. Sun, Water sorption and transport properties of Nafion 117H, *Journal of applied polymer science*, **50** (8), 1993, pp 1445-1452
- [19] A.Z. Weber, J. Newman, Transport in polymer electrolyte membranes – II. Mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (2), 2004, pp A311-A325
- [20] P. Futerko, I.M. Hsing, Two dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **45** (11), 2000, pp 1741-1751
- [21] P. Choi, R. Datta, Sorption in proton exchange membranes – an explanation of Schröder's paradox, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (12), 2003, pp E601-E607
- [22] R.S. Yeo, H.L. Yeager, Structural and transport properties of perfluorinated ion-exchange membranes, *Modern aspect of electrochemistry*, **16** (6), 1985, pp 437-504
- [23] C. Valleres, D. Winkelmann, D. Roizard, E. Favre, P. Scharfer, M. Kind, On Schröder's Paradox, *Journal of Membrane Science*, **278** (1-2), 2006, pp 357-364

### Études structurales du Nafion

- [24] L. Rubatat, Nouveau modèle structural des membranes Nafion<sup>®</sup> polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température, PhD Thesis, Grenoble (2003)
- [25] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by Wide- and Small-Angle X-ray studies, *Journal of Polymer Science*, **19** (11), 1981, pp 1687-1704
- [26] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes, *Journal of Membrane Science*, **13**, 1983, pp 307-326
- [27] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer*, **41** (15), 2000, pp 5829-5838
- [28] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, **185** (1), 2001, pp 29-39
- [29] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nature Materials*, **7** (1), 2008, pp 75-83
- [30] K. Schmidt-Rohr, Simulation of small-angle-scattering (SAXS or SANS) curves by numerical Fourier transformation, *Journal of Applied Crystallography*, **40** (1), 2007, pp 16-25
- [31] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion, *Macromolecules*, **35** (10), 2002, pp 4050-4055

## Modélisation du transport dans le Nafion

### Échelle microscopique

- [32] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in proton conductors for Fuel-cell Applications: Simulation, Elementary Reactions and Phenomenology, *Chemical Review*, **104** (10), 2004, pp 4637-4678
- [33] R. Paul, S.J. Paddison, The phenomena of dielectric saturation in the water domains of polymer electrolyte membranes, *Solid State Ionics*, **168** (3-4), 2004, pp 245-248
- [34] X.D. Din, E.E. Michaelides, Transport processes of water and protons through micropores, *AIChE Journal*, **44** (1), 1998, pp 35-47
- [35] S.J. Paddison, The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes, *Journal of New Material for Materials for Electrochemical Systems*, **4** (4), 2001, pp 197-207
- [36] M. Eikerling, S.J. Paddison, T.A. Zawodzinski, Molecular Orbital Calculations of Proton Dissociation and Hydration of Various Acidic Moieties for Fuel Cell Polymers, *Journal of New Material for Materials for Electrochemical Systems*, **5** (1), 2002, pp 15-25
- [37] S.J. Paddison, Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes, *Annual Review of Materials Research*, **33**, 2003, pp 289-319
- [38] J.A. Elliott, S.J. Paddison, Modeling of morphology and proton transport in PFSA membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9** (21), 2007, pp 2602-2618
- [39] T. Li, A. Wlaschin, P.B. Balbuena, Theoretical studies of proton transfer in water and model polymer electrolyte systems, *Industrial Engineering Chemical Research*, **40** (22), 2001, pp 4789-4800
- [40] J.T. Wescott, Y. Qi, L. Subramanian, T.W. Capehart, Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes, *The Journal of Chemical Physics*, **124** (13), 2006, pp 1-14 (134702)
- [41] D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, J.O. Thomas, Molecular dynamics studies of the Nafion, Dow and Aciplex fuel-cell polymer membrane systems, *Journal of Molecular Modeling*, **13** (10), 2007, pp 1039-1046
- [42] S. Cui, J. Liu, M.E. Selvan, D.J. Keffer, B.J. Edwards, W.V. Steele, A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport, *Journal of Physical Chemistry B*, **111** (9), 2007, pp 2208-2218
- [43] E. Spohr, P. Commer, A.A. Kornyshev, Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes: lessons from molecular dynamics simulations, *Journal of Physical Chemistry B*, **106** (41), 2002, pp 10560-10569
- [44] P. Commer, A.G. Cherstvy, E. Spohr, A.A. Kornyshev, The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes, *Fuel Cells*, **2** (3-4), 2002, pp 127-136
- [45] D. Seeliger, C. Hartnig, E. Spohr, Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes, *Electrochimica Acta*, **50** (21), 2005, pp 4234-4240
- [46] S. Dokmaïrijan, E. Spohr, MD simulations of proton transport along a model Nafion surface decorated with sulfonate groups, *Journal of Molecular Liquids*, **129** (1-2), 2006, pp 92-100

- [47] J. Gross and J.F. Osterle, Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *Journal of Chemical Physics*, **49** (1), 1968, pp 228-234
- [48] S. Koter, The equivalent pore radius of charged membranes from electroosmotic flow, *Journal of Membrane Science*, **166** (1), 2000, pp 127-135
- [49] S. Koter, Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes – the capillary model, *Journal of Membrane Science*, **206** (1-2), 2002, pp 201-215
- [50] E.H. Cwirko, R.G. Carbonell, Ionic equilibria in ion-exchange membranes: a comparison of pore model predictions with experimental results, *Journal of Membrane Science*, **67** (2-3), 1992, pp 211-226
- [51] E.H. Cwirko, R.G. Carbonell, Interpretation of transport coefficients in Nafion using a parallel pore model, *Journal of Membrane Science*, **67** (2-3), 1992, pp 227-247
- [52] A.G. Guzmangarcia, P.N. Pintauro, M.W. Verbrugge, R.F. Hill, Development of a space-charge transport model for ion-exchange membranes, *AIChE Journal*, **36** (7), 1990, pp 1061-1074
- [53] J.R. Bontha, P.N. Pintauro, Water orientation and ion solvation effects during multicomponentsalt partitioning in a Nafion cation exchange membrane, *Chemical Engineering Science*, **49** (23), 1994, pp 3835-3851
- [54] R. Tandon, P.N. Pintauro, Divalent/monovalent cation uptake selectivity in a Nafion cation-exchange membrane: Experimental and modeling studies, *Journal of Membrane Science*, **136** (1-2), 1997, pp 207-219
- [55] Y. Yang, P.N. Pintauro, Multicomponent space-charge transport model for ion-exchange membranes, *AIChE Journal*, **46** (6), 2000, pp 1177-1190
- [56] Y. Yang, P.N. Pintauro, Multicomponent space-charge transport model for ion-exchange membranes with variable pore properties, *Industrial Engineering Chemical Research*, **43** (12), 2004, pp 2957-2965
- [57] Y. Gur, I. Ravina, A. Babchin, On the electrical double layer theory. Part II. The Poisson-Boltzmann equation including hydration forces, *Journal of Colloid Interface Science*, **64**, 1978, pp 333-341
- [58] M.W. Verbrugge, R.H. Hill, Experimental and theoretical investigation of perfluorosulfonic acid membrane equilibrated with aqueous sulfuric acid solutions, *Journal of Physical Chemistry*, **92** (23), 1988, pp 6778-6783
- [59] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **502** (1-2), 2001, pp 1-14
- [60] F.J. Booth, The dielectric constant of water and saturation effect, *Journal of Chemical Physics*, **19**, 1951, pp 391-394
- [61] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (3), 2005, pp E123-E130
- [62] P. Choi, N.H. Jalani, T.M. Thampan and R. Datta, Consideration of thermodynamic, transport, and mechanical properties in the design of polymer electrolyte membrane for higher temperature fuel cell operation, *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, **44** (16), 2006, pp 2183-2200

[63] A. Narebska, S. Koter and W. Kujawski, Ions and water transport across charged nafion membranes. Irreversible thermodynamics approach, *Desalination*, **51 (1)**, 1984, pp 3-17

#### *Échelle macroscopique*

[64] A.Z. Weber, J. Newman, Modeling transport in polymer-electrolyte Fuel cells, *Chemical Review*, **104 (10)**, 2004, pp 4679-4726

[65] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, **138 (8)**, 1991, pp 2334-2342

[66] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, **37 (8)**, 1991, pp 1151-1163

[67] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **139 (9)**, 1992, pp 2477-2491

[68] C.Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chemical Review*, **104 (10)**, 2004, pp 4727-4766

[69] K.Z. Yao, K. Karan, K.B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie, A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells*, **4 (1-2)**, 2004, pp 3-29

[70] D. Cheddier, N. Munroe, Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling, *Journal of Power Sources*, **147 (1-2)**, 2005, pp 72-84

[71] A. Biyikoglu, Review of proton exchange membrane fuel cell models, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30 (11)**, 2005, pp 1181-1212

[72] P.N. Pintauro, M.W. Verbrugge, The electric-potential profile in ion-exchange membrane pores, *Journal of Membrane Science*, **44 (2-3)**, 1989, pp 197-212

[73] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, Transport phenomena in perfluorosulfonic acid membranes during the passage of current, *Journal of the Electrochemical Society*, **137 (4)**, 1990, pp 1131-1138

[74] R. Schlögl, U. Schödel, Über das Verhalten geladener Porenmembranen bei Stromdurchgang, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **5**, 1955, pp 372-397

[75] R. Schlögl, Membrane Permeation in systems far from Equilibrium, *Berichte der Bunsengesellschaft*, **70 (4)**, 1965, pp 400-414

[76] T.F. Fuller, J. Newman, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **140 (5)**, 1993, pp 1218-1225.

[77] P.N. Pintauro, D.N. Bennion, Mass transport of electrolytes in membranes. II: Determination of NaCl equilibrium and transport parameters for Nafion, *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, **23 (2)**, 1984, pp 234-243

[78] G.J.M. Janssen, A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **148 (12)**, 2001, pp A1313-A1323

[79] J.P. Meyers, Simulation and Analysis of the Direct Methanol Fuel Cell, Ph.D. Dissertation, University of California Berkeley, 1998.

[80] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1991, ISBN 0-13-248922-8

[81] T. Okada, G. Xie, M. Meeg, Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **43 (14-15)**, 1998, pp 2141-2155

## Coefficient de transport dans le Nafion

- [82] S. Dutta, S. Shimpalee and J.W. Van Zee, Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **44 (11)**, 2001, pp 2029-2042
- [83] P. Costamagna, Transport phenomena in polymetric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science*, **56 (2)**, 2001, pp 323-332
- [84] S.C. Yeo and A. Eisenberg, Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers, *Journal of applied polymer science*, **21 (4)**, 1977, pp 875-898
- [85] W. Neubrand, Modelbildung und Simulation von Elektromembranverfahren, PhD thesis, Technische Universität Stuttgart, 1999
- [86] T.F. Fuller and J Newman, Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane, *Journal of the Electrochemical Society*, **139 (5)**, 1992, pp 1332-1336
- [87] X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in ionmeric membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **144 (9)**, 1997, pp L267-L270
- [88] X. Ren and S. Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **148 (1)**, 2001, pp A87-A93
- [89] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes - an electrophoretic NMR study, *Solid State Ionics*, **125 (1-4)**, 1999, pp 213-223
- [90] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, T. Arimura, Ion and water transport characteristics of Nafion membrane as electrolyte, *Electrochimica Acta*, **43 (24)**, 1998, pp 3741-3747
- [91] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, The water dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, **40 (3)**, 1995, pp 297-302

## Double couche électrique

- [92] H.L.F. Helmholtz, Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer strome in körperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche, *Annalen Physik und Chemie*, **89 (211-233)**, 1853, pp 354-377
- [93] G. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique et le Radium*, **9**, 1910, pp 457-468
- [94] D.L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophy Magazine*, **25 (6)**, 1913, pp 475-481
- [95] O. Stern, The theory of the electrolytic double layer, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **30**, 1924 pp 508-516
- [96] J. Lyklema, Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol II: Solid-Liquid-Interface, Academic Press, London, UK, 1995, ISBN 0-12-460524-9
- [97] J.R. Philip, R.A. Wooding, Solution of the Poisson-Boltzmann equation about a cylindrical particle, *Journal of Chemical Physics*, **52 (2)**, 1970, pp 953-959



## Transport dans un pore chargé

- [98] J.C. Fair, F.F. Osterle, Reverse electrodialysis in charged capillary membranes, *Journal of Chemical Physics*, **54** (8), 1971, pp 3307-3316
- [99] C. Moyne, M.A. Murad, Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure, *International Journal of Solids and Structures*, **39** (25), 2002, pp 6159-6190
- [100] T. Lemaire, Couplage électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux, PhD Thesis, Nancy, 2004
- [101] G. Karimi, X. Li, Electroosmotic flow through polymer electrolyte membrane in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **140** (1), 2005, pp 1-11
- [102] C.S. Mangelsdorf, L.R. White, The dynamic double layer – Part I: Theory of a mobile Stern layer, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, **94** (16), 1998, pp 2441-2452
- [103] L. Bocquet and J.-L. Barat, Hydrodynamic boundary-conditions and correlation-functions of confined fluids, *Physical Review Letters*, **70** (18), 1993, pp 2726-2729
- [104] L. Bocquet, J.-L. Barat, Hydrodynamic boundary conditions, correlation function, and Kubo relations for confined fluids, *Physical Review E*, **49** (4), 1994, pp 3079-3091
- [105] J.-F. Dufrêche, V. Marry, N. Malikova, P. Turq, Molecular hydrodynamics for electro-osmosis in clays: from Kubo to Smoluchowski, *Journal of molecular liquids*, **118** (1-3), 2005, pp 145-153
- [106] E. N. Andrade, C. Dodd, The effect of an electric field on the viscosity of liquids, *Proceeding of the Royal Society of London*, **A187**, 1946, pp 296-337;  
E. N. Andrade, C. Dodd, The effect of an electric field on the viscosity of liquids, *Proceeding of the Royal Society of London*, **A204**, 1951, pp 449-464
- [107] R.J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, 2001, ISBN 0 19 850502 7

## Autres

- [108] M. Eikerling et al., Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes, *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (17), 2001, pp 3646-3662
- [109] M.W. Verbrugge, E.W. Schneider, R.S. Conell, R.F. Hill, The effect of temperature on the Equilibrium and Transport properties of saturated Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (12), 1992, pp 3421-3428
- [110] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity, *Physical chemistry Chemical Physics*, **1**, 1999, pp 4619-4628
- [111] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena (2<sup>nd</sup> Edn), John Wiley and Sons, New York, 2002, ISBN 0471410772





# Chapitre 3 : Couches de diffusion poreuses et couches actives

<i>Nomenclature</i>	121
1. Couche de diffusion poreuse (GDL)	125
1.1. Caractérisation des GDL	126
1.1.1. Propriétés physiques	127
1.1.2. Propriétés de transport	127
Transfert de matière : perméabilité absolue	127
Transferts de charges et de chaleur	129
1.1.3. Influence de la compression mécanique	129
1.1.4. Résumé et conclusions	129
1.2. Transport monophasique des espèces dans les GDL	130
Mise en place du modèle de transfert de matière et simplifications	130
Diffusion moléculaire multi-espèce dans un milieu poreux	133
Résolution monodimensionnelle du transfert de matière	134
1.3. Phases non miscibles dans un milieu poreux	134
Tension interfaciale et mouillabilité	135
Saturation et pression capillaire	136
1.4. Modélisation du transport diphasique dans les GDL	140
1.4.1. Généralisation de la loi de Darcy et perméabilité relative	140
1.4.2. Modèles d'écoulement diphasique	143
1.4.3. Développement du modèle UFT	144
Résolution de l'écoulement de la phase liquide	144
Profils de saturation dans une GDL et évolutions de $S_l^{elec}$ à l'électrode	146
Diffusion des espèces dans la phase gazeuse en présence d'eau liquide	148
Évolutions du titre molaire de l'oxygène $y_{O_2}^{elec}$ à l'électrode	150

1.5. Conclusions sur le transport dans les GDL	151
2. Couches actives	152
2.1. Fabrication	153
2.2. Réaction électrochimique	154
Catalyseur	154
Modélisation de la réaction électrochimique	154
Détermination expérimentale des paramètres de la réaction électrochimique	156
2.3. Modélisation du fonctionnement de la cathode	158
Modélisation des électrodes : étude des modèles de la littérature	158
Modèle du courant limite	159
Effets de l'eau liquide sur la réaction électrochimique et modélisation	161
2.4. Conclusions sur le fonctionnement des électrodes	164
3. Conclusions et perspectives	164
<i><u>Annexe 3.1 : Résolution analytique des équations de Maxwell-Stefan</u></i>	<i>165</i>
Sans eau liquide dans les GDL	165
En présence d'eau liquide dans les GDL	167
<i>Bibliographie</i>	<i>169</i>

# Nomenclature

## Notations associées à une lettre de l'alphabet romain

$a_{H_2O}$	-	humidité relative
$b$	$V$	pente de Tafel
$c_i$	$mol.m^{-3}$	concentration de l'espèce $i$
$D_h$	$m$	diamètre hydraulique d'un pore
$d_f$	$m$	diamètre des fibres
$D_M$	$m$	diamètre d'une molécule de gaz
$D_{i,j}$	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion de l'espèce $i$ dans l'espèce $j$
$D_{i,j}^{eff}$	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion binaire effectif
$D_{iK}^{eff}$	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion de Knudsen effectif
$E$	$m$	épaisseur
$E_{eq}$	$V$	différence de potentiel d'équilibre
$F$	$C$	constante de Faraday ( $F=96485 \ C$ )
$HR$	-	humidité relative
$H$	$Pa.m^3.mol^{-1}$	constante de Henry
$i$	$A.m^{-2}$	densité de courant
$i_0$	$A.m^{-2}$	densité de courant d'échange
$i_L$	$A.m^{-2}$	densité de courant limite
$J(S_w)$	-	fonction de Leverett
$K$	$m^2$	perméabilité absolue
$K_E$	$m^2$	perméabilité effective
$k_r$	-	perméabilité réduite
$k_B$	$J.K^{-1}$	constante de Boltzmann ( $k_b=1,381 \cdot 10^{-23} \ J.K^{-1}$ )
$M_i$	$g.mol^{-1}$	masse molaire du constituant $i$
$\bar{m}_v$	$g.m^{-2}.s^{-1}$	taux de transfert de masse d'une phase vers l'autre
$N$	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	densité de flux molaire
$n$	-	nombre d'électrons échangés lors de la demi-réaction électrochimique
$\Delta p$	$Pa$	différence de pression
$p_0$	$Pa$	pression standard
$p_d$	$Pa$	pression de déplacement

$p_0$ , $m$ , $n$		paramètres empiriques du modèles de Van Genuchten pour la pression capillaire
$R$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfait ( $R=8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$r_m$	$m$	rayon de courbure moyen
$s$	-	saturation
$S$	-	saturation réduite
$T$	$K$	température
$u$	$m.s^{-1}$	vitesse du fluide dans la GDL – loi de Darcy
$v$	$m.s^{-1}$	vitesse d'une réaction partielle d'oxydo-réduction
$V$	$V$	potentiel électrique
$V_M$	$m^3.mol^{-1}$	volume molaire
$y_i$	-	fraction molaire de l'espèce $i$

### Notations associées à une lettre de l'alphabet grec

$\alpha_{red/ox}$	-	coefficient de transfert de charge
$\gamma$	-	facteur de rugosité
$\delta$	$m$	épaisseur d'électrolyte recouvrant le catalyseur
$\epsilon$	-	porosité des GDL
$\epsilon_P$ , $\alpha$	-	paramètres du modèle de Tomadakis et Sotirchos pour le coefficient de diffusion binaire effectif
$\eta$	$V$	surtension
$\theta$	$^\circ$	angle de contact
$\lambda$	$m$	libre parcours moyen
$\lambda$	-	indice de distribution de la taille des pores dans le modèle de Brooks et Corey
$\mu$	$N.S.m^{-2}$	viscosité dynamique
$\mu_i$	$J.mol^{-1}$	potentiel électrochimique de l'espèce $i$
$\sigma_{lg}$	$N.m^{-1}$	tension interfaciale
$\tau$	-	tortuosité des canaux

### Indices et exposants

$GDL$	Gas Diffusion Layer (couche de diffusion poreuse)
$MPL$	Micro-Porous Layer (couche microporeuse)
$H_2$	hydrogène
$O_2$	oxygène

$H_2O$	eau
<i>c</i>	critique ou capillaire ou cathode
<i>a</i>	anode
<i>l</i>	liquide
<i>g</i>	gaz
<i>s</i>	solide
<i>w</i>	mouillant
<i>nw</i>	non mouillant
<i>LU</i>	Leverett Udell
<i>BC</i>	Brooks et Corey
<i>VG</i>	Van Genuchten
<i>réd</i>	réduction
<i>ox</i>	oxydation
<i>act</i>	activation
<i>elec</i>	électrode
<i>ref</i>	référence





Actuellement, la conception/construction des PEMFC impose que les gaz soient distribués sur toute la surface de la cellule à l'aide des canaux d'alimentation. Afin de garantir une répartition homogène des gaz réactifs au niveau des sites de réaction, une couche de diffusion est insérée entre la plaque bipolaire et l'électrode. Dans le même temps, cette couche doit permettre le transport des produits de la réaction électrochimique, à savoir les électrons, la chaleur et l'eau (sous forme vapeur et/ou liquide). Après avoir décrit les matériaux utilisés actuellement dans les couches de diffusion, on s'intéressera plus spécifiquement au transport des espèces.

Distribués de manière homogène sur toute la surface de la cellule, les gaz réagissent au niveau des électrodes : l'hydrogène est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode. Les matériaux composant les électrodes influencent fortement les demi-réactions électrochimiques et sont donc présentés. Mais, outre le fonctionnement des électrodes, un intérêt plus particulier est porté sur la modélisation des demi-réactions en terme de performance électrique. Comme de l'eau à l'état liquide peut être présente, ses effets sont également étudiés et pris en compte dans la modélisation.

## 1. Couche de diffusion poreuse (GDL)

Dans une pile à combustible de type PEMFC, les couches de diffusion doivent simultanément amener de manière homogène les gaz des canaux vers la zone active et évacuer les produits de la réaction. Pour cela, ce milieu doit posséder les propriétés suivantes [1] :

- ◆ Perméabilité aux réactifs et aux produits : l'amenée ou l'évacuation des composés se fait aussi bien dans la direction transverse que longitudinale,
- ◆ Conduction électronique : les électrons produits ou consommés à l'électrode sont transportés à travers le milieu depuis ou vers les dents des plaques bipolaires,
- ◆ Conduction de la chaleur : la chaleur produite au niveau de l'AME est évacuée vers les plaques bipolaires dans lesquelles se trouve le circuit de refroidissement,
- ◆ Résistance mécanique et résistance de contact : le milieu supporte une partie des efforts de compression et un bon contact électrique et thermique avec les autres éléments doit être assuré.

Les couches de diffusion sont généralement des milieux poreux. La structure poreuse de ce milieu forme un réseau tri-dimensionnel de pores de tailles différentes. Ces pores sont remplis par un fluide ou un mélange de fluide. Les écoulements, la diffusion et la conduction dans ces milieux sont des phénomènes de transport compliqués, pour lesquels une modélisation rigoureuse est souvent impossible [2]. Par conséquent, aborder les problèmes selon une approche continue (donc à un niveau d'échelle très supérieur à celle du pore) peut se révéler adéquat pour une description du transport macroscopique. Néanmoins, cela ne permet pas d'expliquer toutes les observations expérimentales, dont certaines sont fonctions des caractéristiques des pores ou du comportement local du fluide. Afin de décrire correctement et quantitativement les phénomènes de transport, il est alors nécessaire de bien définir la géométrie et les problèmes à résoudre.

Pour cela, on s'attache dans un premier temps à décrire physiquement les GDL et à identifier les paramètres importants pour l'étude des écoulements. À partir de ces informations, le transfert de matière est modélisé pour des écoulements monophasique et diphasique.

## 1.1. Caractérisation des GDL

Actuellement, le candidat qui respecte le mieux les contraintes imposées par le fonctionnement des piles à combustible est un produit à base de fibres de carbone, dont le diamètre est d'environ  $10\mu\text{m}$  [3]. Il se présente sous forme soit de tissu (cloth), soit de feutre (paper), dont l'épaisseur est comprise entre 200 et  $400\mu\text{m}$ . Une vue de ces matériaux est donnée sur la Figure 3.1. Comme il est possible de le constater, les GDL possèdent une forte anisotropie : les fibres ont une orientation privilégiée. On qualifie de longitudinales les propriétés déterminées dans le sens des fibres et de transverses celles déterminées dans la direction perpendiculaire.

Les procédés de fabrication des GDL sont bien résumés par Mathias et al. [1]. Plusieurs matériaux semblent se distinguer pour une utilisation dans les PEMFC. De manière non exhaustive, on peut citer des produits comme SGL Sigracet, Toray, E-Tek ou AvCarb (Ballard).

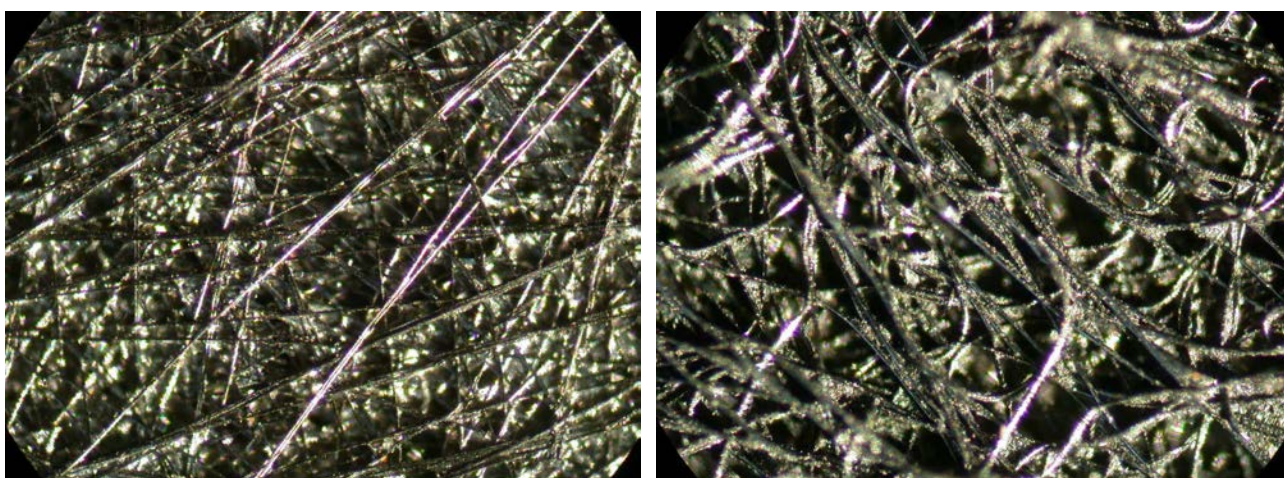


Figure 3.1 : Structure des échantillons de SGL Carbon (a) et de Quintech (b).

En vue de leur utilisation dans les PEMFC, les GDL sont généralement imprégnées de PTFE pour les rendre hydrophobes et mieux évacuer l'eau du cœur de pile. La charge massique en PTFE varie entre 5% et 30% et influence les performances électriques [4-6]. Pour résoudre le problème général de la gestion de l'eau dans les PEMFC, une solution récente consiste à placer une couche microporeuse (MPL – Micro Porous Layer) entre la GDL et la couche active [7-8]. Les MPL sont de même nature que les GDL, mais sont plus hydrophobes et leur épaisseur ne dépasse pas  $50\mu\text{m}$ .

Les couches de diffusion possèdent une structure poreuse et des propriétés macroscopiques de transport qu'il est nécessaire de caractériser. Couramment, la structure d'un milieu poreux est caractérisée par sa porosité et une distribution de taille des pores. À l'échelle macroscopique, le transport des fluides dépend, entre autres, de la perméabilité hydraulique du milieu, alors que les transferts électrique et thermique sont plutôt décrits en terme de conductivité effective (longitudinale ou transverse). Les efforts mécaniques s'exerçant sur le milieu peuvent modifier les caractéristiques géométriques des GDL, et donc les propriétés de transport. Comme les caractérisations in-situ sont difficiles, les propriétés des GDL sont généralement déterminées ex-situ et utilisées comme telles pour la modélisation des PEMFC.

### 1.1.1. Propriétés physiques

La porosité  $\epsilon$  est une donnée macroscopique qui quantifie la fraction d'un volume occupée par la phase fluide (ou les pores) par rapport au volume total. Les GDL possèdent des porosités de l'ordre de 80% (cf. Tableau 3.1). Le traitement hydrophobe des GDL modifie la porosité : plus la charge en PTFE augmente, plus la porosité diminue [5, 9]. Benziger et al. [9] montrent que la porosité passe de 0,72 pour du feutre non traité à 0,5 pour du feutre traité avec 60% de PTFE.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la porosité parmi lesquelles la porosimétrie mercure, la mesure par pesée ou la mesure optique. Williams et al. [4] montrent que les résultats sont identiques pour les deux premières méthodes de mesure. Dans tous les cas, il faut que le volume élémentaire représentatif (VER) soit suffisamment grand.

Ces méthodes expérimentales permettent également de quantifier la distribution de la taille des pores (dont des représentations graphiques sont disponibles dans la littérature [1, 4, 10-14]). Pour des GDL conventionnelles (papier ou feutre), les pores ont une taille moyenne comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ , tandis que les MPL possèdent des diamètres de pore inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  en moyenne.

### 1.1.2. Propriétés de transport

#### Transfert de matière : perméabilité absolue

La perméabilité absolue  $K$  est une donnée propre à la structure du milieu; mais elle est indépendante du fluide, s'il est Newtonien, ou du type d'écoulement [2]. À cause de la forte anisotropie des GDL, il convient de distinguer deux valeurs : la perméabilité longitudinale et la perméabilité transverse. Leur détermination est l'objet d'études soit expérimentales [3, 4, 9, 15], soit numériques [16, 17].

Expérimentalement, la mesure consiste à placer une GDL dans un écoulement et à mesurer la différence de pression à ses bornes [3,4,15]. Inversement, Benziger et al. [9] mesurent un débit traversant la GDL soumise à un gradient de pression. Dans les deux cas, la loi de Darcy relie la perméabilité  $K$  à la différence de pression  $\Delta p$  :

$$K = u \mu \frac{E_{GDL}}{\Delta p} \quad (1)$$

avec  $u$  la vitesse du fluide,  $\mu$  sa viscosité dynamique et  $E_{GDL}$  l'épaisseur de la GDL. Les perméabilités de 5 couches de diffusion différentes [3] sont recensées dans le Tableau 3.1. En général, les perméabilités absolues sont de l'ordre de grandeur du Darcy (1 Darcy =  $10^{-12} \text{ m}^2$ ). Comme les MPL ont des tailles de pores plus petites, leur perméabilité absolue est réduite d'un ou deux ordres de grandeurs. Ihonen et al. [10] suggèrent que  $K = 3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ .

D'un point de vue théorique, la perméabilité transverse peut se calculer à l'aide d'expressions analytiques, qui proviennent d'études théoriques ou expérimentales. Les études théoriques sont basées sur la modélisation des écoulements dans un milieu équivalent et deux points de vue coexistent :

- ♦ le milieu poreux est assimilé à un réseau de capillaires de différentes tailles. Le modèle le plus populaire est l'œuvre de Carman-Kozeny, pour lequel la perméabilité s'exprime par :

$$K^{C-K} = \frac{D_h^2 \epsilon}{C_2 16 \tau} \quad (2)$$

avec  $C_2 \simeq 5$ ,  $D_h$  le diamètre hydraulique et  $\tau$  la tortuosité des canaux. La distribution de taille des pores n'est pas uniforme dans le milieu ; des constructions avec des pores de différentes tailles sont possibles et, par analogie avec l'électricité, les pores peuvent être connectés en série ou en parallèle. Dans ce cas, les perméabilités sont déduites de l'équation de Hagen-Poiseuille pour la structure considérée [2].

- ♦ l'écoulement du fluide peut avoir lieu autour de particules solides, en particulier pour les milieux très poreux. Si le diamètre des fibres  $d_f$  est connu, la perméabilité est donnée par la relation de Brinkman (1947-49) :

$$K^{B-L} = \frac{d_f^2}{72} \left[ 3 + \frac{4}{1-\epsilon} - 3 \sqrt{\frac{8}{1-\epsilon} - 3} \right] \quad (3)$$

Cette relation a été généralisée par Lundgren (1972).

Des expressions analytiques peuvent également être déduites d'études phénoménologiques. Dans le cas d'un milieu fibreux, Kaviany [18] établit que la relation empirique de Kozeny-Carman devient :

$$K^{Kav} = \frac{d_f^2 \epsilon^2}{C_1 16 (1-\epsilon)^2} \quad \text{pour } 0,5 < \epsilon < 0,7 \quad (4)$$

avec  $C_1 = 6$  et  $d_f$  le diamètre des fibres. D'autres relations existent également pour des milieux fibreux, parmi lesquelles celle de Davies (1952) :

$$K^{Dav} = \frac{d_f^2}{64 (1-\epsilon)^{3/2} (1 + 56 (1-\epsilon)^3)} \quad \text{pour } \epsilon < 0,98 \quad (5)$$

ou celle de Chen (1955) :

$$K^{Chen} = \frac{\pi d_f^2 \ln \left( \frac{0,64}{(1-\epsilon)^2} \right)}{24,4} \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon} \quad (6)$$

### Exemple

Pour un diamètre hydraulique ou de fibre  $D_h = d_f = 10 \mu m$ , une porosité  $\epsilon = 0,7$  et une tortuosité  $\tau = 2$ , l'ensemble des modèles fournit les résultats suivants :

- ♦  $K^{Kav} = 5,67 \cdot 10^{-12} m^2$
- ♦  $K^{Dav} = 3,78 \cdot 10^{-12} m^2$
- ♦  $K^{Chen} = 41,2 \cdot 10^{-12} m^2$
- ♦  $K^{C-K} = 0,467 \cdot 10^{-12} m^2$
- ♦  $K^{B-L} = 2,41 \cdot 10^{-12} m^2$

Les résultats des modèles sont très dispersés ; néanmoins, malgré la simplicité des modèles, les valeurs obtenues sont proches de celles observées expérimentalement.

## Transferts de charges et de chaleur

Bien que l'essentiel des pertes ohmiques ait lieu dans la membrane, il s'en produit également dans les GDL à cause de la résistance à la conduction des électrons dans la phase solide. Les conductivités longitudinales ont été mesurées par Williams et al. [4] pour différentes GDL et sont de l'ordre de quelques  $\text{S.m}^{-1}$  (cf. Tableau 3.1). Cela justifie qu'on néglige leur résistance électrique par rapport à celle de la membrane.

La chaleur produite au niveau des électrodes et dans la membrane est évacuée par conduction vers les plaques bipolaires. Peu de valeurs de conductivité thermique sont disponibles dans la littérature [19-21]. Des mesures de conductivités thermiques en régime permanent ont été réalisées au LEMTA par Ramousse [19] sur des couches de diffusion SGL et Quintech. Le principe de mesure consiste à soumettre les échantillons à un flux de chaleur et à mesurer le gradient de température à ses bornes. Le protocole expérimental nécessite de déterminer les résistances thermiques de contact entre le système et les éléments. Ces résistances étant connues, les mesures permettent alors d'accéder aux valeurs de la conductivité thermique. Des valeurs de l'ordre de  $0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ont été mesurées ; en revanche, les valeurs relevées dans la littérature sont très dispersées [19, 20, 22-25], comme il est possible de le remarquer sur le Tableau 3.1.

### 1.1.3. Influence de la compression mécanique

La structure poreuse et les propriétés de transfert sont souvent déterminées pour un milieu poreux non comprimé. Or, les PEMFC sont des assemblages maintenus sous des contraintes mécaniques et les GDL, tout comme les AME peuvent s'écraser.

Lee et al. [26] ont étudié les effets de la compression des GDL sur la perméabilité. Selon ces auteurs, les contraintes mécaniques réduisent non seulement l'épaisseur, mais également la porosité et donc, augmentent la résistance au transfert de matière. Pour des contraintes comprises entre 0 et 10,3 bars, la perméabilité (certainement transverse) diminue d'un facteur 2 environ, puis se stabilise au-delà. Les mesures menées par Ihonen et al. [10] et Nitta et al. [27-28] montrent que la perméabilité longitudinale diminue d'un ordre de grandeur avec la pression de serrage.

Dans le même temps, les conductivités électroniques longitudinale [26-28] et transverse [1, 27-28] augmentent grâce au meilleur contact entre les fibres. Actuellement, des mesures de conductivités thermiques sont en cours au LEMTA sur des GDL comprimées mécaniquement. Les premières tendances montrent que les conductivités thermiques sont également plus élevées.

### 1.1.4. Résumé et conclusions

Le Tableau 3.1 recense les principales caractéristiques de 5 différentes GDL non comprimées. La perméabilité, la conductivité électronique et la conductivité thermique sont des mesures transverses.

<i>Paramètres</i>	<i>SGL</i>	<i>Toray</i>	<i>E-tek</i>	<i>ELAT</i>	<i>Ballard</i>
Porosité [-]	0,88	0,8	0,78	0,74 [9]	0,85
Épaisseur [ $\mu\text{m}$ ]	400	290	360	400 [10]	210
Diamètre des fibres [ $\mu\text{m}$ ]	9,2	9,2	9,9	-	7,4
Perméabilité hydraulique [ $10^{-12} \text{ m}^2$ ]	18 [10] 37,4	8,3 [10] 9	69,4	0,096 [10]	5,7
Conductivité électronique [ $\text{S.m}^{-1}$ ] Conductance électronique* [ $\text{S.m}^{-2}$ ]	0,0083* [29]	12,5 [22]	-	0,8 [10]	0,0102* [23]
Conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	0,23 [19]	1,6 [22, 24]	0,2 [20]	15,6 [25]	1,3 [23]

Tableau 3.1 : Propriétés structurelles et de transport de 5 couches de diffusion non contraintes  
Référence principale : Gostick et al. [3].

Zhou et Wu [30] ont étudié numériquement les effets du serrage sur la compression des GDL et les performances électriques d'une cellule. D'après ces auteurs, il existe un optimum dans le serrage des éléments. Un serrage trop faible n'assure plus le contact électronique et thermique entre les éléments alors qu'un serrage trop fort bloque l'écoulement des espèces vers les sites actifs. Ici, on ne tient pas compte des effets de compression : seuls les paramètres de transport d'une GDL non comprimée sont utilisés pour la modélisation.

Les couches de diffusion sont des milieux poreux anisotropes et les propriétés de transport sont hétérogènes localement. Néanmoins, pour la modélisation des transferts, le milieu est supposé homogène : la taille des pores est constante et les propriétés de transport sont uniformes sur tout le milieu. Du fait de la bonne conductivité électrique des GDL par rapport à la membrane, la résistance au transfert électronique est négligée. La solution de l'équation de la chaleur dans une GDL est disponible dans la thèse de Julien Ramousse [31]. Il y est montré qu'il existe une différence de température au sein de la couche de diffusion, mais que celle-ci diminue lorsque la conductivité thermique des GDL augmente. En pile, les GDL sont comprimées mécaniquement, la conductivité thermique est donc plus élevée et les écarts de température sont *a priori* plus faibles : la déviation par rapport à l'hypothèse d'un milieu supposé isotherme est faible, au moins dans la direction transverse.

Dans la suite de l'étude, on s'intéresse au transfert monophasique ou diphasique des fluides que dans la direction transverse.

## 1.2. Transport monophasique des espèces dans les GDL

### Mise en place du modèle de transfert de matière et simplifications

Le transport monophasique des fluides dans la couche de diffusion s'effectue soit par convection, soit par diffusion. La loi de Darcy est représentative des écoulements convectifs dans un milieu poreux. En supposant que les effets d'inertie et les effets de la gravité sont négligeables, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$u = - \frac{K}{\mu} \nabla p \quad (7)$$

Pour les fluides compressibles (tels que les gaz), la loi de Darcy devient :

$$u = - \frac{K}{\mu p_0} p \nabla p \quad (8)$$

### Exemple

Prenons le cas d'une pile à combustible fonctionnant avec une densité de courant  $i = 1 \text{ A.cm}^{-2}$ . Le débit d'hydrogène traversant la couche de diffusion poreuse est égal à  $N_{H_2} = \frac{i}{2F} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit une vitesse  $u_{H_2} = N_{H_2} \cdot V_M \sim 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . La perméabilité des diffuseurs a pour ordre de grandeur  $K \sim 10^{-12} \text{ m}^2$  et la viscosité dynamique de l'hydrogène vaut  $\mu_{H_2} \sim 10^{-5} \text{ kg.m.s}^{-1}$ .

Si l'hydrogène est injecté à la pression atmosphérique  $p_1$  en entrée de GDL, la pression en sortie est estimée à  $p_2 = \sqrt{-u_{H_2} \mu p_0 2 \frac{E_{GDL}}{K} + p_1^2} = 1,0128 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , soit une différence de pression inférieure à 2 mbar.

Cet exemple montre que la pression totale des gaz peut être supposée constante dans tout le milieu poreux. Il convient dans ce cas de considérer le transport des espèces par diffusion. Dans le cas d'un milieu supposé isotherme, il existe trois mécanismes de transport diffusif :

- ♦ la diffusion moléculaire des espèces : les pores possèdent des tailles suffisamment grandes pour que seule la collision entre les molécules de gaz soit significative,
- ♦ la diffusion de Knudsen : le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le rayon des pores et les collisions entre les molécules et la paroi sont importantes,
- ♦ la diffusion en surface : elle a lieu plus particulièrement dans des micropores lorsque les espèces gazeuses sont adsorbées en surface du milieu poreux.

Dans les couches de diffusion des piles à combustible, la diffusion en surface est supposée ne pas avoir d'importance significative dans les GDL. Ce n'est pas forcément le cas pour les MPL comme la taille des pores est plus petite. La diffusion de Knudsen est traitée dans l'exemple suivant.

### Exemple

Les couches de diffusion possèdent une taille de pore de l'ordre de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . D'après la théorie de la cinétique des gaz [32, 33], le libre parcours moyen d'une molécule s'exprime par :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi D_M^2 p_0} \quad (9)$$

avec  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  la constante de Boltzmann,  $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$  la pression (de référence),  $T = 343 \text{ K}$  la température et  $D_M$  le diamètre d'une molécule de gaz. Pour l'oxygène,  $D_M \simeq 3,5 \text{ }\text{\AA}$  et  $\lambda \simeq 8 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ . Cette valeur est très inférieure à la taille des pores d'une GDL.



Cet exemple montre que la diffusion de Knudsen ne participe pas significativement au transport des espèces dans les couches de diffusion. Par contre, elle peut être significative dans les MPL et ce cas est évoqué en remarque dans la suite du texte.

Dans une GDL, le problème du transport monophasique se limite ici à la diffusion moléculaire. Classiquement, la diffusion moléculaire d'une espèce est décrite par la loi de Fick. Dans le cas d'un mélange à deux espèces (mélange binaire), Krishna et Wesselingh [32] montrent les limites d'utilisation de la loi de Fick et justifient l'existence des lois de Maxwell-Stefan. Plus généralement, les lois de Maxwell-Stefan établies pour un mélange binaire peuvent être étendues à des mélanges multi-espèces.

Lorsque le système n'est pas soumis à des forces électrostatiques ou centrifuges, les forces de frottements entre les molécules  $i$  et  $j$  compensent le gradient de potentiel chimique de l'espèce  $i$   $-\nabla_{T,p}\mu_i$ , soit :

$$\frac{y_i}{RT} \nabla_{T,p}\mu_i = \sum_j \frac{(y_i N_j - y_j N_i)}{c D_{i,j}} \quad (10)$$

avec  $c = \sum_{i=1}^n c_i$  la concentration molaire totale du mélange et  $y_i = \frac{c_i}{c}$  la fraction molaire du constituant  $i$ .  $D_{i,j}$  représente le coefficient de diffusion binaire de l'espèce  $i$  dans l'espèce  $j$ . Dans le cas de mélange gazeux à faible pression,  $\frac{y_i}{RT} \nabla_{T,p}\mu_i = \nabla_{T,p} y_i$ . On retrouve alors la formulation usuelle des équations de Maxwell-Stefan :

$$\nabla y_i = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{c D_{i,j}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (11)$$

Les coefficients de diffusion binaire  $D_{i,j}$  peuvent être calculés grâce aux relations établies par Slattery et Bird [38] :

$$D_{i,j} = \frac{a}{p} \left( \frac{T}{\sqrt{T_i^c T_j^c}} \right)^b (p_i^c p_j^c)^{1/3} (T_i^c T_j^c)^{5/12} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Dans le cas de deux gaz,  $a = 0,2745 \cdot 10^{-3}$  et  $b = 1,832$ . Si l'un des constituants est de la vapeur d'eau,  $a = 0,364 \cdot 10^{-3}$  et  $b = 2,334$ . La relation (12) montre que les coefficients de diffusion dépendent de la température et sont proportionnels à l'inverse de la pression. La masse molaire, la température critique et la pression critique de chaque constituant (oxygène, vapeur d'eau, azote et hydrogène) sont données dans le Tableau 3.2.

<i>Espèces</i>	<b>M [g.mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>T<sub>c</sub> [K]</b>	<b>p<sub>c</sub> [bar]</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	31.999	154.35	50.4
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18.015	647.3	221.2
<b>N<sub>2</sub></b>	28.013	126.05	33.93
<b>H<sub>2</sub></b>	2	33.3	12.8

Tableau 3.2 : Masse molaire, température critique et pression critique des gaz.

## Diffusion moléculaire multi-espèce dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, les équations de Maxwell-Stefan restent valables et s'écrivent :

$$\nabla y_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{c D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (13)$$

avec  $D_{i,j}^{eff}$  un coefficient de diffusion binaire effectif, tenant compte de la limitation de la diffusion due à la présence du solide. De nombreux modèles ont été élaborés pour représenter la diffusivité effective des milieux poreux [39-46] en fonction, entre autres, de la tortuosité des milieux poreux, de la saturation en liquide et de la porosité. Si le milieu poreux est homogène, les coefficients de transport macroscopiques peuvent être obtenus à partir des coefficients de transport microscopiques grâce à un changement d'échelle. Dans ce cas, le coefficient de diffusion binaire effectif est déterminé par :

$$D_{i,j}^{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} D_{i,j} \quad (14)$$

Néanmoins, la quantification de la tortuosité moyenne  $\tau$  d'une GDL reste difficile. D'autres modèles ne font intervenir que la porosité du milieu. L'approche de Bruggeman a été largement adoptée dans la littérature des piles à combustible [39-44]. Pour un milieu poreux composé de billes, il vient :

$$D_{i,j}^{eff} = \epsilon^{\frac{3}{2}} D_{i,j} \quad (15)$$

Deux autres corrélations ont été fournies par Mezedur et al [45] pour des milieux granulaires avec une taille de pore variable :

$$D_{i,j}^{eff} = (1 - (1 - \epsilon)^{0,46}) D_{i,j} \quad \text{pour } \epsilon < 0,3 \quad (16)$$

et par Tomadakis et Sotirchos [46] qui utilisent une théorie de la percolation pour un milieu poreux fibreux ordonné :

$$D_{eff} = D_{i,j} \epsilon \left( \frac{\epsilon - \epsilon_p}{1 - \epsilon_p} \right)^\alpha \quad (17)$$

Pour un milieu possédant une forte anisotropie, telles que les couches de diffusion, Nam et Kaviany [42] suggèrent d'utiliser respectivement les paramètres  $\epsilon_p = 0,11$  et  $\alpha_{//} = 0,521$  ou  $\alpha_{\perp} = 0,785$  pour les coefficients de diffusion longitudinale et transverse. Kramer et al. [47] montrent que cette formulation est particulièrement bien adaptée aux GDL de pile à combustible.

### Remarque

Un modèle prenant en compte la diffusion moléculaire en milieu poreux et la diffusion de Knudsen a été développé par Mason et Malinauskas dès 1983 [33] : le Dusty Gas model. Ce modèle a été utilisé pour les piles à combustible par [34-36]. Le principe est de considérer la paroi comme une grosse molécule fixe avec laquelle le gaz peut également interagir. L'équation de Maxwell-Stefan se réécrit alors comme [32]:

$$-\nabla y_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{c D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i) + \frac{N_i}{D_{iK}^{eff}} \quad (18)$$

avec  $D_{iK}^{eff}$  le coefficient de diffusion de Knudsen effectif, qui peut être vu comme un

coefficient de diffusion binaire entre un gaz et la paroi. Il peut être déterminé à partir de la taille des pores par la relation suivante [33, 37] :

$$D_{iK}^{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} \frac{d_{pore}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (19)$$

### Résolution monodimensionnelle du transfert de matière

Dans le cas où le transfert est monodimensionnel, l'équation (13) devient :

$$\frac{d y_i}{d z} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{c D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (20)$$

L'anode est le lieu d'une diffusion binaire de la vapeur d'eau et de l'hydrogène, tandis qu'à la cathode se produit une diffusion de trois espèces : vapeur d'eau, oxygène, azote. Une solution analytique du problème de diffusion dans les GDL est présentée en Annexe 3.1. À titre d'exemple, la Figure 3.2 présente les évolutions des titres des espèces à l'anode et à la cathode dans une couche de diffusion pour  $i=1 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $HR_{H_2}=0,8$  et  $HR_{Air}=0,8$  dans les canaux. Les propriétés de l'échantillon sont celles du Toray 090.

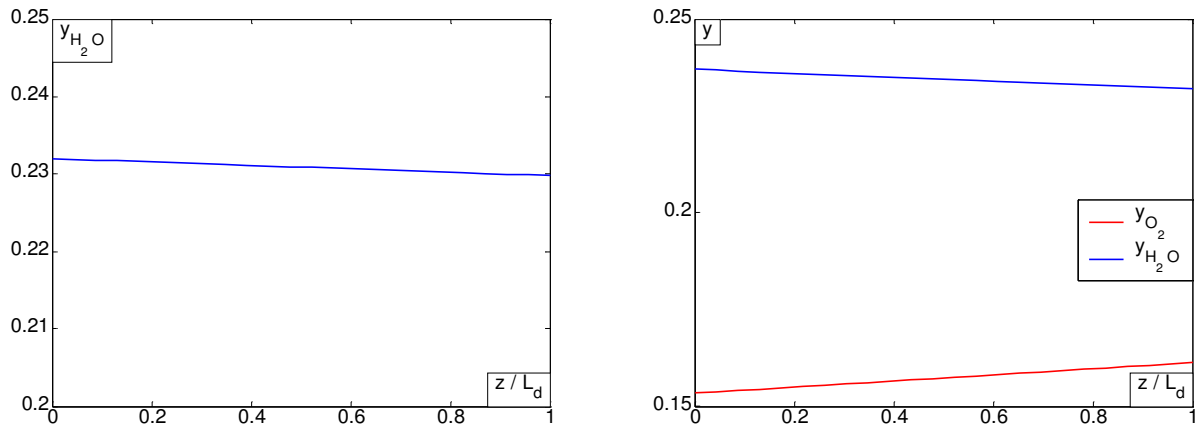


Figure 3.2 : Évolutions de  $y_{H_2O}$  à l'anode (a) et de  $y_{H_2O}$  et  $y_{O_2}$  à la cathode (b).

On constate que le titre molaire de l'eau, à l'anode ou à la cathode, varie peu entre le canal et l'électrode. Le titre molaire de l'oxygène est plus faible à l'électrode (en  $z=0$  sur la Figure 3.2.b) que dans le canal pour cet exemple. La Figure 3.2 montre surtout qu'en l'absence d'eau liquide, la diffusion des espèces gazeuse dans une GDL n'est pas un phénomène de transport limitant.

### 1.3. Phases non miscibles dans un milieu poreux

Le fonctionnement des piles à combustible peut conduire à l'apparition d'eau liquide dans les GDL. Cette eau ne pouvant être stockée durablement dans le cœur de pile, il est impératif de prendre en compte son écoulement à travers les couches de diffusion vers les canaux. Avant de modéliser les écoulements diphasiques dans les GDL en régime permanent, il convient d'abord de poser le problème statique où deux phases non miscibles sont présentes dans un milieu poreux.

## Tension interfaciale et mouillabilité

Deux fluides non miscibles sont séparés par une interface. Ils sont le siège de forces de pression et l'interface est le siège de forces de tension et de pression. On note  $\sigma_{lg}$  la tension interfaciale qui existe à la surface de séparation entre un liquide et un gaz. D'un point de vue mécanique, la tension interfaciale  $\sigma_{lg}$  est la tension pour laquelle la surface de contact entre les deux fluides est minimale à l'équilibre. Si l'interface entre deux fluides non miscibles est courbe en l'absence de forces autres que les forces de pression ou de tension, l'équilibre mécanique conduit à l'écriture de la loi de Laplace :

$$p_1 - p_2 = \frac{2 \sigma_{lg}}{r_m} \quad (21)$$

avec  $p_1$  et  $p_2$  la pression des fluides à l'interface et  $r_m$  le rayon de courbure moyen. Des interactions mécaniques existent également entre un fluide et un solide. L'équilibre mécanique de l'interface permet également de définir des tensions de surface entre le solide et le fluide :  $\sigma_{sl}$  pour un liquide et  $\sigma_{sg}$  pour un gaz. Le contact à trois phases, solide-liquide-gaz, est représenté sur la Figure 3.3. Au point triple et à l'équilibre mécanique, il vient :

$$\sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (22)$$

avec  $\theta$  l'angle de contact qui permet de caractériser la mouillabilité d'un milieu. Cette équation est souvent appelée loi du triangle de Neumann. Lorsque  $\theta < 0^\circ$ , le liquide mouille parfaitement le solide. Si  $0 < \theta < 90^\circ$ , le liquide mouille le solide, le gaz est alors le fluide non-mouillant. Par contre, si  $\theta > 90^\circ$ , le liquide ne mouille pas le solide et le liquide est le fluide non-mouillant.

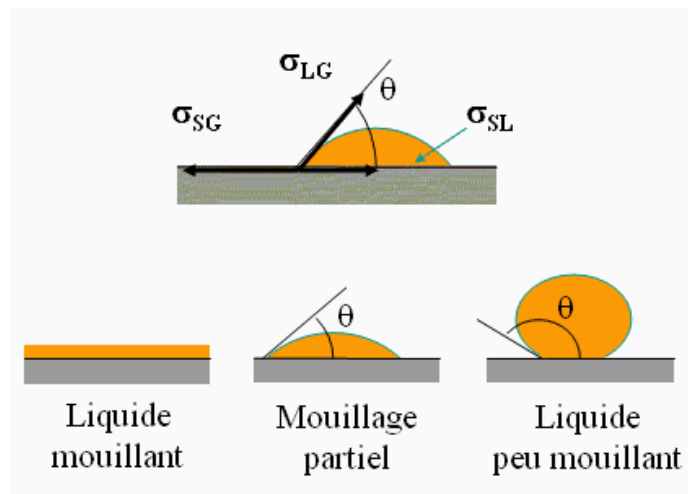


Figure 3.3 : Équilibre mécanique au point triple et notion de mouillabilité.

La détermination de la mouillabilité se fait généralement par dépôt d'une goutte sur les GDL et la mesure de l'angle de contact au niveau du point de contact. Lorsque les angles de contact ne sont pas trop grands, cette méthode fournit de bons résultats. L'angle de contact dépend des fluides présents et de la nature des matériaux. Le Tableau 3.3 présente des valeurs d'angle de contact pour différentes GDL.

	<i>SGL</i>	<i>Toray</i>	<i>E-tek</i>	<i>ELAT</i>	<i>Ballard</i>
Angle de contact [°]	148 [3]	146 [3]	147 [3]	143 [48]	-

Tableau 3.3 : Angle de contact de plusieurs GDL.

Ces valeurs de  $\theta$  sont hétérogènes. Pour une GDL non traitée, l'angle de contact est généralement supérieur à  $90^\circ$ . Or, les couches de diffusion sont généralement traitées avec du PTFE, agent hydrophobe qui diminue la mouillabilité de la phase liquide [1]. Benziger et al. [9] montrent que l'angle de contact passe de  $135^\circ$  à  $164^\circ$  pour du Toray lorsque la charge en PTFE passe de 0% à 23%. L'hétérogénéité des résultats peut être causée par une distribution non uniforme du PTFE sur la GDL. Dans la mesure du possible, il est important de déterminer les angles de contact à plusieurs endroits sur chaque GDL en vue d'obtenir une valeur représentative de  $\theta$ . Il convient de noter que les valeurs de  $\theta$  ont été obtenues pour une goutte d'eau placée dans l'air. En revanche, aucune information n'est disponible concernant la mouillabilité de l'eau au contact des GDL dans un environnement d'hydrogène.

Récemment, Lim et Wang [6] ont montré que la mouillabilité d'un milieu diminue avec la température. Des GDL hydrophobes pour des températures élevées ( $60 - 80^\circ\text{C}$ ) deviennent hydrophiles pour des températures inférieures à environ  $40^\circ\text{C}$ . Une étude menée par Sinha et Wang [49] suggère de prendre en compte la non-uniformité de la mouillabilité des GDL : on parle alors de mouillabilité mixte. Malgré tout, les GDL sont considérées ici comme hydrophobes en moyenne.

### Saturation et pression capillaire

Si on considère l'équilibre mécanique entre deux fluides non miscibles dans un tube capillaire, le rayon de courbure  $r_m$  de l'interface entre les fluides est fonction du rayon du tube capillaire  $r_c$  et de l'angle de contact  $\theta$ . Cette dépendance s'exprime par la loi d'Young :

$$r_c = \frac{r_m}{\cos \theta} \quad (23)$$

Dans le tube capillaire, on définit la pression capillaire comme la différence de pression entre les deux phases fluides immiscibles lorsqu'elles sont en équilibre. Si les fluides mouillant (*wetting*) et non-mouillant (*non-wetting*) sont identifiés, alors la pression capillaire est donnée par :

$$p_c = p_{nw} - p_w \quad (24)$$

À partir des lois de Laplace (22) et d'Young (23), la pression capillaire est donnée par l'équation de Young-Laplace :

$$p_c = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r_c} \quad (25)$$

Un milieu poreux peut être vu comme un assemblage de tubes capillaires et une pression capillaire peut être définie. Généralement, la pression capillaire d'un milieu poreux est liée à la saturation en fluide mouillant de ce milieu :  $p_c = f(s_w)$  où la saturation est définie de la manière suivante :

$$s_w = \frac{\text{Volume occupé par la phase mouillante}}{\text{Volume total de pores dans l'échantillon}} \quad (26)$$

La courbe donnant  $p_c = f(s_w)$ , dont une représentation est donnée sur la Figure 3.4, est appelée courbe de saturation. La pression capillaire d'un milieu poreux est mesurée en appliquant une pression au fluide non-mouillant pour qu'il déplace le fluide mouillant qui sature l'échantillon : on parle de **drainage**. Lors du drainage, la saturation du fluide mouillant diminue jusqu'à une valeur constante : la saturation irréductible  $s_{wi}$ . Si la pression capillaire est diminuée, le fluide mouillant

pénètre à nouveau dans le milieu et déplace le fluide non-mouillant : on parle **d'imbibition**. Lorsque la pression capillaire devient nulle, il reste parfois une saturation résiduelle  $s_{nwr}$  en fluide non mouillant. Si les courbes de saturation de drainage et d'imbibition ne se superposent pas rigoureusement : on parle d'hystérésis. Néanmoins, dans un souci de simplification, il est supposé ici que drainage et imbibition suivent la même variation en fonction de la saturation.

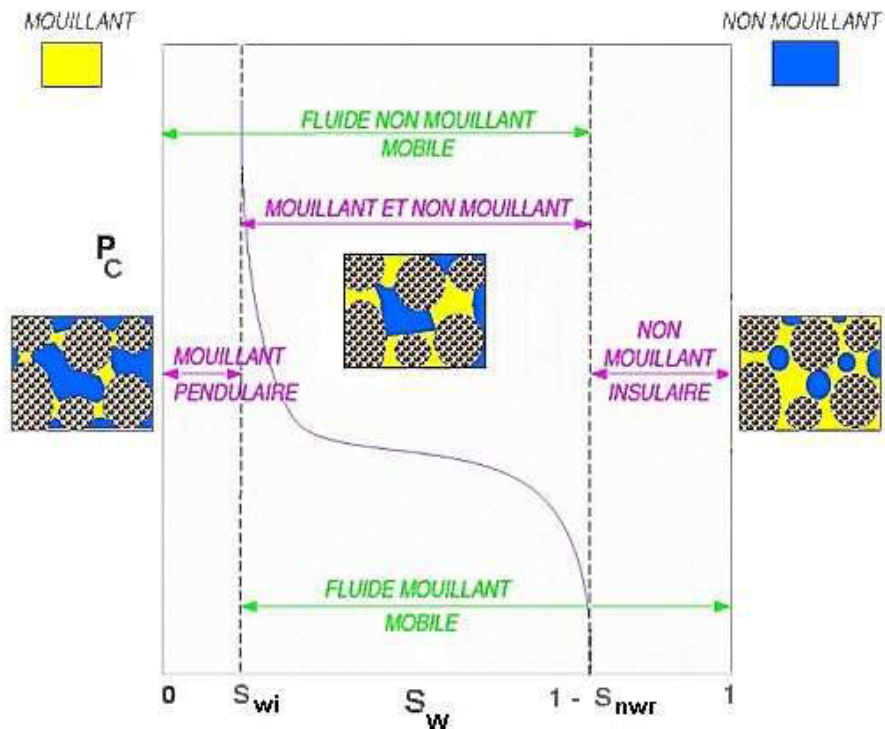


Figure 3.4 : Courbe de saturation  $p_c = f(s_w)$ .

Plusieurs méthodes ont été mises en oeuvre pour déterminer expérimentalement la courbe de saturation d'une GDL. Une première méthode est celle dite de la plaque poreuse : un fluide est déplacé par un autre fluide à travers une plaque poreuse par l'application d'une pression égale à la pression capillaire. Cette méthode est fiable, mais nécessite des temps de mesure assez longs. Koido et al. [50] et Nguyen et al. [51] l'ont utilisé sur des GDL : Nguyen et al. obtiennent des courbes pour le drainage et l'imbibition alors que Koido et al. n'ont des résultats que pour l'imbibition. Récemment, Fairweather et al. [52] ont utilisé également cette méthode et ont développé une nouvelle approche basée sur la microfluidique pour déterminer les courbes de pression capillaire. Les résultats de [50-52] sont dans l'ensemble similaires à ceux présentés sur la Figure 3.4.

Une seconde méthode classique est celle de l'injection de mercure. Le mercure est injecté dans l'échantillon en augmentant progressivement sa pression. Également fiable, cette méthode ne permet néanmoins pas de déterminer la saturation irréductible et les échantillons ne sont malheureusement plus utilisables. Acosta et al. [48] utilisent cette méthode sur une GDL en distinguant le drainage et l'imbibition.

Pour les GDL des piles à combustible, de nombreuses données expérimentales de  $p_c = f(s_w)$  ont été obtenues par Gostick et al. [11] par une méthode dite « de la porosimétrie standard ». L'échantillon à analyser est placé entre deux matériaux poreux pour lesquels les propriétés capillaires sont connues. La saturation est mesurée pour chaque pression capillaire appliquée. Toutefois, cette méthode ne permet pas de mesurer les saturations résiduelles. Malgré cela, cette méthode a été utilisée avec succès pour de nombreuses couches de diffusion.

D'une manière générale, les données expérimentales peuvent être corrélées dans le but de fournir des modèles capillaires. Ces modèles ne sont que des équations permettant de représenter simplement le comportement capillaire du milieu poreux. La première corrélation peut être attribuée à Leverett [53] en 1941. À partir de données expérimentales, il établit cette relation :

$$\frac{p_c \sqrt{K/\epsilon}}{\sigma_{lg} \cos \theta} = J(S_w) \quad (27)$$

avec  $J(S_w)$  la fonction de Leverett et  $S_w = \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}}$  la saturation effective. Cette formulation adimensionnelle est très populaire et largement appliquée en science de la terre. À titre d'exemple, la fonction  $J(S_w)$  a été estimée par Udell [54] dans le cas d'imbibition dans les sables :

$$J(S_w) = 1,417 S_w - 2,12 S_w^2 + 1,263 S_w^3 \quad (28)$$

Des fonctions de Leverett  $J(S_w)$  sont disponibles dans la littérature [55, 56] pour d'autres milieux poreux. Le terme  $\sqrt{K/\epsilon}$  est un facteur d'échelle qui ne tient pas compte des hétérogénéités des tailles de pore d'un milieu poreux.

Le modèle de Brooks et Corey [57] représente la pression capillaire lorsque celle-ci dépasse une pression de déplacement  $p_d$  :

$$p_c = \frac{p_d}{\sqrt[n]{S_w}} \quad \text{tant que} \quad p_c \geq p_d \quad (29)$$

$$S_w = 1 \quad \text{si} \quad p_c \leq p_d \quad (30)$$

avec  $\lambda$  l'indice de distribution de la taille des pores. Ces deux paramètres  $p_d$  et  $\lambda$  se déterminent à partir de la courbe de pression capillaire expérimentale. L'expérience montre que  $0,2 < \lambda < 3$ . Van Genuchten [58] a également proposé une expression basée sur la connaissance de trois paramètres empiriques  $p_0$ ,  $m$  et  $n$  :

$$p_c = p_0 \left( S_w^{-1/m} - 1 \right)^{1/n} \quad (31)$$

$$\text{et} \quad m = 1 - \frac{1}{n} \quad (32)$$

De manière non exhaustive, on peut également mentionner l'existence des modèles de Scheidegger (1974), de Pavone (1989) ou de Brutsaert (1967). Toutefois, les modèles de Leverett-Udell (LU), de Brooks et Corey (BC) et de Van Genuchten (VG) sont les plus couramment utilisés pour les GDL. Gostick et al. [11] ont corrélé leurs propres résultats expérimentaux avec les modèles de BC et de VG pour différentes GDL. Les paramètres empiriques estimés sont présentés dans le Tableau 3.4.

<b>GDL</b>	<b>Brooks-Corey</b>		<b>Van Genuchten</b>		
	$p_d$ (bar)	$\lambda$	$p_0$ (bar)	$m$	$n$
SGL 10BA	0,0562	1,29	0,0802	0,6489	2,848
Toray 090	0,102	1,59	0,1502	0,7262	3,652

Tableau 3.4 : Paramètres des modèles capillaires pour les couches de diffusion [11].

Certains auteurs du domaine des piles à combustible ont établi leur propre modèle empirique ou numérique. Acosta et al. [48] proposent deux modèles de courbe capillaire, une pour l'imbibition, une pour le drainage dans le cas d'une couche de diffusion de type ELAT :

$$p_c = A_1 \exp(B_1 S_w + C_1) + D_1 (1 - S_w) \quad (\text{imbibition}) \quad (33)$$

$$p_c = A_2 \exp(B_2 S_w + C_2) + D_2 (1 - S_w) + \frac{E_2}{S_w} \quad (\text{drainage}) \quad (34)$$

où les coefficients  $A_i, B_i, C_i, D_i, E_i$  sont déterminés par ajustement du modèle sur des valeurs expérimentales. Afin de corréler leurs performances électriques d'une cellule, Natarajan et Van Nguyen [40] ont proposé :

$$p_c = \rho_w g \left( \left[ e^{[-A(S-C)]} - e^{[A(S-C)]} \right] + B \right) D \quad (35)$$

avec  $A=3,7$  ,  $B=21$  ,  $C=0,494$  et  $D=0,0173 \text{ cm}$  .

Contestant l'utilisation « abusive » du modèle LU, Kumbur et al. [59] utilisent les résultats de Gostick et al. [11] pour établir le modèle suivant :

$$p_c = -4854,1 (1 - S_w)^2 + 12958 (1 - S_w) \quad \text{pour } 0 < S_w < 0,8 \quad (36)$$

Toutefois, les auteurs mettent en garde contre un usage généralisé de (36) pour tout type de GDL.

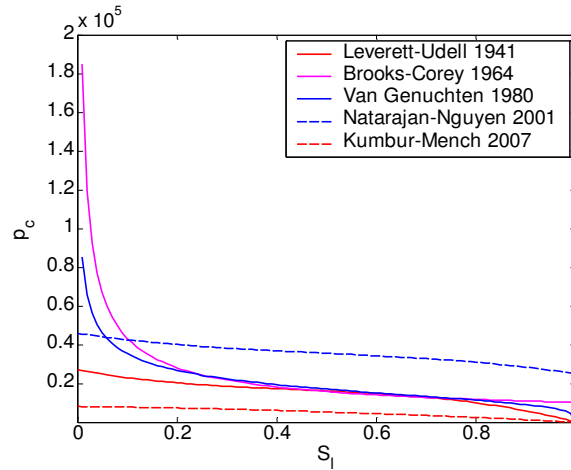


Figure 3.5 : Pression capillaire  $p_c$  en fonction de la saturation en fluide mouillant  $S_w = S_l$   
Comparaison des modèles [53-54], [57], [58], [40] et [59].

L'ensemble des modèles s'expriment en fonction de la saturation effective  $S_w = \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}}$ , qui varie entre 0 et 1. Si la saturation en fluide mouillant irréductible est nulle, on obtient  $S_w = S_l$ . Une comparaison des différentes relations donnant les variations de la pression capillaire  $p_c$  en fonction de la saturation effective en liquide  $S_w = S_l$  est donnée sur la Figure 3.5. Il existe une assez grande disparité entre les résultats. Les deux modèles fournis par la littérature des PEMFC semblent encadrer les relations « historiques ». Compte tenu de la diversité des résultats, l'utilisation collective et massive de la loi de Leverett-Udell ne constitue pas une hérésie en soi. Dans ce travail, nous utiliserons également la loi de Brooks-Corey du fait de sa manipulation facile.

Jusqu'à présent, la formulation des modèles est valable pour des milieux continus et supposés homogènes. Récemment, de nombreuses études prennent en compte l'hétérogénéité en taille de pore et en mouillabilité des GDL [50, 60-65]. En considérant les GDL comme un réseau de pores, il est possible, à l'aide de méthodes numériques, de prédire la pénétration des fluides dans la GDL et d'en déduire des fonctions pour la pression capillaire. Ces études doivent pouvoir fournir des résultats pertinents en vue de les utiliser dans les modèles classiques de transport diphasique, dont une description est donnée dans le prochain paragraphe.



## 1.4. Modélisation du transport diphasique dans les GDL

Les concepts de capillarité et de saturation ont été étudiés pour un milieu dans lequel deux phases immiscibles et immobiles sont présentes. Dans cette partie, on s'intéresse plus spécialement aux écoulements stationnaires de deux fluides immiscibles. Deux conceptions majeures se distinguent pour caractériser les écoulements diphasiques. Un premier concept suppose que l'écoulement du fluide mouillant se fait au contact de la paroi solide et que le fluide non-mouillant s'écoule au centre du pore : c'est le régime d'écoulement « funiculaire » proposé par Scheidegger [65]. Cette vision est particulièrement bien adaptée à un milieu poreux homogène possédant des capillaires de taille constante. À partir d'observations visuelles, Craig [66] propose un concept d'écoulement en canaux. Le fluide mouillant (respectivement le fluide non-mouillant) s'écoule dans les petits pores (respectivement dans les grands pores).

Dans une GDL, Lister et al. [67] admettent que l'écoulement de l'eau liquide se fait selon le concept d'écoulement en canaux (Figure 3.6.a). Cette vision est très différente de celle proposée par Nam et Kaviani [42] et Pasaogullari et Wang [68]. Pour ces auteurs, des microgouttes se forment près de la couche catalytique. Ces gouttes s'agglomèrent, deviennent plus grosses et remplissent des pores. Dès qu'un seuil de saturation est atteint, l'eau s'écoule vers les canaux à travers les grands pores (l'eau est le fluide non-mouillant) (Figure 3.6.b).

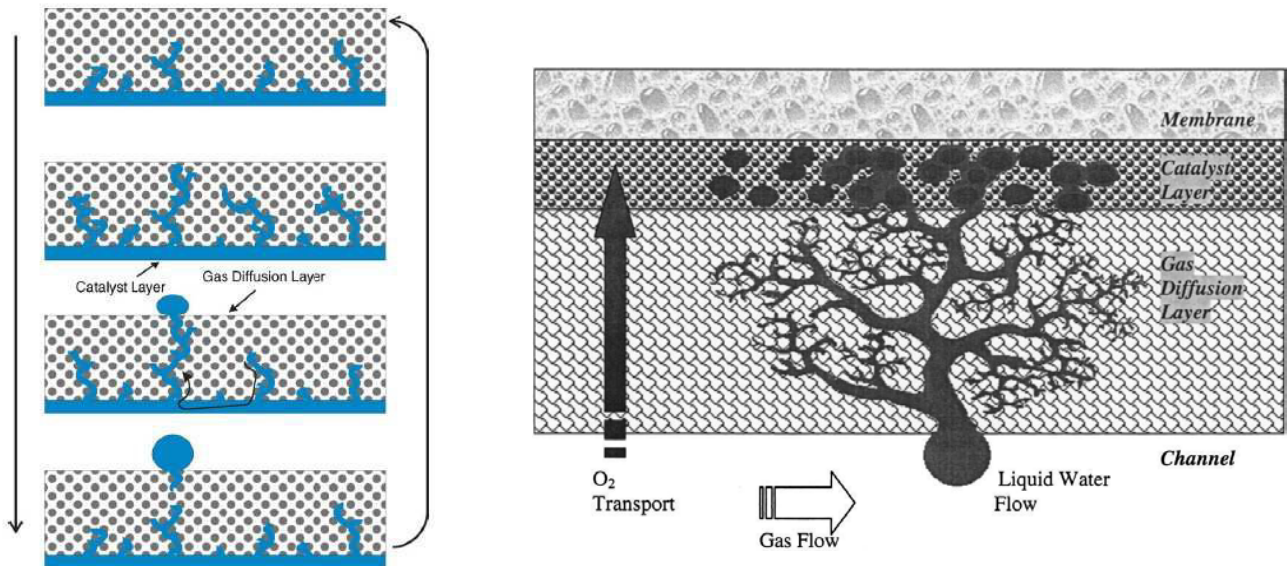


Figure 3.6 : Concepts d'écoulement de l'eau liquide dans les GDL [67, 68].

### 1.4.1. Généralisation de la loi de Darcy et perméabilité relative

Dans le concept d'écoulement en canaux, les deux fluides s'écoulent pratiquement de manière indépendante l'un de l'autre. La vitesse moyenne est donnée par la loi de Darcy :

$$u_l = - \frac{K_{El}}{\mu_l} \nabla p_l \quad (37)$$

$$u_g = - \frac{K_{Eg}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (38)$$

Les perméabilités effectives  $K_{El}$  et  $K_{Eg}$  traduisent la capacité d'un milieu à transmettre un fluide en même temps qu'un autre. Les perméabilités relatives  $k_{rl}$  et  $k_{rg}$  sont égales au rapport entre la perméabilité effective et la perméabilité absolue :

$$k_{rl} = \frac{K_{El}}{K} \quad \text{et} \quad k_{rg} = \frac{K_{Eg}}{K} \quad (39)$$

La perméabilité relative dépend de la structure poreuse du milieu, de la saturation, de la mouillabilité du fluide et, éventuellement, de l'historique du milieu [69]. Par souci de simplification, il est supposé ici que  $k_r$  ne dépend que de la saturation. Des évolutions des perméabilités relatives en fonction de la saturation en liquide sont présentées sur la Figure 3.7 pour du Toray [12]. On observe généralement que les perméabilités relatives  $k_{rl}$  et  $k_{rg}$  ont leur propre évolution.

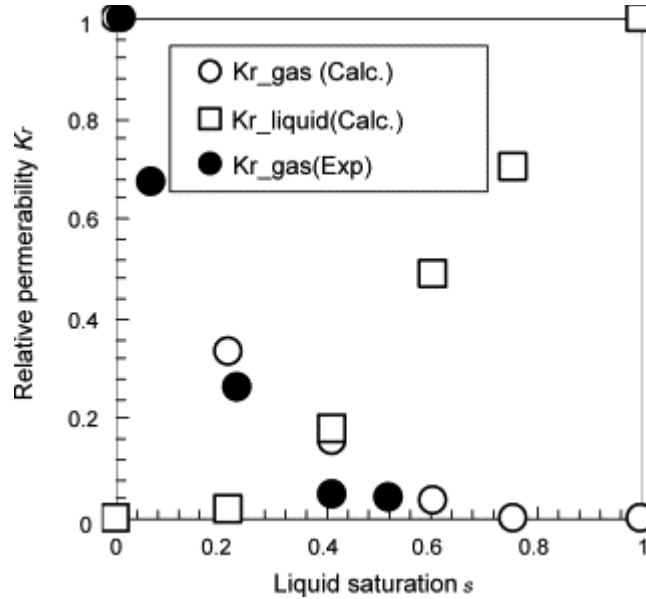


Figure 3.7 : Variations des perméabilités relatives  $k_{rl}$  et  $k_{rg}$  du Toray en fonction de la saturation en fluide mouillant (ici  $S_w = S_l$ ) [12].

Expérimentalement, deux méthodes permettent de déterminer les perméabilités relatives : la méthode avec débit constant et la méthode avec déplacement. Dans le premier cas, les fluides immiscibles sont injectés simultanément. Les gradients de pression sont mesurés et la loi de Darcy permet de calculer les perméabilités effectives pour chacun des fluides. Cette méthode a été utilisée récemment par Koido et al. [12] pour du Toray (cf. Figure 3.7). Pour la méthode avec déplacement, un fluide est injecté dans le milieu et engendre le déplacement de l'autre. On obtient ainsi le rapport des perméabilités.

D'un point de vue théorique, il est possible d'établir des modèles de perméabilité relative pour les fluides mouillant et non-mouillant. Généralement, ces modèles ne tiennent pas compte de l'hystérésis et ne dépendent que de la saturation. Il est possible de distinguer deux classes de modèles : les modèles statistiques et les modèles empiriques.

- ♦ Les modèles statistiques sont construits à partir de modèles d'écoulement dans des capillaires et de la distribution de la taille des pores (i.e. relation pression capillaire – saturation). Ils fournissent une relation entre les perméabilités relatives et la pression capillaire. Parmi les modèles statistiques, on peut citer celui de Burdine [70] et celui de Mualem [71] :

	<b>Modèle de Burdine</b>	<b>Modèle de Mualem</b>
Fluide mouillant	$k_{rw} = S_w^2 \left( \frac{\int_0^S \frac{dS}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS}{p_c^2}} \right)$	$k_{rw} = S_w^\eta \left( \frac{\int_0^S \frac{dS}{p_c}}{\int_0^1 \frac{dS}{p_c}} \right)^2$
Fluide non-mouillant	$k_{rmw} = (1 - S_w)^2 \left( \frac{\int_S^1 \frac{dS}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS}{p_c^2}} \right)$	$k_{rmw} = (1 - S_w)^\eta \left( \frac{\int_S^1 \frac{dS}{p_c}}{\int_0^1 \frac{dS}{p_c}} \right)^2$

Ces deux modèles nécessitent de connaître la fonction donnant la pression capillaire dans le milieu. Lors de son étude, Acosta et al. [48] intègrent leur modèle de pression capillaire dans le modèle de perméabilité relative de Burdine. Lorsque le modèle de capillarité de Brooks et Corey est intégré dans le modèle de Burdine, on obtient les expressions suivantes :

$$k_{rw} = (S_w)^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \quad (40)$$

$$k_{rmw} = (1 - S_w)^2 \left[ 1 - S_w^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right] \quad (41)$$

Dans le modèle de Mualem, si  $\eta=0,5$ , l'intégration du modèle de Van Genuchten fournit les relations suivantes :

$$k_{rw} = \sqrt{S_w} \left( 1 - (1 - S_w^{1/m})^m \right)^2 \quad (42)$$

$$k_{rmw} = \sqrt{1 - S_w} (1 - S_w^{1/m})^{2m} \quad (43)$$

- ◆ Parmi les modèles empiriques, Corey [72] propose les formulations suivantes :

$$k_{rw} = S_w^4 \quad (44)$$

$$k_{rmw} = (1 - S_w)^2 (1 - S_w^2) \quad (45)$$

Plus généralement, ces formulations peuvent se réécrire :

$$k_{rw} = S_w^{(3+i)} \quad (46)$$

$$k_{rmw} = (1 - S_w)^2 (1 - S_w^{(1+i)}) \quad (47)$$

avec  $i$  un indice dépendant de la distribution de la taille des pores. Si elle est uniforme,  $i=0$ .

Les modèles de pression capillaire de Leverett-Udell et de perméabilité relative de Corey en  $S^3$  ont eu un franc succès [42, 43, 68, 73-76] compte tenu de leur utilisation simple et générale. Dans ce travail, ces lois sont aussi utilisées à titre d'exemple. Mais la loi de pression capillaire de Brooks et Corey et les perméabilités relatives (40) et (41) correspondantes sont également utilisées.

## 1.4.2. Modèles d'écoulement diphasique

Dans la littérature des PEMFC, les écoulements diphasiques de matière sont modélisés soit à l'aide de la théorie des mélanges multiphasiques (modèle M<sup>2</sup> – Multiphase Mixture Model [77]), soit via la théorie de Darcy généralisée (modèle MFM – Multiphase Flow Model). Le modèle M<sup>2</sup> a été beaucoup utilisé dans des travaux de simulation numérique [41, 73, 78-80]. Dans le cas simple d'une GDL isotherme dans laquelle les transferts sont monodimensionnels, la résolution du problème conduit à une équation différentielle non linéaire du premier ordre [80].

Le modèle MFM est développé ci-dessous et consiste à écrire les équations de la mécanique des fluides pour chacune des phases. Dans le cas d'un écoulement en régime permanent et d'un milieu non déformable, les équations gouvernant le transport des espèces s'écrivent :

- ♦ Conservation de la masse :

$$\nabla \cdot (\rho_v u_v) = \bar{m}_v \quad (48)$$

$$\nabla \cdot (\rho_l u_l) = -\bar{m}_v \quad (49)$$

avec  $\bar{m}_v$  le taux de transfert de masse d'une phase vers l'autre.

- ♦ Conservation du moment :

$$u_l = - \frac{K k_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l \quad (50)$$

$$u_g = - \frac{K k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (51)$$

Une variante du modèle MFM consiste à supposer la pression de la phase gazeuse constante sur toute la GDL : c'est le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory). Les équations (48) et (49) deviennent alors :

$$u_l = - \frac{K k_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l \quad (52)$$

$$u_g = 0 \quad (53)$$

La vitesse convective de la phase gazeuse est nulle. En revanche, chacune des espèces est transportée par diffusion.

- ♦ Conservation des espèces :

Dans le cas d'écoulements diphasiques, le titre de l'eau dans la phase vapeur est constant, égal au titre de saturation du fait de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et vapeur. Si la phase gazeuse est composée de deux espèces (vapeur d'eau et hydrogène/oxygène), les titres des espèces sont alors fixés. Par contre, si trois espèces composent la phase gazeuse, alors il est nécessaire de poser le problème de la conservation des espèces. Généralement, ce problème se résout soit par les lois de Fick, soit par les équations de Maxwell-Stefan.

La résolution complète du modèle MFM peut être compliquée, mais elle se simplifie en supposant que la pression de la phase gazeuse est constante : cela constitue le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory). Le modèle UFT a été utilisé pour modéliser les écoulements diphasiques dans les GDL [42, 43, 81-83].

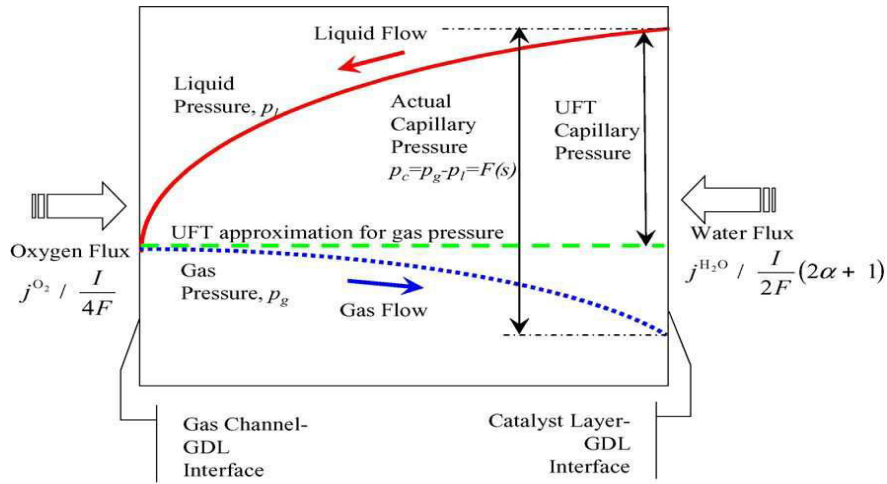


Figure 3.8 : Évolution des pressions de l'eau liquide et de la vapeur pour le modèle UFT et la théorie des mélanges multiphasiques M<sup>2</sup> [80].

La Figure 3.8 présente les évolutions qualitatives des pressions de liquide et de gaz dans une GDL et compare les modèle UFT au modèle des mélanges multiphasiques. Lors d'une étude basée sur le modèle M<sup>2</sup>, Pasaogullari et Wang [80] montrent que la chute de pression des gaz à travers la GDL est faible :  $\Delta p < 1 \text{ mbar}$ . L'hypothèse principale du modèle UFT peut donc être considérée comme raisonnable.

### 1.4.3. Développement du modèle UFT

Dans cette partie, on se propose d'appliquer le modèle UFT à des écoulements composés d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. On suppose que les gaz ne peuvent pas se trouver sous forme dissoute dans la phase liquide et que la structure du milieu poreux est indéformable. Le transfert de matière est étudié dans la direction transverse des GDL en régime stationnaire.

#### Résolution de l'écoulement de la phase liquide

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe 1.1.4., des différences de température peuvent exister aux bornes de la GDL. Ces différences interviennent dans l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et vapeur de l'eau. En conséquence, le terme  $\bar{m}_v$  est non nul. Des développements théoriques sur la condensation/évaporation permettent d'évaluer  $\bar{m}_v$  en fonction de la température et des pressions partielles de l'eau. Des évolutions de  $\bar{m}_v$  dans l'épaisseur de la GDL sont présentées par Nam et Kaviany [42].

Ici, le milieu est supposé isotherme. Cette hypothèse ne suffit pas à garantir pas que le taux de transfert de masse d'une phase vers l'autre  $\bar{m}_v$  soit nul. Si on fait en plus l'hypothèse que l'on est à l'équilibre thermodynamique, l'hypothèse de deux écoulements séparés sans transfert de matière entre les phases est valable et  $\bar{m}_v = 0$ . En conséquence, les équations de conservation de la masse imposent que les vitesses du liquide et du gaz soient constantes :  $u_l = cste$  et  $u_g = cste$ .

En écrivant l'équation de conservation de la quantité de mouvement du liquide, il vient :

$$u_l = - \frac{K k_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l \quad (54)$$

La pression capillaire a été définie par la relation (24). Les GDL étant des milieux en moyenne hydrophobes, la phase mouillante est le gaz, tandis que l'eau liquide est la phase non-mouillante. La pression capillaire s'écrit alors  $p_c = p_l - p_g$ . En supposant la pression de la phase gazeuse constante, la loi de Darcy (54) appliquée au liquide dans la direction Oz devient :

$$u_l = - \frac{K k_{rl}}{\mu_l} \frac{d p_c}{dz} \quad (55)$$

Dans le cas d'une GDL, la vitesse de l'eau liquide  $u_l$  est supposée connue et constante et on cherche à déterminer le profil de saturation en liquide  $S_l$ . Pour résoudre ce problème, il faut définir un modèle de pression capillaire  $p_c$  et de perméabilité relative  $k_{rl}$ . Trois cas sont étudiés : deux pour des GDL hydrophobes et un pour des GDL hydrophiles.

♦ GDL hydrophobes : Modèle de Brooks et Corey et modèle de perméabilité de Burdine

La pression capillaire  $p_c$  de Brooks et Corey est donnée par la loi (29) et sa dérivée par :

$$\frac{d p_c}{dz} = \frac{d p_c}{d S_w} \frac{d S_w}{dz} = p_d \left( - \frac{1}{\lambda} \right) S_w^{-\left( \frac{1+\lambda}{\lambda} \right)} \frac{d S_w}{dz} \quad (56)$$

Comme les GDL sont hydrophobes, le liquide est le fluide non-mouillant et sa saturation  $S_l$  est égale à :

$$S_l = 1 - S_w \quad (57)$$

Le modèle de Burdine (41) est utilisé pour la perméabilité relative. L'équation (55) devient :

$$u_l = - \frac{K}{\mu_l} (1 - S_w)^2 \left[ 1 - S_w^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right] p_d \left( - \frac{1}{\lambda} \right) S_w^{-\left( \frac{1+\lambda}{\lambda} \right)} \frac{d S_w}{dz} \quad (58)$$

L'équation différentielle (58) est intégrée entre la position  $z = z_0$  où la saturation est connue (i.e.  $S_w = S_w^0$ ) et un point courant de la couche de diffusion. Le profil de saturation en gaz  $S_w$  dans la GDL est donné par :

$$f(S_w) = f(S_w^0) - \frac{u_l(z - z_0)\mu_l}{K p_d} \quad (59)$$

avec  $f(S_w) = S_w^{-\left( \frac{1}{\lambda} \right)} \left[ 1 + \frac{2}{\lambda-1} S_w - \frac{1}{2\lambda-1} S_w^2 + S_w^{\left( \frac{2+\lambda}{\lambda} \right)} \left( \frac{1}{\lambda+1} - \frac{2}{2\lambda+1} S_w + \frac{1}{3\lambda+1} S_w^2 \right) \right]$

♦ GDL hydrophobes : Modèle de Leverett-Udell et modèle de perméabilité de Corey

Si le problème est résolu avec les modèles classiques de Leverett-Udell (27-48) pour la pression capillaire et de Corey (47) pour la perméabilité relative, le profil de saturation en liquide dans la GDL est donné par :

$$g(S_l) = g(S_l^0) + \frac{u_l(z-z_0)\mu_l}{\sigma \cos \theta (\epsilon K)^{1/2}} \quad (60)$$

avec  $g(S_l) = 0,2415 S_l^4 - 0,6676 S_l^5 + 0,6135 S_l^6$ .

♦ GDL hydrophiles : Modèle de Brooks et Corey et modèle de perméabilité de Burdine

Quel que soit le modèle utilisé pour le transport de l'eau liquide dans les couches de diffusion hydrophobes, il n'est pas possible d'obtenir une formulation explicite pour l'évolution spatiale de la saturation en liquide. Par contre, si les GDL sont supposées hydrophiles, la pression capillaire est égale à  $p_c = p_g - p_l$ . Le liquide devient le fluide mouillant et la perméabilité relative est donnée par la relation (40). Le profil de saturation dans les GDL est alors donné explicitement à l'aide du modèle de Brooks et Corey et Burdine par :

$$S_l(z) = S_l^0(z_0) + \left( \frac{u_l \mu_l (1 + 3 \lambda)}{K p_d} (z - z_0) \right)^{\left( \frac{\lambda}{1 + 3 \lambda} \right)} \quad (61)$$

Chacun des modèles nécessite de se fixer une condition limite. Généralement, elle est fixée à l'interface entre la GDL et le canal d'alimentation, c'est à dire en  $z_0 = 0$ . Deux cas peuvent être envisagés :

- ♦ les écoulements de l'eau liquide dans les canaux se font par intermittence et ne peuvent être définis de manière continue [84]. En moyenne, la saturation  $S_0$  dans le canal est supposée nulle :  $S_l^0 = 0$ . Cette hypothèse a également été posée par [75, 80, 85].
- ♦ certaines études montrent que des gouttes d'eau croissent en sortie de GDL [86-89]. Dès qu'elles ont atteint une taille critique, elles sont arrachées par l'écoulement de gaz dans le canal. En conséquence, de l'eau est toujours présente en sortie de GDL et il est possible de définir une saturation non nulle  $S_l^0$ .

Pour les prochains calculs et exemples de ce chapitre, on pose  $S_l^0 = 0$  dans le canal.

**Profils de saturation dans une GDL et évolutions de  $S_l^{elec}$  à l'électrode**

La Figure 3.9.a présente les profils de saturation dans la GDL pour les trois cas résolus précédemment. La porosité, la perméabilité et la fonction capillaire ont été choisies pour du Toray 090 [3, 11] :  $K = 8,3 \cdot 10^{-12} m^2$ ,  $\epsilon = 0,78$ ,  $\lambda = 2,3$ ,  $p_d = 1,05 \cdot 10^4 Pa$ ,  $\theta = 135^\circ$ . L'influence de la perméabilité absolue sur les profils de saturation est étudiée sur la Figure 3.9.b pour le modèle de Brooks et Corey pour une GDL supposée hydrophile.

Pour tracer les Figures 3.9, il est nécessaire de se fixer une vitesse pour l'eau liquide. Ici, on suppose que toute l'eau produite à la cathode s'écoule sous forme liquide dans les GDL :

$$u_l = \frac{i}{2F} \frac{M_w}{\rho_w} \quad (62)$$

Pour une densité de courant  $i = 1 A.cm^{-2}$ , la vitesse du liquide est égale à  $u_l \approx 10^{-6} m.s^{-1}$ .

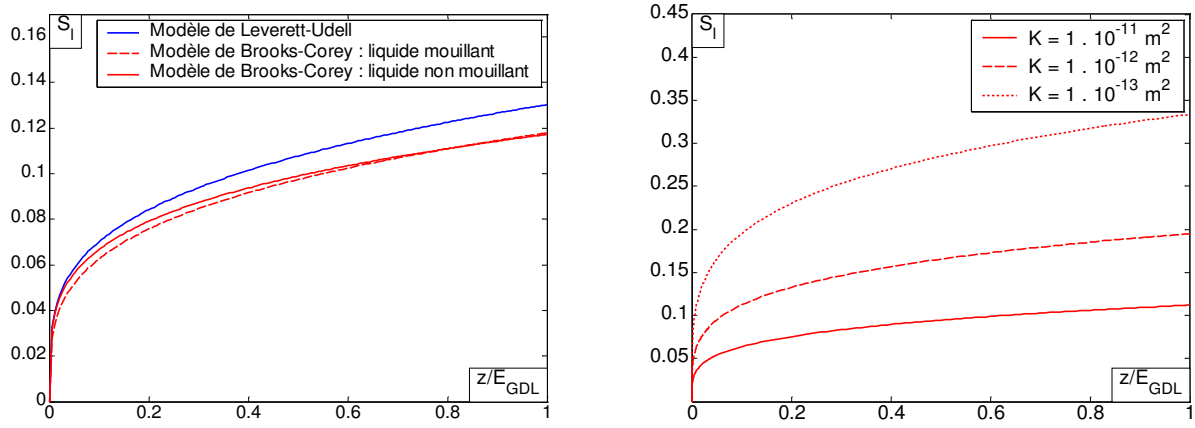


Figure 3.9 : Profils de saturation en liquide  $S_l$  dans une GDL – étude des modèles (a) et influence de la perméabilité absolue (b).

Sur la Figure 3.9.a, on constate que le modèle utilisé pour décrire l'écoulement diphasique influence peu le profil de saturation. Dans ce cas de fonctionnement, la saturation en liquide au niveau de l'électrode présente des valeurs proches de 0,12.

En revanche, le niveau de saturation en liquide à l'électrode dépend de la perméabilité comme il est possible de le constater sur la Figure 3.9.b. En effet, plus la perméabilité absolue du milieu est faible, plus la saturation est élevée au niveau de l'électrode.  $S_l^{elec}$  est multipliée par un facteur 3 lorsque la perméabilité absolue  $K$  diminue de 2 ordres de grandeur. C'est la conséquence d'une plus grande résistance au transfert de matière dans la GDL. Dans les différents modèles, la saturation dépend du rapport  $\frac{u_l}{K}$ . De fait, à perméabilité absolue constante, si la vitesse du liquide augmente, le niveau de saturation en liquide est également plus important dans la GDL.

La Figure 3.10 présente les évolutions de la saturation en liquide  $S_l^{elec}$  à l'électrode en fonction de la densité de courant  $i$  en supposant toujours que toute l'eau produite s'écoule sous forme liquide à la cathode. Comme prévu, plus le courant augmente, plus l'électrode est saturée par le liquide. Dans le cas considéré, la saturation à l'électrode n'excède pas 30% pour des densités de courant  $i > 10 \text{ A.cm}^{-2}$ .

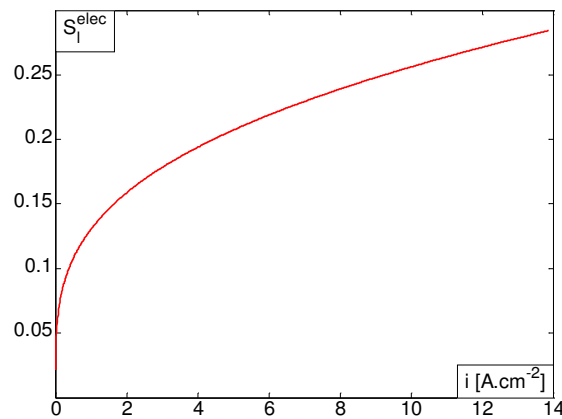


Figure 3.10 : Évolutions de la saturation en liquide  $S_l^{elec}$  à l'électrode en fonction de la densité de courant  $i$ .



Les Figures 3.9 et 3.10 sont tracées en supposant que toute l'eau produite s'écoule sous forme liquide vers le canal. En fonctionnement, seule une fraction s'écoule vers le canal, ce qui génère des saturations plus faibles à l'électrode. De même, ces profils ont été obtenus en supposant que la saturation en liquide dans le canal est nulle. En supposant une saturation non nulle dans le canal, les profils de saturation possèdent la même allure que ceux présentés sur les Figures 3.9; en revanche, la différence entre le canal et l'électrode est plus faible.

### Diffusion des espèces dans la phase gazeuse en présence d'eau liquide

La loi de Darcy permet de décrire l'écoulement de l'eau liquide. Pour les gaz, on fait l'hypothèse que  $p_g = cste$  et que le transport convectif des gaz peut être négligé. Dans ce cas, le transport en phase gazeuse se fait uniquement par diffusion.

À l'anode, la phase gazeuse est composée de vapeur d'eau et d'hydrogène. Compte tenu de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et gazeuse, le titre de la vapeur est égal au titre de saturation  $y_{sat}$  dans toute la GDL puisque  $p_g = cste$ . La loi de Dalton permet de fixer le titre molaire de l'hydrogène à  $y_{H_2} = 1 - y_{sat}$  sur toute la GDL. L'hydrogène s'écoule du canal vers l'électrode et son débit vaut  $N_{H_2}$ . Un flux convectif de vapeur d'eau accompagne l'hydrogène et il est donné par :

$$N_{H_2O}^{vap} = \frac{y_{sat}}{1 - y_{sat}} \cdot N_{H_2} \quad (63)$$

À la cathode, la phase gazeuse est composée de vapeur d'eau, d'oxygène et d'azote. Le titre de la vapeur est également fixé et égal au titre de saturation  $y_{sat}$  dans toute la GDL. En revanche, les titres molaires de l'oxygène et de l'azote peuvent varier. Ces variations sont déterminées en résolvant les équations de Maxwell-Stefan (11) qui s'écrivent dans ce cas :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{N_2} + y_{O_2} = 1 - y_{sat} \\ \frac{d y_{N_2}}{d z} = k_n \cdot y_{N_2} \\ 0 = \frac{y_{N_2} \cdot N_{H_2O}^{vap}}{c \cdot D_{O_2, w}^{eff}} + \frac{1}{c \cdot D_{O_2, w}^{eff}} \cdot (y_{sat} \cdot N_{O_2} - y_{O_2} \cdot N_{H_2O}^{vap}) \end{array} \right. \quad (64)$$

avec  $k_n = \frac{N_{H_2O}^{vap}}{c \cdot D_{N_2, w}^{eff}} + \frac{N_{O_2}}{c \cdot D_{O_2, N_2}^{eff}}$ . L'équation (64.c) donne le flux convectif de vapeur d'eau en fonction du débit d'oxygène  $N_{O_2}$  :

$$N_{H_2O}^{vap} = \frac{y_{sat}}{1 - y_{sat} + y_{N_2} \cdot \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right)} \cdot N_{O_2} \quad (65)$$

avec  $r_w = \frac{D_{N_2, w}^{eff}}{D_{O_2, w}^{eff}}$ .

### Remarque

D'après la relation (65), si le titre en azote varie dans la GDL, alors le flux d'eau vapeur évolue également. Toutefois, on remarque que les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote dans la vapeur d'eau sont très proches :  $r_w = \frac{D_{N_2, w}^{eff}}{D_{O_2, w}^{eff}} \simeq 1$ . Dans ce cas, on trouve que

$1 - y_{sat} \gg y_{N_2} \cdot \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right)$  et la relation (65) s'écrit :

$$N_{H_2O}^{vap} = \frac{y_{sat}}{1 - y_{sat}} \cdot N_{O_2} \quad (66)$$

Cette formulation du flux est utilisée dans la suite des calculs.

Pour obtenir les variations du titre en azote dans la GDL, il faut résoudre l'équation (64.b). À partir des travaux de Bernardi et Verbrugge [90], cette équation différentielle peut se réécrire sous la forme (cf. Annexe 3.1) :

$$d \left[ \ln \left( \left[ 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \cdot \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right]^A \cdot y_{N_2}^B \right) \right] = \frac{r_{N_2} \cdot N_{O_2}}{c \cdot D_{N_2, w}^{eff}} \cdot dz \quad (67)$$

avec  $r_{N_2} = \frac{D_{N_2, w}^{eff}}{D_{N_2, O_2}^{eff}}$ . Les valeurs de  $A$  et  $B$  proposées par Bernardi et Verbrugge ne sont pas correctes car elles ne respectent pas le problème. D'après les calculs accomplis dans l'Annexe 3.1, on trouve que :

$$A = \frac{y_{sat}}{r_{N_2} + y_{sat} \cdot (1 - r_{N_2})} \quad (68)$$

$$A + B = 1 \quad (69)$$

En intégrant l'équation (67) entre le canal où la condition limite est connue et un point courant, les variations du titre en azote et en oxygène sont données par :

$$f(y_{N_2}) - f(y_{N_2}^0) = -(E_{GDL} - z) \cdot \frac{(r_{N_2} + y_{sat} \cdot (1 - r_{N_2})) \cdot r_{N_2} \cdot N_{O_2}}{c D_{N_2, w}^{eff}} \quad (70)$$

$$y_{O_2} = 1 - y_{sat} - y_{N_2} \quad (71)$$

$$\text{avec } f(y_{N_2}) = \ln \left( \left[ 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \cdot \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right]^{y_{sat}} \cdot y_{N_2}^{r_{N_2} \cdot (1 - y_{sat})} \right), \quad r_{N_2} = \frac{D_{w-N_2}^{eff}}{D_{O_2-N_2}^{eff}}, \quad r_w = \frac{D_{w-N_2}^{eff}}{D_{w-O_2}^{eff}}.$$

La condition initiale est fournie par le titre en azote  $y_{N_2}^0$  dans le canal et le débit d'oxygène dépend de la densité de courant par :  $N_{O_2} = \frac{i}{4 F}$ .

### Remarque sur le coefficient de diffusion effective

La présence de l'eau liquide dans la GDL réduit le volume de diffusion des gaz et accroît la tortuosité du réseau de diffusion. De fait, la diffusion des gaz est plus difficile et le coefficient de diffusion binaire dans les GDL est réduit. Cela a été pris en compte en introduisant un facteur  $(1-S_l)^m$  dans le coefficient de diffusion binaire :

$$D_{i,j}^{eff} = f(\epsilon) \cdot (1-S_l)^m D_{i,j} \quad (72)$$

$f(\epsilon)$  est une fonction dépendant de la porosité et a été exprimée dans les relations (14) à (17). L'exposant  $m$  peut varier entre 0,71 [45], 1,5 [39, 40] et 2 [42]. La valeur de Nam et Kaviany [42] est retenue dans cette étude, à savoir  $m=2$ . Cette valeur semble bien adaptée aux milieux poreux formés de fibres.

D'après la Figure 3.9, la saturation en liquide  $S_l$  est variable sur l'épaisseur de la GDL, et donc le coefficient de diffusion binaire effectif  $D_{i,j}^{eff}$  évolue localement. Dans ce cas, l'équation (70) ne peut se résoudre qu'au moyen de méthodes numériques. Pour mettre en évidence le fait que la présence d'eau liquide dans les GDL est un phénomène qui pénalise la diffusion des gaz, la valeur de la saturation à l'électrode  $S_l^{elec}$  (c'est-à-dire la valeur la plus grande sur la GDL) est retenue pour calculer les coefficients de diffusion, qui sont alors supposés constants dans l'épaisseur de la GDL. Cette hypothèse permet de conserver une solution analytique au problème, tout en prenant en compte les effets de l'eau liquide.

### **Évolutions du titre molaire de l'oxygène à l'électrode $y_{O_2}^{elec}$**

Le problème peut donc être résolu complètement pour une densité de courant donnée  $i$ . Les relations (70) et (71) en  $z=0$  fournissent les titres molaires en oxygène  $y_{O_2}^{elec}$  et en azote  $y_{N_2}^{elec}$  à l'électrode. La Figure 3.11.a présente les évolutions du titre en oxygène à l'électrode  $y_{O_2}^{elec}$  en fonction de la saturation à l'électrode  $S_l^{elec}$  pour  $i=1 \text{ A.cm}^{-2}$  et les mêmes paramètres que la Figure 3.9.a. Lorsque la saturation croît à l'électrode, le titre en oxygène  $y_{O_2}^{elec}$  diminue. La baisse est faible tant que  $S_l^{elec} < 0,6$  : le titre diminue de 10% environ. Par contre, au delà, la diffusion de l'oxygène semble très limitée et le titre tend rapidement vers 0.

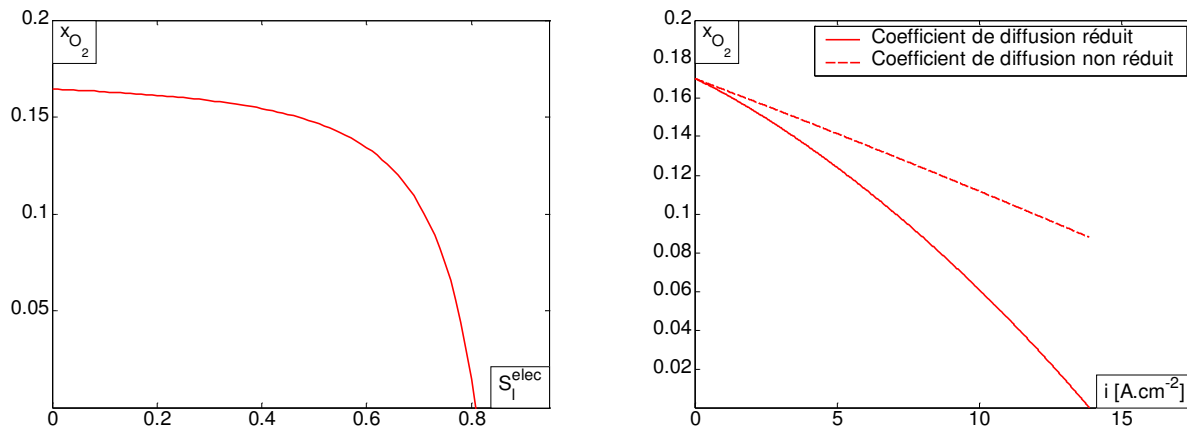


Figure 3.11 : Evolutions du titre molaire en oxygène  $y_{O_2}^{elec}$  à l'électrode en fonction de la saturation  $S_l^{elec}$  (a) ou de la densité de courant  $i$  (b).

La Figure 3.11.a est tracée en faisant varier indépendamment  $S_l^{elec}$  pour une densité de courant fixée. Or, d'après la Figure 3.10, la saturation en liquide à l'électrode  $S_l^{elec}$  dépend également de la densité de courant  $i$ . La Figure 3.11.b présente les évolutions du titre en oxygène à l'électrode  $y_{O_2}^{elec}$  en fonction de la densité de courant  $i$ . Il est toujours supposé que toute l'eau produite à la cathode s'écoule dans la GDL. Deux cas sont étudiés sur cette figure : soit les coefficients de diffusion binaires effectifs sont réduits par la présence de l'eau liquide, soit ils sont maintenus constants. Dans les deux cas, le titre en oxygène diminue lorsque la densité de courant augmente. La baisse est d'autant plus significative que la présence de l'eau liquide est prise en compte. En effet, la saturation en liquide à l'électrode augmente avec  $i$  (cf. Figure 3.10) et le coefficient de diffusion binaire effectif devient de plus en plus faible. De fait, le réseau de diffusion des gaz étant de plus en plus obstrué par l'eau liquide, le titre en oxygène décroît davantage avec la densité de courant, jusqu'à atteindre 0 pour  $i \geq 14 \text{ A.cm}^{-2}$ .

### 1.5. Conclusions sur le transport dans les GDL

Les GDL sont des milieux poreux dans lesquels il convient de distinguer différents types de transport :

- ◆ le transport électronique
- ◆ le transport de chaleur
- ◆ le transport de matière
  - de gaz s'il est monophasique
  - de gaz et de liquide s'il est diphasique

Si le transport de matière est monophasique, il se fait par diffusion moléculaire et peut être décrit par les équations de Maxwell-Stefan. Dans des conditions de fonctionnement caractéristiques des piles à combustible, le transport des espèces gazeuses dans les GDL n'est pas un phénomène limitant.

En revanche, si le transport de liquide est pris en compte dans les GDL, il est supposé se faire par capillarité. Le transport de l'eau est décrit à l'aide de l'équation de Darcy généralisée qui nécessite d'introduire une loi de pression capillaire et une fonction pour la perméabilité relative. Trois cas ont été étudiés pour lesquels les résultats sont pratiquement identiques. En conséquence, dans un but de simplicité, on utilise les lois de Brooks et Corey et de Burdine pour une GDL hydrophile conduisant à une solution analytique et explicite pour la saturation en liquide.

Les profils de saturation en liquide ont pu être quantifiés dans la GDL : la saturation à l'électrode est plus élevée que dans le canal où elle est d'ailleurs fixée à 0. La présence de l'eau liquide est répercutée sur la diffusion des gaz par la réduction des coefficients de diffusion effective. La diffusion de l'oxygène vers les sites actifs de la couche catalytique s'en trouve limitée. L'objectif de la prochaine partie est donc d'étudier ce qu'il se passe au niveau des couches actives et d'analyser l'influence de l'eau liquide.

## 2. Couches actives

Les électrodes, ou couches actives, sont le lieu des demi-réactions électrochimiques dans les PEMFC. À l'anode, l'hydrogène est oxydé, tandis que l'oxygène est réduit à la cathode. Durant le fonctionnement, les réactions électrochimiques doivent être rapides et pas trop pénalisantes électriquement. Or, un des problèmes essentiels des piles à combustible basse température ( $T < 90^\circ\text{C}$ ) est la faible réactivité électrochimique des gaz réactifs, en particulier de l'oxygène. Cela se traduit par des vitesses de réaction faibles. La cinétique des demi-réactions ne peut être augmentée qu'en appliquant un potentiel d'électrode éloigné du potentiel d'équilibre (surtension élevée) et/ou en introduisant un catalyseur au niveau de l'électrode.

Lors du fonctionnement des PEMFC, une électrode doit permettre trois types de transport [91] :

- le transport des protons entre la membrane et le catalyseur,
- le transport des électrons entre les collecteurs de courant (via les GDL et les plaques bipolaires) et les deux zones réactionnelles,
- le transport des gaz réactifs et des produits.

Il est donc essentiel que la fabrication d'une électrode conduise à un système permettant le transport de charges et de matière. Pour assurer la diffusion des gaz réactifs vers les zones actives, les électrodes des piles PEM sont poreuses. Le catalyseur doit être en contact direct avec un conducteur ionique (l'électrolyte) et avec un conducteur électronique (carbone). La coexistence en un point des trois phases (gaz, électrolyte, carbone + platine) garantit un bon fonctionnement de l'électrode.

Une représentation schématique des électrodes est donnée sur la Figure 3.12.

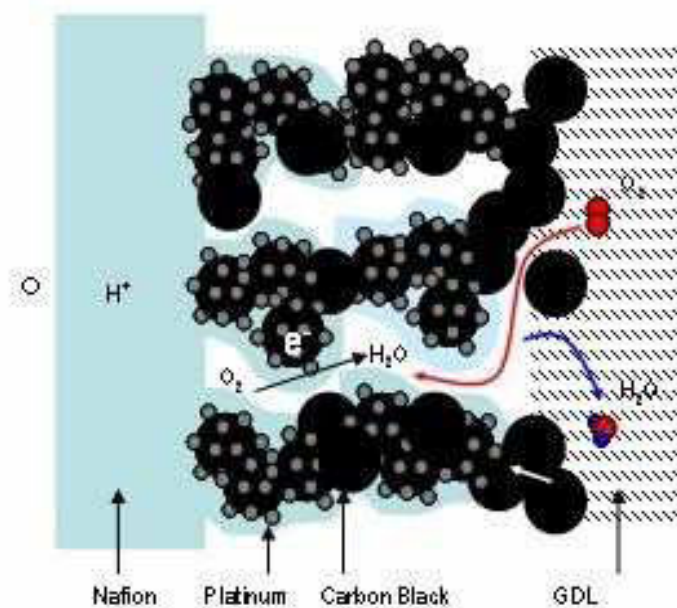


Figure 3.12 : Représentation schématique d'une électrode de PEMFC.

La modélisation du transport et de la cinétique dans les couches catalytiques (en particulier à la cathode) est un outil d'analyse et d'optimisation. L'objectif est de reproduire les résultats expérimentaux en se basant sur un modèle physico-chimique et une description géométrique des électrodes. Dans cette partie, on s'attache dans un premier temps à présenter les procédés de

fabrication et d'en déduire les structures résultantes. Ensuite, la réaction électrochimique est étudiée. Enfin, on s'intéresse plus particulièrement à la modélisation du fonctionnement des électrodes et à l'influence de l'eau liquide.

## 2.1. Fabrication

La fabrication des électrodes doit conduire idéalement à la coexistence de trois phases afin que le transport des électrons, protons et gaz soit garanti. Cela consiste donc à distribuer correctement et de manière optimale les volumes de transport de chaque phase (vide, électrolyte, conducteur électronique) afin de minimiser les pertes de transport [91]. De plus, une activité catalytique importante est observée si le catalyseur possède une grande surface active accessible. La surface du catalyseur peut être fortement augmentée si on augmente la porosité du matériau ou si on réduit celui-ci en poudre finement divisée.

Plusieurs méthodes existent pour fabriquer les électrodes des PEMFC. L'imprégnation consiste à greffer des particules catalytiques sur une structure en carbone et à imprégner cet ensemble d'électrolyte [92, 93]. Les taux de chargement en platine et en Nafion sont optimisés respectivement à 0,4 et 0,6 mg.cm<sup>-2</sup>. Cependant, pour cette méthode, seulement environ 20% du catalyseur est utilisé pour les réactions électrochimiques [94]. Dans le cas du greffage (thin films method), les particules catalytiques sont directement greffées sur le Nafion (coating). Dans ce cas, le taux d'utilisation du catalyseur est d'environ 45% [94]. Les quantités de platine utilisées sont également plus faibles (de l'ordre de 0,1 mg.cm<sup>-2</sup>) alors que le chargement en Nafion est pratiquement identique. Une alternative consiste à vaporiser une solution colloïdale sur les GDL [95, 96]. Des méthodes de fabrication d'électrode par pulvérisation plasma sous vide ou pulvérisation cathodique commencent également à émerger [97]. Ces méthodes, maîtrisées dans la science des matériaux, possèdent l'avantage d'assurer un contact avec l'électrolyte homogène et correct, et sont faciles à mettre en oeuvre. Les taux de chargement en platine sont de l'ordre de 0,1 mg.cm<sup>-2</sup> et la taille des agrégats (support carbone + platine) est inférieure à 10 nm.

Ces différentes méthodes nécessitent que le catalyseur soit supporté par un substrat. Dans la technologie des PEMFC, la poudre de carbone (comme le Vulcan XC-72 ou le Black Pearl 2000) est largement utilisée. Le ratio massique entre le carbone et le platine, généralement compris entre 20% et 40%, influence les performances des électrodes. Enfin, l'utilisation d'autres métaux que le platine n'influence pas les procédés de fabrication, mais essentiellement les performances.

La caractérisation des électrodes peut se faire soit *ex situ* (microscope électronique en transmission, microscope électronique à balayage, diffraction de rayon X, etc.), soit *in situ* (voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance). En l'absence de standard de fabrication, chaque électrode possède ses propres caractéristiques. Néanmoins, d'une manière générale, les électrodes ont des épaisseurs comprises entre 10 et 50 µm. La taille des pores est de l'ordre de 30 à 60 nm [13, 98] et la porosité est proche de 0,3 [99-100]. Sur le support carboné sont fixées les particules de catalyseur. Ces particules ne sont réellement actives que lorsqu'elles sont au contact du conducteur protonique. Actuellement, le taux d'utilisation du catalyseur se situe autour de 50%. À partir de cette description physique, il est alors possible de mettre en place un (des) modèle(s) d'électrode pour les réactions électrochimiques et le transport des espèces.

## 2.2. Réaction électrochimique

### Catalyseur

Le catalyseur utilisé dans les PEMFC joue un rôle essentiel dans les demi-réactions électrochimiques. Le platine pur ou allié à un élément de transition (Gr, Mn, Ni, Co, Fe) est le seul catalyseur possédant une activité électrocatalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène. De plus, il peut résister durablement à la corrosion dans un environnement chimique très acide [101]. Toutefois, le platine est onéreux et rare. Une partie des recherches en cours porte donc sur la réduction des quantités de platine utilisées tout en maintenant ou améliorant les performances électriques. Le passage des électrodes métalliques massives à l'utilisation de très petites particules de platine (2 à 3 nanomètres) fixées sur un support de carbone a, pour une grande partie, contribué à cette réduction. En vue d'augmenter de façon significative les performances électrochimiques, il convient d'utiliser de façon optimale le platine présent dans l'électrode. Pour cela, des travaux visent à augmenter la surface électro-active et à faciliter l'accès des gaz réactifs (air et hydrogène) aux grains de catalyseur, en optimisant la structure et la composition des électrodes. Les procédés de fabrication et de préparation des électrodes conditionnent beaucoup leur structure microscopique.

En parallèle, de nombreux efforts portent sur la substitution du platine par d'autres matériaux ou des alliages métalliques (Ru, Mo ou Sn à l'anode, métaux de transition à la cathode). En effet, un enjeu grandissant concerne la résistance des catalyseurs à l'empoisonnement :

- ♦ à l'anode par le monoxyde de carbone issu du réformage d'alcools ou d'hydrocarbures
- ♦ à la cathode par les corps gras de l'air (particules d'huile) et les polluants atmosphériques.

D'autres voies de recherche concernent l'injection d'additifs oxydants dans les gaz anodiques, ou l'augmentation de la température de fonctionnement. Toutefois, aucun gain significatif n'a été constaté jusqu'à présent [102].

### Modélisation de la réaction électrochimique

Au niveau du catalyseur se produisent les demi-réactions électrochimiques. D'une manière générale, une réaction s'écrit sous la forme suivante :



avec  $n$  le nombre d'électrons échangés.

Des pertes dues à la cinétique des demi-réactions électrochimiques (73) sont inévitables et doivent être prises en compte. La cinétique d'une demi-réaction est dictée par la vitesse globale de la demi-réaction. C'est la différence entre la vitesse de la réaction partielle de réduction  $v_{\text{red}}$  et celle de la réaction partielle d'oxydation  $v_{\text{ox}}$ . Les vitesses des réactions partielles sont reliées aux courants partiels  $i_{\text{red/ox}}$  par [103-105] :

$$i_{\text{red/ox}} = n \cdot F \cdot v_{\text{red/ox}} \cdot c_{\text{red/ox}} \cdot \exp \left[ - \frac{\alpha_{\text{red/ox}} \cdot n \cdot F \cdot V}{RT} \right] \quad (74)$$

Les densités de courant des réactions partielles s'écrivent en fonction de la différence de potentiel  $V$  entre l'électrolyte et l'électrode, de la concentration en réactifs à l'électrode  $c_{red/ox}$  et d'un coefficient de transfert de charge  $\alpha_{red/ox}$ . À l'équilibre électrochimique, les réactions partielles de réduction et d'oxydation se compensent : la différence de potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  est atteinte et on définit le courant d'échange de la réaction  $i_0$  comme le courant des réactions partielles. Ce courant d'échange s'écrit :

$$i_0 = n \cdot F \cdot v_{red} \cdot c_{red}^* \cdot \exp\left[-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E_{eq}}{RT}\right] = n \cdot F \cdot v_{ox} \cdot c_{ox}^* \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E_{eq}}{RT}\right] \quad (75)$$

avec  $c_{red}^*$  et  $c_{ox}^*$  les concentrations de références à l'électrode. D'après (75), on remarque que  $i_0$  est fonction de ces concentrations [106].

Lorsque l'on s'écarte du potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ , le système évolue d'un état initial vers un état final, comme il est possible de le voir sur le graphique 3.13. Dans ce cas, une des réactions partielles est prépondérante devant l'autre.

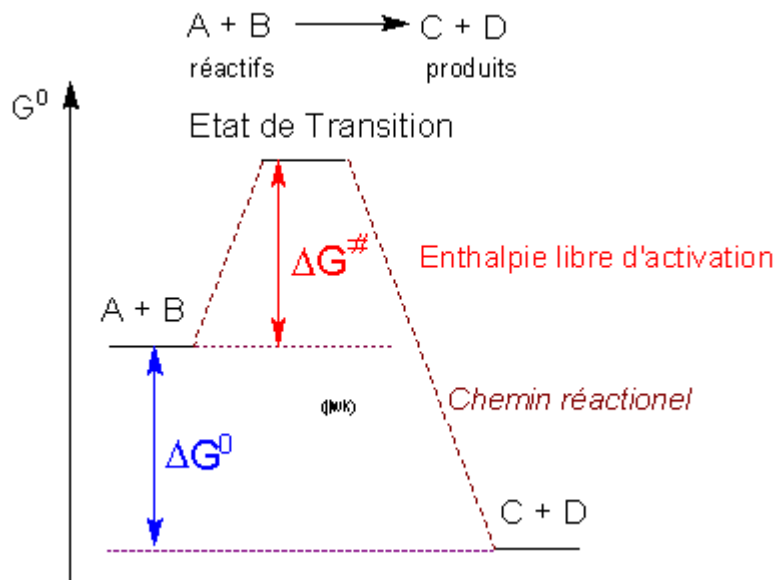


Figure 3.13 : Chemin réactionnel d'une demi-réaction électrochimique.

La différence entre le potentiel à l'état final et le potentiel d'équilibre, notée  $\eta$ , est définie comme la surtension à l'électrode. Le courant total  $i$  de la demi-réaction est égal à la différence des courants partiels  $i_{red}$  et  $i_{ox}$  :  $i = i_{red} - i_{ox}$ . Elle est donnée par la loi de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[ \frac{c_{red}}{c_{red}^*} \exp\left(\frac{(1-\alpha) \nu F}{RT} \cdot \eta\right) - \frac{c_{ox}}{c_{ox}^*} \exp\left(\frac{-\alpha \nu F}{RT} \cdot \eta\right) \right] \quad (76)$$

$\alpha$ , le coefficient de transfert de charge de la réaction d'oxydation, est souvent supposé égal à 0,5.

Cette loi peut se simplifier pour les fortes surtensions en négligeant un des deux termes exponentiels :



- ♦ À l'anode d'une PEMFC, la surtension est positive  $\eta > 0$  et il vient :

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0^a \cdot \frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^*}} \right) \quad (77)$$

- ♦ À la cathode d'une PEMFC, la surtension est négative  $\eta < 0$  et la relation (76) devient :

$$\eta_c = - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0^c \cdot \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^*}} \right) \quad (78)$$

Les lois (77) et (78) sont semblables à la relation théorique obtenue par Tafel vers 1905 :

$$\eta = b \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (79)$$

avec  $b$  la pente de Tafel.

### Remarque

La loi de Butler-Volmer (76) fait intervenir les concentrations des réactifs à l'électrode. Les avis divergent sur la concentration à utiliser. Une grande majorité des auteurs utilisent la concentration en réactif dans la phase gazeuse à l'interface GDL/électrode. En revanche, si la réaction a lieu dans l'électrolyte, il convient de déterminer la concentration de réactif sous forme dissoute dans l'électrolyte (en fait, dans sa phase liquide). Elle peut être obtenue à partir de la concentration dans la phase gazeuse par la loi de Henry [107] :

$$p_{O_2}^{gaz} = \frac{c_{O_2}^{electrolyte}}{H} \quad (80)$$

avec  $H$  la constante de Henry. La diffusion vers le catalyseur des gaz réactifs dissous dans l'électrolyte intervient dans un second temps. Mann et al. [108] ont mené une étude sur la constante de Henry en se basant sur les travaux de Bernardi et Verbrugge [90, 109], de Ogumi et al. [110-111] et Sakai et al. [112-113] et proposent les évolutions suivantes :

$$H_{H_2, Nafion} = 0,255 \cdot 10^5 \exp \left( \frac{170}{T} \right) \quad 45^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C} \text{ [atm.cm}^3\text{.mol}^{-1}] \quad (81)$$

$$H_{O_2, Nafion} = 1,33 \cdot 10^6 \exp \left( - \frac{666}{T} \right) \quad 20^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C} \text{ [atm.cm}^3\text{.mol}^{-1}] \quad (82)$$

## **Détermination expérimentale des paramètres de la réaction électrochimique**

Les mécanismes de la réaction de réduction d'oxygène (ORR) ne sont pas étudiés en détail lors de cette étude. Pour plus d'informations, le lecteur peut se référer aux travaux de Boillot [114]. Toutefois, d'un point de vue global, l'activité cinétique de l'électrocatalyse peut être caractérisée par le courant d'échange  $i_0$  de la réaction et la pente de Tafel  $b$ . Les études menées sur l'ORR [115-118] montrent qu'il est nécessaire de considérer deux domaines : un pour les faibles densités de courant et un pour les fortes (potentiel électrique inférieur à 0,8V [119]). Les valeurs de  $b$  et de  $i_0$  sont recensées dans le Tableau 3.5 à partir de données expérimentales.

<b>Paramètre</b>		<b>Faible densité de courant</b>	<b>Forte densité de courant</b>
Pente de Tafel $b$	[mV.dec <sup>-1</sup> ]	60 – 70	115 – 125
Courant d'échange $i_0$	[A.cm <sup>-2</sup> ]	10 <sup>-10</sup> – 10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-6</sup>
Dépendance de $i_0$ avec la pression partielle d'oxygène $P_{O_2}$	[116] @25°C	$\log(i_0) = \log(P_{O_2}) - 7,89$	$\log(i_0) = \log(P_{O_2}) - 5,64$
	[117]		$\log(i_0) = \log(P_{O_2}) - 3,45$
Énergie d'activation $\Delta E_{ex}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	[116]	76,5	27,7
	[117]	54,7	58,2
	[118]	26,76	36,03

Tableau 3.5 : Données expérimentales sur la réaction de réduction de l'oxygène.

Dans le domaine des faibles densités de courant, il est supposé que  $\alpha=1$  [116]. La pente de Tafel de l'ORR est égale alors  $RT/F$  soit 67mV/dec à 65°C et 70mV/dec à 80°C. Pour les grandes densités de courant,  $\alpha \simeq 0,5$  et la pente de Tafel vaut  $2 RT/F$ , soit 120mV/dec environ.

Le courant d'échange de la réaction est également différent dans les deux domaines considérés. Parthasarathy et al. [116] déterminent le courant d'échange en extrapolant les droites de Tafel (sur un tracé  $\log i$  vs.  $V$ ) jusqu'à 1,23 V. Comme la pente de Tafel est moins importante pour les faibles densités de courant, le courant d'échange est également plus faible.

Certaines études mettent en évidence la dépendance du courant d'échange avec la pression partielle d'oxygène ou la température [116-122]. L'ORR étant une réaction d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène, le courant d'échange est directement proportionnel à la pression partielle d'oxygène comme le montre la relation (75). Les résultats de Parthasarathy [116] et de Beattie [117] sont portés dans le Tableau 3.5. La thermodépendance du courant d'échange peut être corrélée par une relation de type Arrhenius :

$$i_0(T) = i_0(T_1) \cdot \exp \left[ - \frac{\Delta E_{ex}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (83)$$

Les valeurs des énergies d'activation  $\Delta E_{ex}$  sont obtenues à partir des données expérimentales et sont également recensées dans le Tableau 3.5.

D'une manière générale, les paramètres caractérisant l'électrocatalyse dépendent de la température et de la pression partielle d'oxygène, mais également de l'électrode (procédé de fabrication, ratio Pt/C et charge en Nafion et en platine). En conséquence, les résultats sont très éclectiques. Dans ce chapitre, on se fixe comme objectif de respecter les ordres de grandeurs des paramètres.

## 2.3. Modélisation du fonctionnement de la cathode

### Modélisation des électrodes : étude des modèles de la littérature

Les électrodes possèdent une structure volumique et poreuse et la surface de catalyseur disponible pour les demi-réactions électrochimiques est environ cent fois supérieure à la surface géométrique de l'électrode. Une description géométrique des électrodes est donc complémentaire à la description physico-chimique des phénomènes. On peut distinguer plusieurs types de modèles géométriques : les modèles volumiques d'agglomérat [82, 83, 123-126], les modèles volumiques macrohomogènes [31, 127, 128] et les modèles surfaciques [40, 68, 129, 130]. Parmi les trois approches, le modèle d'agglomérat est sans doute le plus détaillé dans sa description. La structure volumique de l'électrode est modélisée par un ensemble d'agglomérats sphériques [93, 123-126] ou cylindriques [82]. Un agglomérat contient l'ensemble des éléments solides de l'électrode pour former un ensemble homogène et continu. Les particules de platine sont disposées en surface de la poudre de carbone et baignent partiellement dans l'électrolyte. Chaque agglomérat est entouré par la phase fluide. Une représentation schématique de l'agglomérat est donnée sur la Figure 3.14.

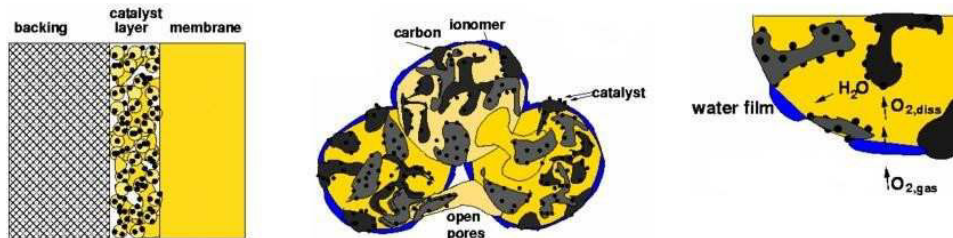


Figure 3.14 : Représentation géométrique d'une électrode composée d'agglomérats.

Pour ce modèle d'agglomérat, les phénomènes suivants sont considérés :

- ♦ le transport de la phase gazeuse dans les pores : les lois de diffusion de Maxwell-Stefan, incluant cette fois la diffusion de Knudsen, sont utilisées pour déterminer la concentration en oxygène dans la phase gazeuse au contact de l'agglomérat.
- ♦ la dissolution des réactifs dans l'électrolyte : la loi de Henry permet de calculer la fraction molaire d'oxygène dans la phase électrolyte en fonction des pressions partielles.
- ♦ la diffusion des réactants dans l'électrolyte. Une loi de diffusion de type Fick permet de déterminer la concentration en oxygène dissous à l'interface électrolyte-agglomérat.
- ♦ la consommation simultanée des réactifs dans l'agglomérat : le taux de la réaction est fonction de la concentration en oxygène à l'interface agglomérat/électrolyte et d'un facteur de rugosité dépendant de la géométrie de l'agglomérat. La cinétique de la réaction est généralement décrite par la loi de Butler-Volmer.
- ♦ le transport des protons décrit par la loi d'Ohm connaissant la conductivité protonique de l'électrolyte en fonction de son taux d'hydratation.
- ♦ le transport des électrons dans le carbone, décrit par la loi d'Ohm.

Le modèle d'agglomérat propose une description très détaillée des phénomènes se produisant dans l'électrode, mais nécessite la connaissance de nombreux paramètres. Également volumiques, les modèles macrohomogènes (ou Gas Diffusion Electrode) tiennent compte du transport des gaz dans les pores de l'électrode, mais pas dans l'électrolyte, limitant ainsi le nombre de paramètres inconnus. Bien que représentant la géométrie tri-dimensionnelle des couches catalytiques, ces deux modèles volumiques d'électrodes ne sont pas faciles à utiliser lors d'une modélisation globale des PEMFC.

Une alternative consiste donc à considérer les couches catalytiques comme des interfaces. Le transport des espèces n'est certes pas modélisé, mais la cinétique des demi-réactions est prise en compte par les lois de Butler-Volmer ou de Tafel. La formulation de Tafel est parfois modifiée par un facteur de rugosité  $\gamma$ , qui prend en compte le rapport entre la surface active et la surface macroscopique de l'électrode :

$$\eta = b \cdot \ln \left( \frac{i}{\gamma \cdot i_0} \right) \quad (84)$$

La valeur de ce facteur de rugosité  $\gamma$  se situe autour de 100 [31, 108, 131].

Récemment, Harvey et al. [132] ont mené une étude comparative entre les trois modèles géométriques. Les différences entre les modèles macrohomogène et d'agglomérat sont dues à la prise en compte (ou pas) du transport de matière dans l'agglomérat. Les prédictions données par ces deux modèles ne dévient que pour les fortes densités de courant, compte tenu de la limitation de la diffusion des réactifs dans l'électrolyte. Dans des conditions nominales de fonctionnement, Ramousse [31] montre que le modèle macrohomogène possède un comportement « Tafelien ». Comparés aux modèles volumiques, les modèles surfaciques prédisent les surtensions les plus faibles, car ils ne tiennent pas compte des pertes ohmiques ni des pertes liées au transport de matière dans les électrodes. Néanmoins, une alternative consiste à tenir compte du transport de masse dans les modèles surfaciques par l'intermédiaire d'un courant limite. Ce modèle est développé dans le paragraphe suivant.

### Modèle du courant limite

À la cathode d'une PEMFC, la loi de Butler-Volmer peut se simplifier pour donner la relation (78). Les surtensions d'activation se décomposent en deux contributions, une purement électrochimique et une dite « de concentration », soit :

$$\eta_c = \eta_{act} + \eta_{conc} \quad (85)$$

$$\eta_{act} = - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0^c} \right) \quad (86)$$

$$\eta_{conc} = - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \left( \frac{1}{\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^*}} \right) \quad (87)$$

Le terme  $\eta_{conc}$  est fonction de la concentration en gaz réactifs au contact du catalyseur  $c_{O_2}$ , obtenue par la résolution complète du transfert de matière dans l'électrode. Une alternative consiste à « condenser » le transport en un seul terme qu'est le courant limite.

La Figure 3.15 présente une vue simplifiée de la GDL et de la couche active et trois cas sont envisagés sur cette Figure :  $i=0$  ,  $i$  quelconque et  $i=i_L$  . Dans tous les cas, les gaz sont transportés du canal vers l'interface Nafion/Pt où ils sont consommés. Comme il a été vu dans la première section de ce chapitre, les gaz diffusent à travers la GDL vers l'interface GDL/Nafion. On note  $c^{canal}$  et  $c^{GDL}$  les concentrations en gaz réactifs dans le canal et à l'interface de la GDL et de la couche active. Il est supposé que les particules de platine sont complètement imprégnées d'électrolyte, du Nafion par exemple. L'oxygène se trouve alors sous forme dissoute dans l'électrolyte et la dissolution est décrite par la loi de Henry (80). On note  $c^{el}$  la concentration en oxygène dissous à l'interface GDL/Nafion. Les gaz dissous peuvent encore diffuser vers le catalyseur et on note  $c^{Pt}$  leur concentration à la surface du catalyseur.

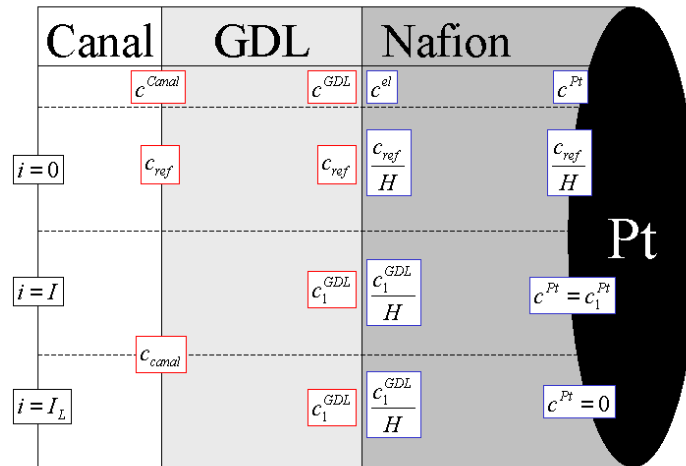


Figure 3.15 : Représentation de l'électrode pour le développement du modèle du courant limite.

D'après la loi de Fick, le flux d'oxygène est proportionnel au gradient de concentration. Pour une densité de courant  $i$  quelconque, cela donne :

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} = D_{O_2} \frac{(c^{el} - c^{Pt})}{\delta} \quad (88)$$

avec  $D_{O_2}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte,  $\delta$  l'épaisseur d'électrolyte recouvrant le catalyseur. On définit le courant limite  $i_L$  comme le courant pour lequel la concentration en oxygène à la surface du catalyseur s'annule, soit :

$$\frac{i_L}{4F} = \frac{D_{O_2} c^{el}}{\delta} \quad (89)$$

Par l'intermédiaire de la loi de Henry (80), on a  $c^{el} = c^{GDL}/H$  . Le courant limite  $i_L$  est alors proportionnel à la concentration en oxygène dans la phase gazeuse à l'interface GDL/Nafion :

$$i_L = \frac{4F D_{O_2}}{\delta H} c^{GDL} \quad (90)$$

En combinant les équations (88) et (89), on obtient :

$$\frac{c^{Pt}}{c^{el}} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (91)$$

Dans l'équation (87), les concentrations en réactifs sont prises à la surface du catalyseur. On note  $c_{O_2}^*$  la concentration en oxygène de référence à la surface du catalyseur pour un courant nul. Elle peut être reliée à la concentration dans le canal par  $c_{O_2}^* = c_{ref}/H$ . La surtension dite « de concentration » à la cathode s'écrit alors :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha \nu F} \ln \left( \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^*} \right) = \frac{RT}{\alpha \nu F} \ln \left( \frac{c^{Pt}}{c_{ref}/H} \right) \quad (92)$$

soit,

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha \nu F} \ln \left( \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \frac{c^{GDL}}{c_{ref}} \right) \quad (93)$$

Cette partie des surtensions d'activation est fonction d'un courant limite  $i_L$ , de la concentration en oxygène à l'interface GDL/CL  $c^{GDL}$  et d'une concentration de référence dans le canal  $c^{ref}$ . Les variations du courant limite  $i_L$  avec la concentration en oxygène dans la GDL  $c^{GDL}$  sont données par la relation (90).

Ce modèle du courant limite permet donc de prendre en compte simplement le transport des espèces dans l'électrode. Par contre, la détermination du courant limite nécessite de connaître le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, la constante de Henry et surtout l'épaisseur d'électrolyte recouvrant le catalyseur. Dans la suite de l'étude, un courant limite de référence est pris égal à celui proposé par Williams et al. [133].

## Effets de l'eau liquide sur la réaction électrochimique et modélisation

Le fonctionnement des PEMFC conduit à la formation d'eau liquide à la cathode, mais peu d'études se concentrent sur ses effets dans les couches catalytiques. Expérimentalement, il a été constaté que la présence de l'eau conduit à une diminution des performances électriques globales [134-136]. Sur une pile 2D, les performances électriques locales atteignent un optimum, puis diminuent dès que l'eau liquide apparaît [84]. Les électrodes sont efficaces si elles permettent le transport de matière, de charges et d'électrons. On a vu qu'elles possèdent pour cela une structure poreuse. Or, en présence d'eau liquide, des pores de l'électrode vont se remplir. En conséquence, le volume disponible pour la phase gazeuse est moins important et son transport va être limité deux manières :

- ♦ soit le catalyseur est directement recouvert par un film d'eau liquide empêchant les gaz d'accéder facilement au catalyseur ( $\delta$  grand),
- ♦ soit de l'eau bouche une partie des pores de l'électrode.

Dans les deux cas, la présence d'eau liquide en excès nuit au fonctionnement de l'électrode. En revanche, il a été vu dans le Chapitre 2 que la présence de l'eau liquide est favorable au transport des protons dans l'électrolyte, et donc dans l'électrode. Le transport des électrons n'est a priori pas influencé par la présence d'eau liquide.

D'un point de vue de la modélisation, peu de modèles font état de l'eau liquide dans la couche catalytique. Deux auteurs [82, 83] prennent en compte l'eau liquide dans leur modèle d'agglomérat en ajoutant un film de liquide autour des agglomérats (cylindriques ou sphériques). Bien que réaliste, ces modèles sont assez radicaux, car toute la surface active de la couche catalytique est recouverte par le liquide. Ce problème est esquivé par les modèles surfaciques pour lesquels on

suppose qu'une fraction de la surface de l'électrode est réellement active pour la réaction. Souvent, la surface réellement active est assimilée à la surface géométrique multipliée par un facteur  $1 - S_l^{elec}$ , avec  $S_l^{elec}$  la saturation en eau liquide définie à l'interface membrane/GDL. Mathématiquement, cela se traduit dans la loi de Tafel pour les surtensions d'activation par :

$$i = i_0 (1 - S_l^{elec}) \exp\left(-\frac{\alpha \nu F}{RT} \eta_{act}\right) \quad (94)$$

Cette formulation a été largement utilisée dans la littérature [38, 47, 61, 100, 105-106, 122-124]. Sur la Figure 3.16.a, les surtensions d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène sont tracées à l'aide de la relation (89) en fonction de la densité de courant pour différentes saturations  $S_l^{elec}$ . La pression de référence d'oxygène est égale à 1 bar et le courant d'échange est fixé à  $i_0 \simeq 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$  (cf. Tableau 5.1).

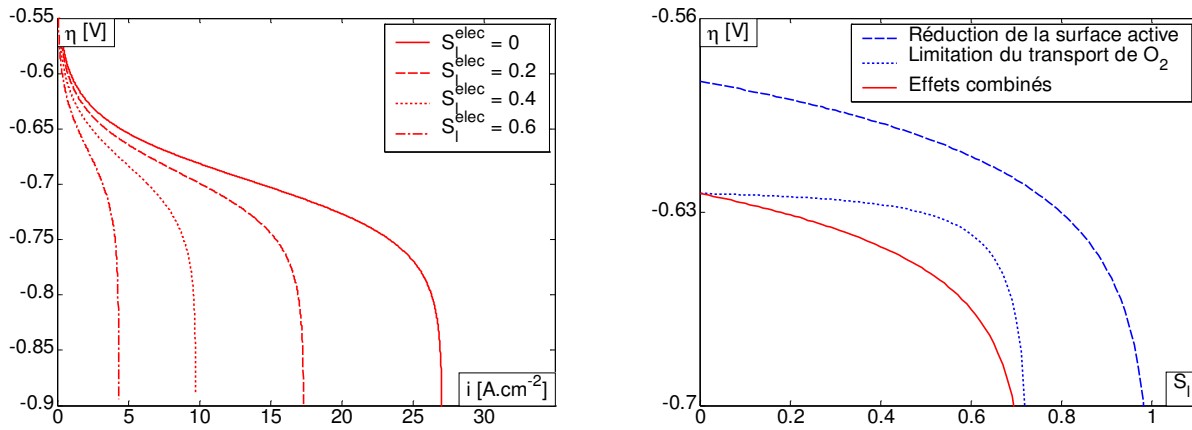


Figure 3.16 : Surtensions d'activation à la cathode en présence d'eau liquide à saturation  $S_l^{elec}$  constante (a) et à saturation  $S_l^{elec}$  variable (b).

Lorsque la densité de courant augmente, on s'éloigne de plus en plus du potentiel d'équilibre de l'électrode et les surtensions d'activation croissent en valeur absolue. Si de l'eau liquide est présente à l'électrode, les surtensions d'activation sont plus conséquentes et le fonctionnement de l'électrode est limité. En effet, en présence d'eau liquide, la surface réellement active diminue d'autant plus que la saturation est élevée. Sur cette surface active, le courant débité va alors fortement augmenter, tout comme les surtensions d'activation. Dans tous les cas, le courant limite d'une réaction de réduction de l'oxygène dépend clairement de la quantité d'eau présente au niveau de la couche catalytique.

Lors de l'étude des GDL, il a été vu que la diffusion de l'oxygène en présence d'eau liquide est limitée du fait de la diminution du coefficient de diffusion. En conséquence, la concentration en oxygène  $c^{GDL}$  à l'interface GDL/Nafion est plus faible lorsque l'eau liquide est présente dans la GDL. Les surtensions d'activation et ses contributions respectives sont tracées en fonction de la saturation  $S_l^{elec}$  pour une densité de courant  $i = 2 \text{ A.cm}^{-2}$  sur la Figure 3.16.b. On suppose à nouveau que toute l'eau liquide produite à la cathode s'écoule dans la GDL. Comme cela a été remarqué sur la Figure 3.16.a, la réduction de la surface produit une augmentation des surtensions d'activation. Celles-ci sont significatives pour  $S_l^{elec} > 0,8$ . Les variations du titre en oxygène à l'électrode, tracées sur la Figure 3.11.a, montrent que la concentration  $c^{GDL}$  diminue fortement pour une saturation  $S_l^{elec}$  proche de 60%. Comme le terme relatif à la limitation du transport de l'oxygène et le courant limite sont fonctions de  $c^{GDL}$ , on trouve bien que les surtensions augmentent fortement en valeur absolue pour  $S_l^{elec} > 0,6$ .

La courbe rouge présente les évolutions des surtensions à l'électrode. La baisse pour les faibles saturation est due à la réduction de la surface active. Plus la saturation augmente, plus la réduction des performances électriques est significative.

La Figure 3.16.a a été tracée en maintenant la saturation constante. Or, il a été vu dans la partie précédente que la saturation en liquide évolue également avec la densité de courant  $i$ . La Figure 3.17 présente les surtensions à la cathode en résolvant complètement le problème de transfert de matière dans les GDL en supposant de nouveau que toute l'eau produite à la cathode s'écoule dans la GDL. Sur la Figure 3.17 sont présentés les effets suivants en fonction de la densité de courant  $i$  :

- ♦ Réduction de la surface active :  $\eta = \frac{RT}{\alpha \nu F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0 \cdot (1 - S_l^{elec})} \right)$
- ♦ Limitation de la diffusion de l'oxygène :  $\eta = \frac{RT}{\alpha \nu F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0 \cdot \frac{c_{O_2}^{elec}}{c_{O_2}^{ref}}} \right)$
- ♦ Effets combinés :  $\eta = \frac{RT}{\alpha \nu F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0 \cdot (1 - S_l^{elec}) \cdot \frac{c_{O_2}^{elec}}{c_{O_2}^{ref}}} \right)$
- ♦ Sans influence de l'eau liquide :  $\eta = \frac{RT}{\alpha \nu F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0 \cdot \frac{c_{O_2}^{canal}}{c_{O_2}^{ref}}} \right)$

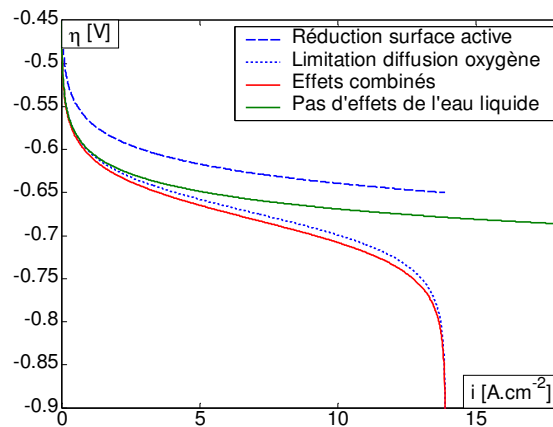


Figure 3.17 : Surtension à l'électrode - Prise en compte du transfert de matière et des effets de l'eau liquide

Sur la Figure 3.10, le niveau de saturation à l'électrode  $S_l^{elec}$  augmente avec la densité de courant  $i$ . Comme sur la Figure 3.16.b, la limitation du transport de l'oxygène jusqu'à la zone active est prépondérante devant la réduction de la surface active. Dans les cas étudiés, les surtensions à l'électrode en présence d'eau liquide sont fonction de la diffusion de l'oxygène vers la zone active. Toutefois, les effets de l'eau sont réellement significatifs pour des courants  $i > 10 \cdot 10^4 \text{ A.m}^{-2}$  pour lesquels la saturation en liquide  $S_l^{elec} > 0,25$  et le titre en oxygène  $y_{O_2}^{elec}$  tend fortement vers 0.



Comparés au cas où les effets de l'eau liquide ne sont pas pris en compte, les écarts entre les surtensions restent faibles tant que  $i < 3 \cdot 10^4 \text{ A.m}^{-2}$ , soit sur une large gamme de fonctionnement des PEMFC. Néanmoins, les résultats obtenus et les conclusions associées dépendent naturellement des paramètres utilisés lors de la modélisation du transport dans les GDL et des réactions électrochimiques. Il est donc primordial d'utiliser des paramètres ayant une réalité physique.

## 2.4. Conclusions sur le fonctionnement des électrodes

Les électrodes jouent un rôle important dans le fonctionnement des piles à combustible. Pour les faibles densités de courant, l'essentiel des pertes d'une cellule se produit au niveau des électrodes, en particulier à la cathode. Dès que la densité de courant augmente, l'eau liquide apparaît et modifie le fonctionnement des électrodes par la combinaison de deux effets : la réduction de la surface active et la limitation du transport de l'oxygène jusqu'aux sites actifs. Tant que les niveaux de saturation sont faibles, i.e.  $S_l^{elec} < 0,4$ , la réduction de la surface active induit une légère augmentation des surtensions d'activation. Par contre, au-delà, la réduction du coefficient de diffusion et la limitation du transport de l'oxygène deviennent significatives ; le titre en oxygène tend vers 0 et les surtensions d'activation tendent vers l'infini.

## 3. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, on a étudié les mécanismes de transferts dans les GDL et les demi-réactions électrochimiques aux électrodes et on a mis en évidence des phénomènes limitants pour le fonctionnement des PEMFC.

Dans un premier temps, il a été constaté que le transfert des électrons dans les GDL ne peut être considéré comme limitant. Les transferts de chaleur auraient dû être pris en compte ; néanmoins, il a été constaté par Ramousse [31] que la prise en compte des transferts thermiques dans le transfert de matière monophasique n'a pratiquement pas d'influence. Dans tous les cas, les écoulements monophasiques dans les GDL ne sont pas limitants.

En revanche, dans le cas d'écoulements diphasiques dans la GDL, le transport de l'eau liquide dans les GDL est un phénomène limitant. En effet, cette étude, basée sur la loi de Darcy généralisée, fournit des résultats sur les niveaux de saturation dans les GDL. Les écarts de saturation entre les canaux et les électrodes sont significatifs et l'eau liquide modifie largement le fonctionnement des électrodes par rapport au cas où les gaz ne sont pas saturés.

Bien que les transferts de chaleur ne soient pas pris en compte, ils ont certainement une forte influence et mériterait d'être étudiés pour les écoulements diphasiques. Néanmoins, les résultats de cette étude sont purement quantitatifs et doivent fournir les principales tendances. En observant la Figure 3.17, il devient légitime de remettre en cause l'approche continue supposée par la loi de Darcy généralisée. Enfin, il est également essentiel de bien connaître la structure des électrodes et de comprendre les réactions électrochimiques, surtout en présence d'eau liquide. Cela peut passer par une étude expérimentale, comme la spectroscopie d'impédance par exemple.

Même si cette étude ne fournit que des résultats qualitatifs, ils sont utilisés dans le chapitre suivant en vue de les combiner dans une modélisation multi-dimensionnelle de PEMFC.

## Annexe 3.1 : Résolution analytique des équations de Maxwell-Stefan

Pour des transferts unidirectionnels, les équations de Maxwell-Stefan s'écrivent sous la forme :

$$\frac{d y_i}{d z} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{c D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i)$$

Lors du fonctionnement des PEMFC, deux cas peuvent exister : soit de l'eau liquide est présente dans les couches de diffusion, soit les GDL sont perméables uniquement à une phase gazeuse.

### Sans eau liquide dans les GDL

#### Anode

Pour le mélange binaire eau – hydrogène, les équations de Maxwell-Stefan s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{H_2} + y_w = 1 \\ \frac{d y_{H_2}}{d z} - k_a y_{H_2} = - \frac{N_{H_2}}{c D_{H_2,w}^{eff}} \end{array} \right\} \quad (95)$$

avec  $k_a = \frac{N_{H_2} + N_w}{c D_{H_2,w}^{eff}}$  .

Deux cas peuvent être distingués :

■  $k_a = 0$  :  $y_{H_2} = - \frac{N_{H_2}}{c D_{H_2,w}^{eff}} z + y_{H_2}^e$  (96)

■  $k_a \neq 0$  :  $y_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_w} + \left( y_{H_2}^e - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_w} \right) e^{k_a z}$  (97)

## Cathode

Les équations de Stefan-Maxwell pour un mélange à trois espèces eau-oxygène-azote s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{N_2} + y_{O_2} + y_w = 1 \\ \frac{d y_{N_2}}{d z} - k_n y_{N_2} = 0 \\ \frac{d y_{O_2}}{d z} - k_c y_{O_2} = - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}^{eff}} + D N_{O_2} y_{N_2} \end{array} \right\} \quad (98)$$

avec  $k_n = \frac{N_w}{c D_{N_2, w}^{eff}} + \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, N_2}^{eff}}$ ,  $k_c = \frac{N_{O_2} + N_w}{c D_{O_2, w}^{eff}}$ ,  $D = \frac{1}{c D_{O_2, w}^{eff}} - \frac{1}{c D_{N_2, O_2}^{eff}}$ .

Plusieurs cas se présentent :

■  $k_n = 0$  :  $y_{N_2} = y_{N_2}^e$  (99)

→  $k_c = 0$  :  $y_{O_2} = \left[ - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} + D N_{O_2} y_{N_2}^e \right] (z - L_d) + y_{O_2}^e$  (100)

→  $k_c \neq 0$  :  $y_{O_2} = \left[ y_{O_2}^e + \left( - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} + D N_{O_2} y_{N_2}^e \right) \frac{1}{k_c} \right] e^{k_n(z-L_d)} + \left[ \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} - D N_{O_2} y_{N_2}^e \right] \frac{1}{k_c}$  (101)

■  $k_n \neq 0$  :  $y_{N_2} = y_{N_2}^e e^{k_n(z-L_d)}$  (102)

→  $k_c = 0$  :  $y_{O_2} = - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} (z - L_d) + D N_{O_2} \frac{y_{N_2}^e}{k_n} [e^{k_n(z-L_d)} - 1] + y_{O_2}^e$  (103)

→  $k_c \neq 0$  : (104)

➤  $k_n - k_c \neq 0$  :  $y_{O_2} = \left[ y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} \frac{1}{k_c} - y_{N_2}^e D \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \right] e^{k_c(z-L_d)} + y_{N_2}^e D \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} e^{k_n(z-L_d)} + \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} \frac{1}{k_c}$  (105)

➤  $k_n - k_c = 0$  :  $y_{O_2} = \left[ y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} \frac{1}{k_c} \right] e^{k_c(z-L_d)} + \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, w}} \frac{1}{k_c} + y_{N_2}^e D N_{O_2} (z - L_d) \frac{e^{k_c z}}{e^{k_n L_d}}$  (106)

## En présence d'eau liquide dans les GDL

Dans le cas où de l'eau liquide est présente dans les GDL, le titre molaire de la vapeur d'eau est constant et égal au titre de saturation  $y_{sat}$ .

### Anode

À l'anode, comme il n'y a que deux constituants dans la phase gazeuse, la loi de Dalton fixe le titre molaire de l'hydrogène :  $y_{H_2} = 1 - y_{sat}$ .

### Cathode

À la cathode, la phase gazeuse est composée de trois constituants : l'oxygène, l'azote et la vapeur d'eau. Sachant que le titre molaire de la vapeur d'eau est fixé, les équations de Maxwell-Stefan s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{N_2} + y_{O_2} = 1 - y_{sat} \\ \frac{d y_{N_2}}{d z} = k_n y_{N_2} \\ 0 = \frac{y_{N_2} N_w}{c D_{O_2, w}^{eff}} + \frac{1}{c D_{O_2, w}^{eff}} (y_{sat} N_{O_2} - y_{O_2} N_w) \end{array} \right. \quad (107)$$

L'équation (95.c) donne le flux convectif de vapeur d'eau en fonction du débit d'oxygène  $N_{O_2}$  :

$$N_w = \frac{y_{sat}}{1 - y_{sat} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right)} N_{O_2} \quad (108)$$

avec  $r_w = \frac{D_{N_2, w}^{eff}}{D_{O_2, w}^{eff}}$ .

Le système d'équations (95) se limite aux deux équations suivantes :

$$\left[ \frac{1 - y_{sat} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right)}{\left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right) x_{N_2}} \right] d y_{N_2} = \frac{r_{N_2} N_{O_2}}{c D_{N_2, w}^{eff}} d z \quad (109)$$

$$y_{N_2} + y_{O_2} = 1 - y_{sat} \quad (110)$$

avec  $r_{N_2} = \frac{D_{N_2, w}^{eff}}{D_{N_2, O_2}^{eff}}$ .

Il convient donc de résoudre l'équation (96). Bernardi et Verbrugge suggèrent une solution du type :

$$d \left[ \ln \left( \left[ 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right]^{CI} x_{N_2}^{C2} \right) \right] = \frac{r_{N_2} N_{O_2}}{c D_{N_2, w}^{eff}} dz \quad (111)$$

On se propose de développer le calcul pour déterminer les constantes  $CI$  et  $C2$ .

$$d \left[ \ln \left( \left[ 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right]^{CI} x_{N_2}^{C2} \right) \right] = \frac{d \left[ \left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right)^{CI} x_{N_2}^{C2} \right]}{\left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right)^{CI} x_{N_2}^{C2}} \quad (112)$$

avec

$$d \left[ \left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right)^{CI} x_{N_2}^{C2} \right] = d y_{N_2} \left[ (CI + C2) \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) y_{N_2} + C2 \left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} \right) \right] \left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right)^{CI-1} x_{N_2}^{C2-1}.$$

L'équation (97) devient :

$$\left[ \frac{(CI + C2) y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) + C2 \left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} \right)}{\left( 1 - y_{sat} + \frac{y_{sat}}{r_{N_2}} + y_{N_2} \left( \frac{1}{r_w} - 1 \right) \right) x_{N_2}} \right] d y_{N_2} = \frac{r_{N_2} N_{O_2}}{c D_{N_2, w}^{eff}} dz \quad (113)$$

En identifiant avec l'équation (96), on obtient :

$$CI = \frac{y_{sat}}{r_{N_2} + y_{sat}(1 - r_{N_2})} \quad (114)$$

$$C2 = \frac{r_{N_2} (1 - y_{sat})}{r_{N_2} + y_{sat}(1 - r_{N_2})} \quad (115)$$

# Bibliographie

## GDL - MPL

- [1] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Chap. 46 - Diffusion media materials and characterisation, In *Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, p 517.*, W. Vielstich, A. Lamm & H. Gasteiger (eds), John Wiley & Sons, Chichester, 2003, ISBN 471 49926 9
- [2] F.A.L. Dullien, Porous Media-Fluid Transport and Pore Structure (2<sup>nd</sup> edn.), Academic Press, San Diego, 1992, ISBN 0122236513
- [3] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, M.A. Ioannidis, L.M. Behra, In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers, *Journal of Power Sources*, **162 (1)**, 2006, pp 228-238
- [4] M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, **151 (8)**, 2004, pp. A1173-A1180
- [5] G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, C.S. Kim, Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC, *Journal of Power Sources*, **131 (1-2)**, 2004, pp 182-187
- [6] C. Lim, C.Y. Wang, Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell, *Electrochimica Acta*, **49 (24)**, 2004, pp 4149-4156
- [7] Z. Qi, A. Kaufman, Improvment of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **109 (1)**, 2002, pp 38-46
- [8] A.Z. Weber, J.S. Newman, Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **152 (4)**, 2005, pp A677-A688

## Taille de pore et perméabilité absolue

- [9] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu, Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science*, **261 (1-2)**, 2005, pp 98-106
- [10] J. Ihonon, M. Mikkola, G. Lindbergh, Flooding of Gas Diffusion Backing in PEFCs - Physical and Electrochemical Characterization, *Journal of the Electrochemical Society*, **151 (8)**, 2004, pp. A1152-A1161
- [11] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars, Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **156 (2)**, 2006, pp 375-387
- [12] T. Koido, T. Furusawa, K. Moriyama, An approach to modeling two-phase transport in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **175 (1)**, 2008, pp 127-136
- [13] C.S. Kong, D.Y. Kim, H.K. Lee, Y.G. Shul, T.H. Lee, Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **108 (1-2)**, 2002, pp 185-191

- [14] M. Han, J.H. Xu, S.H. Chan, S.P. Jiang, Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC, *Electrochimica Acta*, **53 (16)**, 2007, pp 5361-5367
- [15] J.P. Feser, A.K. Prasad, S.G. Advani, Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, **162 (2)**, 2006, pp 1226-1231
- [16] Y. Shi, J. Xiao, M. Pan, R. Yuan, A fractal permeability model for the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **160 (1)**, 2006, pp 277-283
- [17] J.G. Pharoah, On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **144 (1)**, 2005, pp 77-82
- [18] M. Kaviany, Principles of Heat Transfer in Porous Media, (2<sup>nd</sup> Edn), Springer-Verlag, New York, 1999, ISBN 0387945504

### **Conductivités thermique et électrique**

- [19] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, Estimation of the effective thermal conductivity of carbon felts used as PEMFC Gas Diffusion Layers, *International Journal of Thermal Sciences*, **47 (1)**, 2008, Pages 1-6
- [20] P.J.S. Vie, S. Kjelstrup, Thermal conductivities from temperature profiles in the polymer electrolyte fuel cell, *Electrochimica Acta*, **49 (7)**, 2004, pp 1069-1077
- [21] A.A. Kulikovsky, Heat transport in a PEFC: Exact solutions and a novel method for measuring thermal conductivities of the catalyst layers and membrane, *Electrochemistry Communications*, **9 (1)**, 2007, pp 6-12
- [22] Toray Inc : [www.toray.com](http://www.toray.com)
- [23] Ballard : [www.ballard.com](http://www.ballard.com)
- [24] A. Rowe, X. Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **102 (1-2)**, 2001, pp 82-96
- [25] M. Wöhr, Instationäres thermodynamisches Verhalten der Polymermembran-Brennstoffzelle, Thèse de doctorat Technische Universität Stuttgart, 1999
- [26] W.K. Lee, J.W. Van Zee, A. Jena, K. Gupta, Characterization of permeability changes and hydrophobic nature of GDL, and correlatio with PEMFC performance, in *Fuel Cell Seminar 2004*, San Antonio
- [27] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, M. Mikkola, Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental, *Journal of Power Sources*, **171 (1)**, 2007, pp 26-36
- [28] T. Hottinen, O. Himanen, S. Karvonen, I. Nitta, Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part II. Modeling the effect, *Journal of Power Sources*, **171 (1)**, 2007, pp 113-121
- [29] SGLcarbon : [www.sglcarbon.com](http://www.sglcarbon.com)
- [30] P. Zhou, C.W. Wu, Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance, *Journal of Power Sources*, **170 (1)**, 2007, pp 93-100
- [31] J. Ramousse, Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, Thèse de doctorat INPL, 2005

## Transport monphasique

- [32] R. Krishna, J.A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chemical Engineering Science*, **52** (6), 1997, pp 861-911
- [33] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B. Poling, The properties of gases and liquids (4<sup>th</sup> Edn), Mc Graw Hill, New York, 1987, ISBN 0070517991
- [33] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, Gas Transport in Porous Media: The Dusty-gas Model, Elsevier, Amsterdam, 1983, ISBN 0444421904
- [34] M. Wöhr, K. Holwin, W. Schurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, G. Eigenberger, Dynamic modeling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** (3), 1998, pp 213–218
- [35] T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang, R. Datta, PEM fuel cell as a membrane reactor, *Catalysis Today*, **1-3**, 2001, pp 15-32
- [36] D. Mu, Z.S. Liu, C. Huang, N. Djilali, Determination of the effective diffusion coefficient in porous media including Knudsen effects, *Microfluid Nanofluid*, **4**, 2008, pp 257–260
- [37] R.E. Cunningham, R.J.J. Williams, Diffusion in Gases and Porous Media, Plenum Pub Corp, New York, 1980, ISBN 0306405377
- [38] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena (2<sup>nd</sup> Edn), John Wiley and Sons, New York, 2002, ISBN 0471410772
- [39] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac, A Two Dimensional Non-Isothermal Mathematical Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AIChE Journal*, **44** (11), 1998, pp 2410-2422
- [40] D. Natarajan, T. Van Nguyen, A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (12), 2001, pp A1324-A1335
- [41] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **94** (1), 2001, pp 40-50
- [42] J.H. Nam, M. Kaviany, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **46** (24), 2003, pp 4595–4611
- [43] S.M. Senn, D. Poulikakos, Multiphase transport phenomena in the diffusion zone of a PEM fuel cell, *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, **127** (11), 2005, pp 1245-1259
- [44] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell, *Journal of Power Sources*, **145** (2), 2005, pp 416-427
- [45] M.M. Mezedur, M. Kaviany, W. Moore, Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity, *AIChE Journal*, **48** (1), 2002, pp 15-24
- [46] M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structure, *AIChE Journal*, **39** (3), 1993, pp 397-412
- [47] D. Kramer, S.A. Freunberger, R. Flückiger, I.A. Schneider, A. Wokaun, F.N. Büchi, G.G. Scherer, Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **612** (1), 2008, pp 63-77



## Mouillabilité et pression capillaire

- [48] M. Acosta, C. Merten, G. Eigenberger, H. Class, R. Helmig, B. Thoben, H. Müller-Steinhagen, Modeling non-isothermal two-phase multicomponent flow in the cathode of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **159** (2), 2006, pp 1123-1141
- [49] P.K. Sinha, C.Y. Wang, Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell, *Chemical Engineering Science*, **63** (4), 2008, pp 1081-1091
- [50] T. Koido, T. Furusawa, K. Moriyama, K. Takato, Two-phase transport properties and transport simulation of the gas diffusion layer of a PEFC, *ECS Transactions*, **3** (1), 2006, pp 425-434
- [51] T.V. Nguyen, G. Lin, H. Ohn, X. Wang, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, Measurements. of Two-Phase Flow Properties of the Porous Media Used in PEM Fuel cells, *ECS Transactions*, **3** (1), 2006, pp 415-423
- [52] J.D. Fairweather, P. Cheung, J. St-Pierre, D.T. Schwartz, A microfluidic approach for measuring capillary pressure in PEMFC gas diffusion layers, *Electrochemistry Communications*, **9** (9), 2007, pp 2340-2345
- [53] M.C. Leverett, Capillary behavior in porous solids. *Transactions of the AIME*, **142**, 1941, pp 152-169
- [54] K.S. Udell, Heat transfer in porous media considering phase change and capillarity - the heat pipe effect, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **28**(2), 1985, pp 485-495
- [55] R.J. Lipinski, A coolability model for postaccident nuclear reactor debris, *Nuclear Technology*, **65** (1), 1984, pp 53-66
- [56] K. Grosser, R.G. Carbonell, S. Sundaresan, Onset of pulsing in two-phase cocurrent downflow through a packed bed, *AIChE Journal*, **34** (11), 1988, pp 1850-1860
- [57] R.H. Brooks, A.T. Corey, Hydraulic properties of porous media, *Hydrology Paper* (Colorado State University, Fort Collins, Colorado), **3**, 1964, pp 22-27
- [58] M.Th. Van Genuchten, A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 1980, pp 892-898
- [59] E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, On the effectiveness of Leverett approach for describing the water transport in fuel cell diffusion media, *Journal of Power Sources*, **168** (2), 2007, pp 356-368
- [60] E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, A design tool for predicting capillary transport characteristics of a fuel cell diffusion media using an artificial neural network, *Journal of Power Sources*, **176** (1), 2008, pp 191-199
- [61] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **173** (1), 2007, pp 277-290
- [62] P.K. Sinha, C.Y. Wang, Pore-network modeling of liquid water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, **52** (28), 2007, pp 7936-7945
- [63] B. Markicevic, A. Bazylak, N. Djilali, Determination of transport parameters for multiphase flow in porous gas diffusion electrodes using a capillary network model, *Journal of Power Sources*, **171** (2), 2007, pp 706-717

[64] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, N. Mayer, Two-phase flow and evaporation in model fibrous media – Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **178** (2), 2008, pp 258-268

### Concept d'écoulement de l'eau liquide

[65] A.E. Scheidegger, The Physics of Flow Through Porous Media (3<sup>rd</sup> Edn), University of Toronto Press, Toronto, 1974, ISBN 0-8020-1849-1

[66] F.F. Craig, The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding, Society of Petroleum Engineers, Dallas, 1971, ISBN 0895202026

[67] S. Litster, D. Sinton, N. Djilali, Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, **154** (1), 2006, pp 95-105

[68] U. Pasaogullari, C. Y. Wang, Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (3), 2004, pp A399-A406

### Perméabilité relative

[69] M. Muskat, M. Meres, The flow of heterogeneous fluids, *Physics*, **7**, 1936, pp 346-363

[70] N.T. Burdine, Relative permeability calculations from pore size distribution data, *Transaction of the AIME*, **198**, 1953, pp 71–77

[71] Y. Mualem, G. Dagan, Hydraulic conductivity of soils: Unified approach to the statistical models, *Soil Science Society of America Journal*, **42**, 1978, pp 392–395

[72] A.T. Corey, The interrelation between gas and oil relative permeabilities, *Producers Monthly*, **19** (1), 1954, pp 38-41

[73] W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan, Modeling the Influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer, *Journal of Power Sources*, **144** (1), 2005, pp 42-53

[74] F. Chen, M.H. Chang, C.F. Fang, Analysis of water transport in a five-layer model of PEMFC, *Journal of Power Sources*, **164** (2), 2007, pp 649-658

[75] Z. Zhan, J. Xiao, Y. Zhang, M. Pan, R. Yuan, Gas diffusion through differently structured gas diffusion layers of PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (17), 2007, pp 4443-4451

[76] E. Birgersson, M. Noponen, M. Vynnycky, Analysis of a Two-Phase Non-Isothermal Model for a PEFC, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (5), 2005, pp A1021-A1034

### Modélisation du transport diphasique

[77] C.Y. Wang, P. Cheng, Multiphase flow and heat transfer in porous media, *Advances in Heat Transfer*, **30**, 1997, pp 93-196

[78] C.Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chemical Reviews*, **104**, 2004, pp 4727-4766

[79] L. You, H. Liu, A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **45** (11), 2002, pp 2277-2287

- [80] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **49 (25)**, 2004, pp 4359-4369
- [81] A.Z. Weber, J. Newman, Modeling gas-phase flow in porous media, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **32 (7)**, 2005, pp 855-860
- [82] G. Lin, W. He, T. Van Nguyen, Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **151 (12)**, 2004, pp A1999-A2006
- [83] R. Madhusudana Rao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, S.R. Choudhury, A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode, *Journal of Power Sources*, **173 (1)**, 2007, pp 375-393

### Condition limite dans le canal

- [84] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin, S. Didierjean, A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell: Observation of the in-plane non-homogeneities, *Journal of Power Sources*, **180 (2)**, 2008, pp 748-754
- [85] M.H. Chang, F. Chen, H.S. Teng, Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC, *Journal of Power Sources*, **160 (1)**, 2006, pp 268-276
- [86] H.S. Kim, T.H. Ha, S.J. Park, K. Min, M. Kim, Visualization study of cathode flooding with different operating conditions in a PEM unit fuel cell, *Proceedings of FUELCELL2005, The Third International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology* Ypsilanti, Michigan, May 23–25 (2005).
- [87] T. Ous, C. Arcoumanis, Visualisation of water droplets during the operation of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **173 (1)**, 2007, pp 137-148
- [88] X.G. Yang, F.Y. Zhang, A.L. Lubway, C.Y. Wang, Visualisation of liquid water transport in a PEFC, *Electrochemical and Solid-state Letters*, **7 (11)**, 2007, pp A408-A411
- [89] A. Bazylak, D. Sinton, N. Djilali, Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, **176 (1)**, 2008, pp 240-246
- [90] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, **37 (8)**, 1991, pp 1151-1163

### Couche active - fabrication

- [91] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, **130 (1-2)**, 2004, pp 61-76
- [92] S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, T.H. Lee, Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes, *Electrochimica Acta*, **43 (24)**, 1998, pp 3693-3701
- [93] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **135 (9)**, 1988, pp 2209-2214
- [94] X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, J. Yu, Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **79 (1)**, 1999, pp 75-81

- [95] S.J. Shin, J.K. Lee, H.Y. Ha, S.A. Hong, H.S. Chun, I.H. Oh, Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **106** (1-2), 2002, pp 146-152
- [96] Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) – UMR 6503 CNRS – Université de Poitiers : <http://labo.univ-poitiers.fr/umr6503/>
- [97] Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) – UMR 6606 CNRS – Université d'Orléans : <http://www.univ-orleans.fr/gremi/>
- [98] S. Escribano, P. Aldebert, M. Pineri, Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry, *Electrochimica Acta*, **43** (14), 1998, pp 2195-2202
- [99] A. Fischer, J. Jindra, H. Wendt, Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (3), 1998, pp 277-282
- [100] P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, G. Sundholm, Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode, *Electrochimica Acta*, **48** (28), 2003, pp 4175-4187

### Réaction électrochimique - Modélisation

- [101] G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2003, ISBN 0 8493 0877 1
- [102] Fuel Cell Handbook 7, 2004, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy - National Energy Technology Laboratory
- [103] R. O'Hayre, W. Colella, S.W. Cha, F.B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, New York, 2006, ISBN 0-471-74148-5
- [104] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris, 1996, ISBN 2 7056 6295 2
- [105] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001, ISBN 2 88074 429 6
- [106] J.J. Baschuk, X. Li, Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding, *Journal of Power Sources*, **86** (1-2), 2000, pp 181-196

### Loi de Henry

- [107] P. Atkins, J de Paula, Physical Chemistry (7<sup>th</sup> Edn), Oxford university press, Oxford, 2002, ISBN 0 19 879285 9
- [108] R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, C.P. Thurgood, Henry's Law and the solubilities of reactant gases in the modelling of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **161** (2), 2006, pp 768-774
- [109] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (9), 1992, pp 2477-2491
- [110] Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, Gas Permeation in SPE Method I. Oxygen Permeation Through Nafion and NEOSEPTA, *Journal of the Electrochemical Society*, **131** (4), 1984, pp 769-773

- [111] Z. Ogumi, T. Kuroe, Z. Takehara, Gas Permeation in SPE Method II. Oxygen and Hydrogen Permeation Through Nafion, *Journal of the Electrochemical Society*, **132 (11)**, 1985, pp 2601-2605
- [112] T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabayashi, Y. Kawami, E. Torikai, Gas Permeation Properties of Solid Polymer Electrolyte (SPE) Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **132 (6)**, 1985, pp 1328-1332
- [113] T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, Gas Diffusion in the Dried and Hydrated Nafions, *Journal of the Electrochemical Society*, **133 (1)**, 1986, pp 88-92

### Détermination expérimentale des paramètres de la réaction électrochimique

- [114] M. Boillot, Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM, Thèse de doctorat INPL, 2005
- [115] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, A. Damjanovic, Kinetics and mechanism of O<sub>2</sub> reduction at Pt in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, **25 (11)**, 1980, pp 1491-1496
- [116] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface – a microelectrode investigation, *Journal of the Electrochemical Society*, **139 (9)**, 1992, pp 2530-2537
- [117] P.D. Beattie, V.I. Basura, and S. Holdcroft, Temperature and pressure dependence of O<sub>2</sub> reduction at Pt|NafionR 117 and Pt|BAMR 407 interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **468 (2)**, 1999, pp 180-192
- [118] L. Zhang, C. Ma, S. Mukerjee, Oxygen reduction and transport characteristics at a platinum and alternative proton conducting membrane interface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **568 (1-2)**, 2004, pp 273-291.
- [119] F.A. De Bruijn, R.C. Makkus, R.K.A.M. Mallant, G.J.M. Janssen, Materials for state-of-the-art PEM fuel cells, and their suitability for operation above 100°C, in *Advances in FC 07*, Elsevier, Amsterdam, 2007, ISBN 978 0 08 045394 1
- [120] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/NafionR interface: electrode kinetics and mass transport, *Journal of the Electrochemical Society*, **139 (10)**, 1992, pp 2856-2862
- [121] O. Solorza-Feria, S. Durón, Temperature effects for oxygen reduction on Ru-nanoparticles in acid solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, **27 (4)**, 2002, pp 451-455
- [122] S. Holdcroft, M. S. Abdou, P. Beattie, V. Basura, The effect of temperature and pressure on the oxygen reduction reaction in polyelectrolyte membranes, *New Mater. Fuel Cell Mod. Battery Syst. II, Proc. Int. Symp., 2nd*, 1997, pp 861-863

### Modélisation des électrodes

- [123] W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan, An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters, *Electrochimica Acta*, **50 (16-17)**, 2005, pp 3359-3374
- [124] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D. J. Nelson, M. R. von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, *Journal of Power Sources*, **115 (1)**, 2003, pp 81-89

- [125] F. Jaouen, G. Lindbergh, K. Wiezell, Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes II. Experimental Characterization of the PEFC Cathode, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (12), 2005, pp A1711-A1717
- [126] K. Broka, P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (2), 1997, pp 117–123
- [127] S. Um, C.Y. Wang, Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **125** (1), 2004, pp 40-51
- [128] T. Zhou, H. Liu, A 3D model for PEM fuel cells operated on reformat, *Journal of Power Sources*, **138** (1-2), 2004, pp 101-110
- [129] N. Djilali, Analysis of Water Transport in PEMFCs, BIRS-Computational Fuel Cell Dynamics II, Banff, 2003
- [130] T. Berning, N. Djilali, A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (12), 2003, pp A1589–A1598
- [131] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, **105** (1), 2002, pp 13-19
- [132] D. Harvey, J.G. Pharoah, K. Karan, A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer, *Journal of Power Sources*, **179** (1), 2008, pp 209-219
- [133] M.V. Williams, K.H. Russell, J.M. Fenton, Influence of convection through gas-diffusion layers on limiting current in PEM FCs using a serpentine flow field, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (10), 2004, pp A1617-A1627
- [134] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **178** (1), 2008, pp 103-117
- [135] Z. Liu, Z. Mao, C. Wang, A two dimensional partial flooding model for PEMFC, *Journal of Power Sources*, **158** (2), 2006, pp 1229-1239
- [136] G. He, P. Ming, Z. Zhao, A. Abudula, Y. Xiao, A two-fluid model for two-phase flow in PEMFCs, *Journal of Power Sources*, **163** (2), 2007, pp 864-873



# Chapitre 4 : Modélisation bi-dimensionnelle d'une cellule de PEMFC

1. Quelle(s) simulation(s) numérique(s) pour les PEMFC ?	181
Synthèse bibliographique	182
Un outil pour le LEMTA ...	184
2. Introduction du modèle 1D + 1D d'une cellule	185
2.1. Hypothèses	185
2.2. Principe de construction	185
3. Transferts de matière et de charges sur une tranche	188
3.1. Résolution du transfert de matière sur une tranche	188
3.1.1. Transferts de matière dans les GDL	188
3.1.2. Conditions aux interfaces	189
3.1.3. Transferts de matière dans la membrane	190
3.1.4. Détermination du flux d'eau local $N_{H_2O}^m$	190
3.2. Résolution du transfert de charges sur une tranche	192
3.2.1. Transferts de charges dans l'AME	192
3.2.2. Détermination de la densité de courant locale	193
3.3. Conclusions	194
4. Résolution pseudo 2D	195
4.1. Procédure itérative à co-courant	195
4.2. Variations locales	197
Variations locales de la composition des gaz à la cathode	197
Variations locales du flux d'eau $N_{H_2O}^m$ et de la densité de courant $i$	198
Conclusion	199



4.3. Convergence sur la densité de courant	200
Détermination de la densité de courant moyenne sur la cellule $i_{cell}$	200
Influence du nombre de tranches $N$	200
4.4. Résolution à contre-courant	201
4.5. Conclusions	202
5. Validation du modèle	203
5.1. Comparaison des résultats locaux	203
Présentation de la pile 2D	203
Comparaison des résultats numériques avec les données expérimentales	204
Conclusion	206
5.2. Étude prédictive des performances locales	206
Influence de l'humidité relative de l'air $HR_{Air}$ sur les performances locales	206
Influence de la température $T$ sur les performances locales	207
Conclusion	208
6. Simulation globale des performances	208
Performances électriques d'une cellule	208
Coefficient de partage et gestion de l'eau	209
7. Conclusions et perspectives	210
<i>Bibliographie</i>	211

Dans les chapitres 2 et 3, les transferts couplés de matière et de charges dans les composants du cœur de pile ont été modélisés que ce soit à l'échelle microscopique ou mésoscopique. Les modélisations à ces échelles sont essentielles, mais il est tout aussi important de pouvoir représenter les phénomènes à l'échelle d'une cellule. Les modélisations macroscopiques sont des outils performants pour concevoir et développer les PEMFC : idéalement, ils permettent de prédire globalement et localement les performances d'une cellule ou d'un stack pour différentes conditions de fonctionnement et d'interpréter certaines observations expérimentales.

## 1. Quelle(s) simulation(s) numérique(s) pour les PEMFC ?

Une des difficultés de la modélisation des PEMFC provient de la complexité d'une cellule élémentaire : le cœur de pile est en effet composé de plaques bipolaires, de couches de diffusion, de couches actives et d'un électrolyte. Lors de la modélisation, il convient de distinguer :

- ♦ les matériaux du cœur de pile. Ils sont de nature différente et cela nécessite d'identifier de nombreuses interfaces entre ces milieux.
- ♦ la nature des phénomènes physiques se produisant dans chaque élément. Par exemple, l'AME et les GDL sont le lieu de phénomènes complexes de transferts couplés (matière-charges-chaleur). Les couches actives sont des milieux réactifs. Dans les canaux de distribution, les écoulements de l'hydrogène et de l'air sont multidimensionnels et la composition molaire des gaz varie. Pour les piles fonctionnant à basse température, la présence de l'eau liquide doit être également prise en compte dans la modélisation du fonctionnement du cœur de pile.

La simulation numérique est une approche, parmi d'autres, qui permet d'étudier le fonctionnement d'une cellule de PEMFC. Sa spécificité est d'analyser des phénomènes qui par leur complexité échappent au calcul « traditionnel ». La complexité peut provenir du nombre d'objets ou du nombre de phénomènes à prendre en compte, ou bien encore du nombre de paramètres incorporés dans les modèles. La simulation numérique est dotée de trois outils :

- ♦ des modèles mathématiques (ensemble d'équations) qui décrivent les phénomènes étudiés. Ces modèles sont généralement établis et validés en amont des simulations. Il est également nécessaire de posséder des données ou des valeurs pour implémenter les modèles mathématiques utilisés.
- ♦ des méthodes ou algorithmes qui permettent à l'outil informatique de résoudre ces équations,
- ♦ l'outil informatique et sa capacité de calcul.

Dans la mesure du possible, il est important de vérifier les résultats des simulations en les comparant à des données expérimentales. Sans prétendre à une description exhaustive, on peut dire que les simulations numériques peuvent permettre de comprendre, prédire ou concevoir [1]. De plus, comparée aux expériences, la simulation est moins coûteuse en temps et en argent et permet d'étudier des conceptions de cellule plus innovantes.

## Synthèse bibliographique

La littérature traitant des PEMFC regorge de résultats de simulations numériques. Ils sont obtenus pour des descriptions géométriques différentes :

- ♦ dent-canal (étude locale) ou demi-cellule ou cellule complète,
- ♦ 1D ou 2D ou 3D,

avec des niveaux de description physique des phénomènes de transport variés :

- ♦ résolution des transferts de matière dans la membrane vs. transport ramené à un coefficient de partage constant,
- ♦ résolution des transferts de matière dans le canal vs. écoulement piston,
- ♦ étude des interfaces,
- ♦ électrodes surfaciques vs. électrodes volumiques,
- ♦ isotherme vs. étude thermique,
- ♦ monophasique vs. diphasique.

Une difficulté supplémentaire des simulations numériques des PEMFC peut provenir de la dynamique du système et du caractère transitoire des phénomènes étudiés.

Dans l'ensemble, les temps de calcul dépendent de la complexité de la géométrie et des phénomènes considérés. Des modèles analytiques permettent de décrire avec précision le transport dans une direction privilégiée, généralement la direction transverse à l'électrolyte. Baschuck et Li [2] ont présenté des résultats pour une demi-cellule et ont évalué les performances électriques en fonction du degré de noyage. Djilali et Lu [3] et Weber et Newman [4] proposent une étude d'une cellule non-isotherme. Les écoulements diphasiques sont pris en compte dans les travaux de Nam et Kaviany [5], Lin et al. [6] et Song et al. [7]. Des travaux plus spécifiques à la membrane et aux couches de diffusion sont mentionnés dans les Chapitres 2 et 3.

Bien que les modèles 1D puissent être résolus rapidement, ils ne permettent pas de prédire complètement le fonctionnement d'une cellule. Pour cela, Costamagna [8], Costamagna et Srinivasan [9] et Djilali et Lu [3] suggèrent que les simulations multidimensionnelles sont nécessaires afin de tenir compte de la variation de la température et de la composition des gaz dans les canaux d'alimentation. Cela implique dans ce cas de prendre une dimension supplémentaire dans la description d'une cellule. En cela, de nombreux travaux portant sur des simulations numériques 3D ont été accomplis dans différents groupes parmi lesquels ceux de :

- ♦ Prof. Trung Van Nguyen (Department of Chemical and Petroleum Engineering – University of Kansas [10]),
- ♦ Prof. Chao-Yang Wang (Electrochemical Engine Center – Pennstate University [11]),
- ♦ Prof. John Van Zee (Department of Chemical Engineering – University of South Carolina [12]),
- ♦ Prof. Ned Djilali (Institute for Integrated Energy Systems, University of Victoria [13]).

Dans leur ensemble, les simulations 3D conduisent à des temps de calcul élevés, en particulier lorsque les écoulements diphasiques sont pris en compte. En conséquence, on se concentre uniquement sur les simulations 2D, dont une analyse bibliographique est proposée ci-dessous.

Parmi les premières simulations multidimensionnelles, des modèles 2D traitant de la gestion de l'eau et de la chaleur ont été développés par Fuller et Newman [14] et Nguyen et White [15]. Fuller et Newman ont résolu le transport dans la membrane à l'aide de la théorie des solutions concentrées et ont pris en compte les variations de la température et de la composition des gaz dans la direction parallèle au plan des électrodes. Un modèle isotherme bi-dimensionnel a été présenté par Nguyen et White, qui considèrent uniquement les transferts dans la membrane à l'aide du modèle de Springer et al. [16] ; mais, le transport n'est pas résolu complètement. Ces premières simulations bi-dimensionnelles ont pour objectif principal de fournir des informations sur le fonctionnement interne d'une cellule.

Durant les 10 dernières années, on peut distinguer de nombreuses simulations 2D [17-33]. La CFD (« Computational Fluid Dynamics ») est un outil numérique qui permet de simuler le fonctionnement d'une cellule complète [17, 18, 27] ou d'une demi-cellule, la cathode en général [20, 22, 23, 25, 31]. Dans ce cas, les écoulements dans les canaux sont généralement modélisés [17, 23, 25, 27]. Or, ces techniques peuvent parfois s'avérer complexes à mettre en oeuvre et une simplification consiste à accomplir une simulation pseudo-2D. Les flux dans le cœur de pile (GDL, électrode, membrane) sont modélisés dans la direction transverse et sont fonctions des conditions limites dans le canal. Les écoulements dans les canaux sont des écoulements piston, et un bilan de matière permet de prendre en compte la variation de la composition des gaz.

Les simulations pseudo-2D nécessitent de résoudre les transferts de matière dans le cœur de pile. Les écoulements de gaz dans les GDL sont généralement modélisés par les équations de Maxwell-Stefan. Toutefois, des alternatives plus simples consistent à modéliser ces transferts à l'aide d'une loi de Fick [23, 26, 29] ou à les négliger [19, 28, 30]. Différents modèles sont utilisés pour déterminer le flux d'eau traversant la membrane : le modèle de Bernardi-Verbrugge [18], le modèle de Fuller [20, 21] ou le modèle de Springer [19, 22, 23, 25, 27, 30-33]. Pour ce dernier modèle, les transferts sont soit complètement résolus [19, 27, 31, 33], soit simplifiés et pris en compte par l'intermédiaire d'un coefficient électro-osmotique effectif  $\alpha$  [22, 23, 25, 30, 32].

Souvent, la cellule [18, 20, 21, 25, 26, 27] ou uniquement le cœur de pile [19, 28, 30] sont supposés isothermes. Les couplages entre les transferts de matière et de chaleur sont étudiés par Rowe et Li [24] et Freunberger et al. [33]. Ils montrent qu'il existe une non-uniformité de la température dans le cœur de pile. La température est plus élevée au niveau de la membrane que dans le canal. Ces variations influencent peu les transferts de matière lorsqu'ils sont monophasiques [34]. En revanche, les écoulements diphasiques dépendent de la température et de ses variations. Natarajan et Van Nguyen [22] sont les premiers à décrire les écoulements diphasiques dans les GDL des PEMFC. Ils utilisent les lois de Darcy généralisées et supposent que l'eau liquide s'écoule de l'électrode vers le canal par capillarité. Peu après, Wang et al. [23] introduisent la théorie des mélanges multiphasiques pour décrire ces écoulements. Les deux théories décrivant les écoulements diphasiques ont été présentées dans le Chapitre 3. Ils ont été repris ultérieurement dans d'autres simulations [21, 25, 27, 31, 33].

Quelques études ne prennent en compte que les transferts de matière [20, 21, 25] et supposent que la densité de courant  $i$  est uniforme sur toute la cellule. Or, les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques dans lesquels les transferts de charges doivent être considérés. Par exemple, il a été vu dans le Chapitre 2 que la membrane est le lieu de transferts couplés de matière et de charges. En particulier, la conduction protonique dépend de l'hydratation de la membrane et des conditions aux interfaces. Or, il est fréquent que le couplage ne soit pas pris en compte et que les chutes ohmiques soient calculées en supposant que la conductivité ionique de la membrane  $\sigma_{H^+}$  est constante [24, 26, 29, 30, 32, 33].

Les réactions électrochimiques doivent également être étudiées. On a vu dans le Chapitre 3 qu'il existe plusieurs approches pour modéliser le comportement des électrodes. Dans la majorité des cas, les polarisations d'activation sont décrites par la loi de Butler-Volmer. Les effets de l'eau liquide sont pris en compte par Natarajan et Van Nguyen à l'aide d'un facteur  $(1 - S_l^{elec})$ . Kulikovsky [29] et Freunberger et al. [33] utilisent une loi de Tafel modifiée et introduisent un courant limite dans leur étude. Mais, d'autres études considèrent la structure volumique de l'électrode dans leur simulation en utilisant un modèle d'agglomérat [19, 26, 27] ou de GDE homogène [24].

En général, l'ensemble des modèles permet de simuler les performances électriques d'une PEMFC en ajustant de manière optimale les paramètres. Les modélisations et leur intégration numérique à l'échelle macroscopique sont alors des outils performants pour concevoir et développer les PEMFC et permettent de prédire globalement et localement les performances d'une cellule ou d'un stack pour différentes conditions de fonctionnement. Les informations collectées portent sur le comportement électrique local d'une pile à combustible, sur la concentration en gaz réactifs, sur la distribution des températures ou bien encore sur l'apparition de l'eau liquide dans les GDL.

Toutefois, peu d'auteurs valident leurs résultats numériques en les confrontant à des résultats expérimentaux globaux (type coefficient de partage) :

- ◆ Hsing et Futerko [20] comparent leur résultat avec les données de Büchi et Srinivasan [35].
- ◆ Janssen [21] valide son modèle avec ses propres résultats expérimentaux [36].
- ◆ Murahashi et al. [32] se concentrent sur le coefficient électro-osmotique effectif.

ou à des résultats expérimentaux locaux :

- ◆ Berg et al. [28] comparent leur densité de courant locale avec les données de Stumper et al. [37].
- ◆ Freunberger et al. [33] en font de même avec les résultats de Schneider et al. [38].

Les quelques études qui s'attachent à prédire les évolutions d'un coefficient de partage obtiennent des résultats souvent différents des données expérimentales. De même, si la comparaison a lieu localement, les erreurs entre les résultats numériques et expérimentaux sont parfois importantes. Ces quelques études montrent donc qu'il est difficile de prédire avec pertinence la gestion de l'eau, ainsi que le comportement électrique local d'une PEMFC. Or, *in fine*, les simulations associées aux modélisations doivent pouvoir fournir des informations sur les mécanismes de transport dans le cœur de pile et sur le comportement électrochimique de la cellule.

## Un outil pour le LEMTA ...

L'objectif de ce chapitre est de modéliser une cellule de PEMFC selon 2 dimensions et de prédire localement les performances électriques et globalement des coefficients de partage de l'eau. Le modèle est construit à partir des descriptions de l'AME et des GDL effectuées dans les chapitres 2 et 3 et une attention particulière est portée aux interfaces et aux conditions limites. L'évolution de la composition des gaz dans les canaux est prise en compte dans la modélisation.

Afin de valider la modélisation, les résultats locaux des simulations numériques sont comparés avec les données expérimentales d'une pile 2D mise au point au laboratoire [39]. S'en suit un balayage des paramètres de fonctionnement (tels que la température, l'hygrométrie, la stoechiométrie) et l'étude de leur influence sur les performances électriques et la gestion de l'eau locale d'une cellule.

À l'échelle d'une cellule, la tension, le courant moyen et les coefficients de partage sont déterminés numériquement et comparés aux valeurs expérimentales présentées au Chapitre 5.

## 2. Introduction du modèle 1D + 1D d'une cellule

### 2.1. Hypothèses

Les hypothèses de la modélisation développée dans ce chapitre sont les suivantes :

- ◆ la pile à combustible fonctionne en régime permanent.
- ◆ La cellule est supposée
  - isopotentielle,
  - isotherme,
  - isobare : la pression totale des gaz est constante, négligeant ainsi les pertes de charge dans les canaux d'alimentation et dans les GDL.
- ◆ Les gaz obéissent à la loi des gaz parfait.
- ◆ Les couches de diffusion poreuses (GDL) sont homogènes et isotropes.
- ◆ Les pertes ohmiques dans les GDL et les plaques bipolaires sont négligeables.
- ◆ Les couches actives sont considérées comme des interfaces. La limitation au transfert de matière dans les électrodes n'est pas étudiée explicitement.
- ◆ La membrane est imperméable aux gaz. Les propriétés de transport de l'eau et des protons dépendent de la teneur en eau locale.
- ◆ Les contacts entre les différents éléments sont supposés parfaits et les résistances de contact électrique sont nulles.
- ◆ Les contraintes mécaniques subies par les éléments ne sont pas modélisées.
- ◆ Les écoulements se font soit à co-courant, soit à contre-courant.
- ◆ La conception des plaques bipolaires n'est pas prise en compte.

### 2.2. Principe de construction

La construction du modèle se base sur la représentation géométrique d'une cellule de PEMFC présentée sur la Figure 4.1. Sur ce schéma, la cellule est supposée plane, de surface unitaire et on ne tient pas compte de la conception des plaques bipolaires.

Soient  $O_x$  le plan parallèle et  $O_z$  la direction perpendiculaire au plan des électrodes. L'écoulement dans les canaux d'alimentation est supposé uniforme sur toute la direction  $O_x$ , alors que les concentrations des réactants et des produits varient selon la seconde direction  $O_y$ .

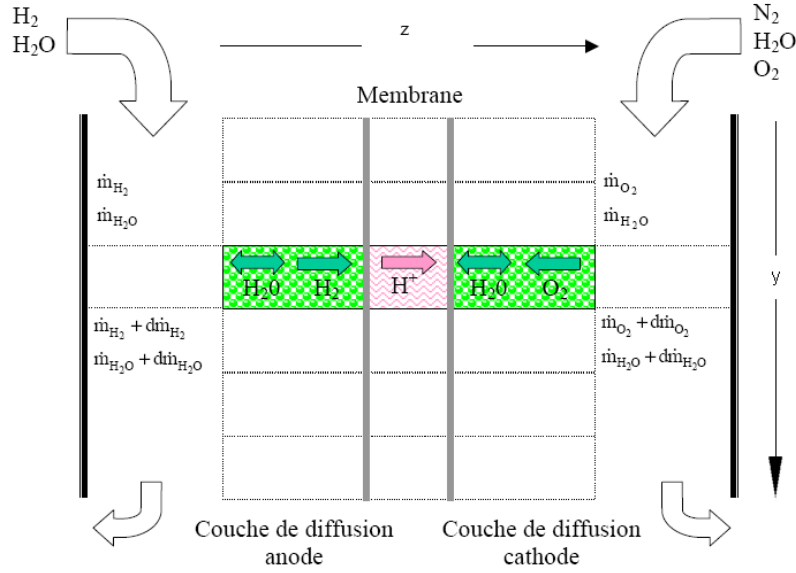


Figure 4.1 : Représentation schématique d'une cellule de PEMFC.

En fonctionnement, une densité de courant moyenne  $i_{cell}$  est débitée dans la cellule et une tension  $U_{cell}$  est fournie. Les quantités de gaz  $N_{gaz}^0$  (ici, d'hydrogène et d'air) entrant dans la cellule dépendent de  $i_{cell}$  à un facteur stœchiométrique  $\lambda_{gaz}$  près :

$$N_{H_2}^0 = \lambda_{H_2} \frac{i_{cell}}{2F} \quad (1)$$

$$N_{Air}^0 = \lambda_{Air} \frac{i_{cell}}{4F} \frac{1}{0,21} \quad (2)$$

Si les gaz sont humidifiés en entrée de cellule, les débits d'eau d'humidification dépendent de l'humidité relative souhaitée  $HR$  et du débit des gaz  $N_{gaz}^0$  :

$$N_{H_2O}^0 = N_{gaz}^0 \frac{\frac{HR}{100}}{\frac{p}{p_{sat}} - \frac{HR}{100}} \quad (3)$$

Compte tenu de la réaction électrochimique, la composition des gaz dans les canaux varie. Afin de prédire ces variations, on découpe la cellule en  $N$  tranches dans lesquelles le transport des espèces est considéré uniquement selon la direction Oz. L'axe Oz est orienté de l'anode vers la cathode et les flux sont comptés positivement dans ce sens. Sur une tranche, les gaz traversent les GDL pour atteindre les zones actives. À l'anode, l'hydrogène est oxydé, libérant ainsi électrons et protons. La consommation de l'hydrogène dépend de la densité de courant locale  $i$  :

$$N_{H_2}^{cons} = \frac{i}{2F} \quad (4)$$

Les électrons circulent par un circuit électrique extérieur et les protons traversent l'électrolyte pour se combiner à l'oxygène à la cathode et former de l'eau. La consommation de l'oxygène et la production d'eau liquide sont données par :

$$N_{O_2}^{cons} = \frac{i}{4F} \quad (5)$$

$$N_{H_2O}^{pro} = \frac{i}{2F} \quad (6)$$

Comme cela a été vu dans le chapitre 2, un flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  traverse l'électrolyte. Les flux d'eau évacués de l'AME vers les canaux anodique et cathodique s'expriment alors par :

$$N_{H_2O}^a = N_{H_2O}^m \quad (7)$$

$$N_{H_2O}^c = \frac{i}{2F} + N_{H_2O}^m \quad (8)$$

Entre deux tranches successives, un bilan de matière dans le canal tient compte des flux de gaz consommés et des flux d'eau  $N_{H_2O}^a$  et  $N_{H_2O}^c$ . La procédure est répétée de l'entrée vers la sortie de la cellule.

La résolution globale du modèle consiste donc en une succession de sous-problèmes à résoudre, dont le détail est donné dans la suite de ce chapitre :

- i. Dans un premier temps (cf. paragraphe 3.1), à densité de courant locale  $i$  fixée, le transfert de matière est résolu sur une tranche. Le transport dans les GDL et l'AME dépend des conditions aux limites dans les canaux d'alimentation.
- ii. La seconde étape consiste à résoudre le transfert de charges sur cette même tranche : la densité de courant  $i$  est déterminée de façon à obtenir la tension de cellule  $U_{cell}$  souhaitée (cf. paragraphe 3.2).
- iii. Compte tenu des réactions électrochimiques, la composition des gaz dans les canaux évoluent, et donc les conditions aux limites varient d'une tranche à l'autre. En conséquence, la résolution du transfert de charges et de matière est répétée pour toutes les tranches et permet de calculer une densité de courant moyenne sur toute la cellule. Elle est directement comparée à celle qui a permis d'initialiser la procédure pour déterminer les débits de gaz initiaux en fonction des coefficients stœchiométriques  $\lambda_{H_2}$  et  $\lambda_{Air}$ . Le problème est entièrement résolu dès lors que ces deux densités de courant ont convergé en une seule et même valeur  $i_{cell}$  (cf. paragraphe 4).



### 3. Transferts de matière et de charges sur une tranche

#### 3.1. Résolution du transfert de matière sur une tranche

Aux extrémités d'une tranche, le titre des espèces dans le canal est supposé connu. Pour résoudre le transfert de matière, il est nécessaire de se fixer une densité de courant locale  $i$ . Comme cela a été vu dans le Chapitre 2, le flux d'eau dans la membrane  $N_{H_2O}^m$  peut être déterminé à partir de  $i$  et des conditions limites à ses bornes. Ces dernières dépendent de l'humidité relative ou de la saturation en eau liquide à l'interface avec les GDL. Elles sont déterminées par les transferts de matière dans les GDL. Or, les transferts dans les GDL dépendent du flux d'eau traversant la membrane et des conditions limites dans le canal. Il existe donc un couplage entre les transferts dans la membrane et les GDL, qui nécessite alors de résoudre le problème de manière itérative.

##### 3.1.1. Transferts de matière dans les GDL

Comme cela a été vu dans le Chapitre 3, les écoulements dans les GDL sont soit monophasiques, soit diphasiques et dépendent des conditions limites dans les canaux. Quatre cas sont à distinguer :

- i. Les écoulements sont entièrement monophasiques. Les équations de Maxwell-Stefan permettent de déterminer le titre molaire des espèces gazeuses à l'interface AME/GDL en fonction de  $i$ , de  $N_{H_2O}^m$  et des conditions limites dans le canal.
- ii. Les écoulements sont complètement diphasiques et de l'eau liquide est présente dans le canal avec une saturation en liquide  $S_l^0$ . Les flux d'eau (7) et (8) dans les GDL se décomposent alors en un flux de vapeur saturante  $N_{H_2O}^{vap}$  :

$$N_{H_2O}^{vap} = \frac{N_{H_2} y_{sat}}{(1 - y_{sat})} \quad \text{à l'anode} \quad (9)$$

$$N_{H_2O}^{vap} = \frac{N_{O_2} y_{sat}}{(1 - y_{sat})} \quad \text{à la cathode} \quad (10)$$

et un flux d'eau liquide  $N_{H_2O}^{liq}$  tel que :

$$N_{H_2O}^{liq} = N_{H_2O}^a - N_{H_2O}^{vap} \quad \text{à l'anode} \quad (11)$$

$$N_{H_2O}^{liq} = N_{H_2O}^c + N_{H_2O}^{vap} \quad \text{à la cathode} \quad (12)$$

Aux électrodes, les équations de Maxwell-Stefan permettent de calculer les titres de l'hydrogène  $y_{H_2}^{elec}$  et de l'oxygène  $y_{O_2}^{elec}$  et la loi de Darcy généralisée les saturations en liquide  $S_l^{elec}$ .

- iii. Pour des alimentations à co-courant, il se peut que le canal ne soit pas saturé, contrairement aux électrodes. Ce cas est présenté sur la Figure 4.2 à l'anode. En entrée de GDL, l'écoulement est alors monophasique. Les équations de Maxwell-Stefan sont valables tant que la saturation n'est pas atteinte. On note  $z_l$  la position dans la GDL où le titre de l'eau

atteint le titre de saturation  $y_{sat}$  et où l'eau liquide apparaît. Entre  $z_l$  et  $E_{GDL}$ , l'écoulement diphasique est décrit par la loi de Darcy généralisée en écrivant qu'en  $z_l$ , la saturation en liquide est nulle.

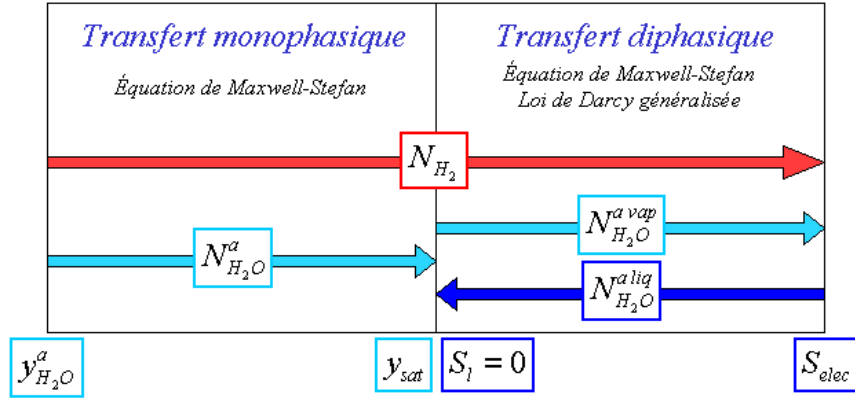


Figure 4.2 : Cas où la saturation est atteinte dans le diffuseur anodique.

- iv. Le cas inverse, canal saturé et électrode non saturée, peut également exister pour certaines conditions de fonctionnement, par exemple pour des alimentations à contre-courant. Comme précédemment, il faut alors chercher la position  $z_g$  dans la GDL où la transition entre les deux modes de transfert se produit.

Aux interfaces GDL/AME, on connaît donc les fractions molaires  $y_{H_2O}^{elec}$  ou la saturation en liquide  $S_l^{elec}$ .

### 3.1.2. Conditions aux interfaces

Soient  $\lambda^a$  et  $\lambda^c$  les teneurs en eau dans la membrane aux interfaces avec les GDL :

- ♦ pour de la vapeur d'eau, elles sont données par

$$\lambda_{vap}(T) = \lambda_{30^\circ C} + (\lambda_{80^\circ C} - \lambda_{30^\circ C}) \frac{(T - 273 - 30)}{(80 - 30)} \quad (13)$$

$\lambda_{30^\circ C} = f(HR)$  et  $\lambda_{80^\circ C} = f(HR)$  sont données par les isothermes de sorption [16, 40].

- ♦ pour une membrane plongée dans l'eau liquide, la teneur en eau  $\lambda_{liq}$  est fonction de la température [40] :

$$\lambda_{liq} = 9,38 + 0,138 T \quad (14)$$

Dans le cas d'une membrane partiellement saturée avec de l'eau liquide, on suppose que la teneur en eau est fonction de la saturation à l'électrode  $S_l^{elec}$  :

$$\lambda(S_l^{elec}) = S_l^{elec} \lambda_{liq} + (1 - S_l^{elec}) \lambda_{vap} \quad (15)$$

Une hypothèse analogue a également été utilisée par [4, 16]. Ainsi, si la membrane est saturée de part et d'autre, la relation (15) rend la diffusion dans la membrane de l'eau possible.

### 3.1.3. Transferts de matière dans la membrane

Les phénomènes de transport dans la membrane ont été étudiés dans le Chapitre 2. Parmi les différents modèles proposés, Okada et al. [41] affirment que le flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  traversant l'électrolyte est fonction de la densité de courant  $i$  et de l'hydratation des gaz à son contact. Ce flux d'eau dépend d'un coefficient électro-osmotique  $\xi$  et d'un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_{H_2O}^m$ . Ici, on retient le cas pour lequel  $\xi=1$  et  $D_{H_2O}^m=D_0 \lambda$ , avec  $D_0=\frac{3,5}{14} 10^{-6} \exp\left(-\frac{2436}{T}\right)$ . L'élaboration de la loi  $\xi=\frac{2,5}{22}\lambda$  n'est pas justifiée, (bien qu'elle soit largement reprise dans la littérature). En revanche, les coefficients de diffusion de l'eau sont généralement dépendant de l'hydratation de la membrane. Les solutions analytiques donnant la teneur en eau locale  $\lambda(z)$  et le flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  en fonction des quantités d'eau aux interfaces  $\lambda_a$  et  $\lambda_c$  sont présentées dans le Tableau 4.1.

	<b>Teneur en eau</b> $\lambda(z)$	<b>Flux d'eau</b> $N_{H_2O}^m$
$\zeta=1$ [42] $D_{H_2O}^m=D_0 \lambda$ [43]	$\lambda=\sqrt{(\lambda_a^2+(\lambda_c^2-\lambda_a^2)\frac{z}{E_m})}$	$N_{H_2O}^m=\frac{i}{F}-D_0\frac{\rho_{dry}}{EW}\frac{\lambda_c^2-\lambda_a^2}{2E_m}$

Tableau 4.1 : Expressions analytiques des profils d'hydratation de la membrane et des flux d'eau.

### 3.1.4. Détermination du flux d'eau local $N_{H_2O}^m$

Des modèles de transport de l'eau sont disponibles pour les GDL et la membrane. Le Tableau 4.2 recense les paramètres utilisés dans cette étude pour les GDL. L'épaisseur de la membrane est fixée à  $E_m=25.10^{-6}m$ ,  $\rho_{dry}=2,02.10^6 kg.m^{-3}$  et  $EW=1100 g.mol^{-1}$ .

<b>GDL</b>	Épaisseur	$150.10^{-6}$	[m]
	Porosité	0,8	[-]
	Perméabilité	$5.10^{-12}$	[m <sup>2</sup> ]
	Pression de déplacement [44]	0,102	[bar]
	Indice de la taille des pores [44]	1,59	[-]

Tableau 4.2 : Paramètres des modèles de transport dans les GDL.

La solution du problème de transfert de matière est la valeur de  $N_{H_2O}^m$ , flux d'eau dans la membrane, qui permet de vérifier les équations du transfert de matière dans les trois couches GDL-Membrane-GDL en fonction des conditions limites dans les canaux et de la densité de courant.

La problématique du transfert de matière sur une tranche est schématisée sur la Figure 4.3. En se fixant un flux d'eau initial  $N_{H_2O}^{m\ initial}$  à travers la membrane, le transfert de matière peut être résolu dans la GDL, ce qui permet ensuite de déterminer les conditions aux interfaces GDL/AME et donc de calculer le flux d'eau traversant la membrane  $N_{H_2O}^m$ .

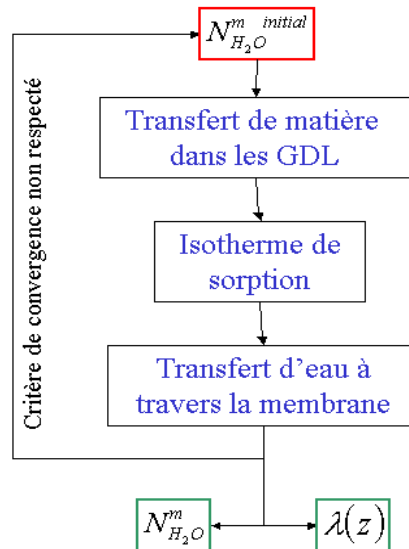


Figure 4.3 : Principe de détermination du flux d'eau traversant la membrane.

La Figure 4.4 présente le flux d'eau calculé en fonction du flux d'eau initial. Les courbes sont tracées pour trois conditions d'humidification dans le canal et deux densités de courant, une faible ( $i = 0.05 \text{ A.cm}^{-2}$ ) et une élevée ( $i = 2 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Sur cette figure, le flux d'eau est compté positif lorsqu'il est orienté de l'anode vers la cathode. Dans chacun des cas, on constate que la courbe noire du flux initial coupe la courbe des flux d'eau calculés  $N_{H_2O}^m$  en un seul point. Cela signifie qu'il existe **une valeur unique du flux d'eau** qui vérifie le bilan d'eau dans les GDL et la membrane pour une densité de courant  $i$  et des conditions limites dans le canal fixes.

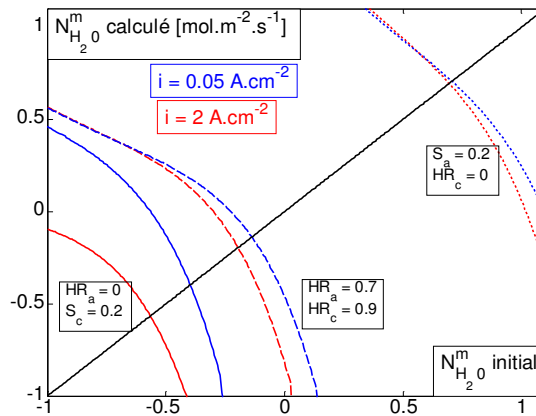


Figure 4.4 : Détermination du flux d'eau traversant la membrane  $N_{H_2O}^m$   
Effets de l'humidification et de la densité de courant.

Lorsque la cathode est saturée et l'anode sèche ( $S_c = 0.2$  et  $HR_a = 0$ ), le flux diffusif est supérieur à l'électro-osmose. Au fur et à mesure que l'humidité à la cathode diminue et que celle à l'anode augmente, le flux d'eau traversant la membrane s'inverse progressivement pour finalement s'orienter de l'anode vers la cathode :  $N_{H_2O}^m > 0$ . La densité de courant influence également les bilans d'eau dans le cœur de pile, comme en témoigne les différences entre les courbes bleues et rouges de la Figure 4.4.

La détermination de  $N_{H_2O}^m$  se fait au moyen d'une méthode par dichotomie au détriment de la méthode du point fixe, car cette dernière ne converge pas systématiquement. Le flux d'eau est déterminé avec une précision à 0,01% près.

### 3.2. Résolution du transfert de charges sur une tranche

#### 3.2.1. Transferts de charges dans l'AME

Les protons formés à l'anode traversent l'électrolyte pour rejoindre la cathode. Le transport des protons dans la membrane a été étudié dans le Chapitre 2. Ici, la conductivité protonique du Nafion 117 est supposée ne dépendre que de la teneur en eau locale et de la température par [16] :

$$\sigma_{H^+}(\lambda, T) = (5,139 \lambda - 3,26) 10^{-1} \exp\left(1263 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad [S.m^{-1}] \quad (16)$$

La résistance protonique surfacique à travers la membrane est donnée par :

$$R_{ohm} = \int_0^{E_m} \frac{1}{\sigma_{H^+}} \cdot dz \quad [\Omega.m^2] \quad (17)$$

À l'aide du profil de teneur en eau  $\lambda(z)$  dans la membrane (cf. Tableau 4.1), la résistance  $R_{ohm}$  peut se calculer analytiquement :

$$R_{ohm} = \frac{2 E_m \exp\left(-1263 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)}{0.5139(\lambda_c + \lambda_a)} \left[ 1 + \frac{0.326}{0.5139(\lambda_c - \lambda_a)} \log\left(\frac{0.5139\lambda_c - 0.326}{|0.5139\lambda_a - 0.326|}\right) \right] \quad (18)$$

La chute ohmique de potentiel associée est égale à :

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} i \quad (19)$$

Récemment, des études réalisées avec des membranes Gore montrent que leur conductivité ionique est différente de celle des membranes Nafion [44]. Pour modéliser les performances d'une cellule dans une gamme de puissance réaliste, il convient de multiplier la résistance au transfert des protons à l'aide d'un coefficient multiplicateur  $k$ .

$$R_{ohm \text{ Gore}} = k R_{ohm \text{ Nafion}} \quad (20)$$

En analysant les résultats de [45], le coefficient multiplicateur est estimé à  $k = 2$ .

Comme cela a été vu dans le Chapitre 3, les polarisations d'activation sont évaluées par une loi de Butler-Volmer simplifiée. La réduction de la surface active en présence d'eau liquide est prise en compte en introduisant un facteur  $(1 - S_l^{elec})$ .

À l'anode, cela donne :

$$\eta_a = \frac{RT}{2F} \log\left(\frac{i}{i_0^a (1 - S_l^{elec})}\right) \quad (21)$$

À la cathode, cela donne :

$$\eta_c = \eta_{act} + \eta_{conc} \quad (22)$$

$$\eta_{act} = \frac{RT}{2F} \log \left( \frac{i}{i_0^c (1 - S_i^{elec})} \right) \quad (23)$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \frac{y_{O_2}^{elec}}{y_{O_2}^{ref}} \right) \quad (24)$$

avec  $i_0$  le courant d'échange de la demi-réaction électrochimique et  $y_{O_2}^{ref}$  la concentration en oxygène de référence. En l'absence d'eau liquide, le titre  $y_{O_2}^{elec}$  est déterminé à partir de la résolution des transferts de matière dans la GDL. Lorsque de l'eau liquide est présente au niveau de l'électrode, le transport des gaz vers les sites réactifs est limité et le titre  $y_{O_2}^{elec}$  diminue.

$i_L$  représente la densité de courant pour lequel les concentrations en réactifs sont nulles au niveau du catalyseur. Dans le paragraphe 2.3 du Chapitre 3, il a été vu que  $i_L$  est directement proportionnel à  $y_{O_2}^{elec}$ .

Le Tableau 4.3 présente les paramètres utilisés pour l'électrode pour cette simulation et on suppose que  $k = 5$ .

<b>ELECTRODES</b>	Courant d'échange anode	50	[A.cm <sup>-2</sup> ]
	Courant d'échange cathode	0,02	[A.cm <sup>-2</sup> ]
	Pente de Tafel (anode / cathode)	0,03	[V]
	Courant limite	$1.5 \cdot 10^4$	[A.cm <sup>-2</sup> ]
	Titre de référence en oxygène	0,21	[-]

Tableau 4.3 : Paramètres du modèle d'électrode.

### 3.2.2. Détermination de la densité de courant locale

Une tranche élémentaire est assimilée à un circuit électrique en série. La tension délivrée aux bornes de la tranche est définie comme la tension maximale récupérable  $E_0$  corrigée de toutes les surtensions, soit :

$$U = E_0 - \eta_a + \eta_c - \eta_{ohm} \quad (25)$$

avec  $E_0 = E_{Gibbs} - \frac{RT}{2F} \log \left( \sqrt{y_{O_2}^{canal} y_{H_2}^{canal}} \right)$ .

Ici, la cellule est supposée isopotentielle et elle délivre une tension  $U_{cell}$ . En connaissant les conditions limites dans les canaux et en fixant les paramètres de fonctionnement, on a vu qu'il existe un flux d'eau unique  $N_{H_2O}^m$  qui vérifie les bilans de matière dans les GDL et la membrane.

L'étape suivante consiste à résoudre le transfert de charges sur la tranche en faisant varier la densité de courant  $i$  jusqu'à ce que  $U = U_{cell}$ . Sur la Figure 4.5.a sont tracées les courbes de polarisation d'une tranche pour quatre conditions aux limites différentes dans le canal. Lorsque  $i$  augmente, la tension diminue sans discontinuité et de manière monotone vers une tension nulle.

Sur la Figure 4.5.a, si on fixe par exemple  $U_{cell}=0,2 \text{ V}$ , on constate alors qu'il existe **une valeur unique de la densité de courant** pour laquelle  $U=U_{cell}$ .

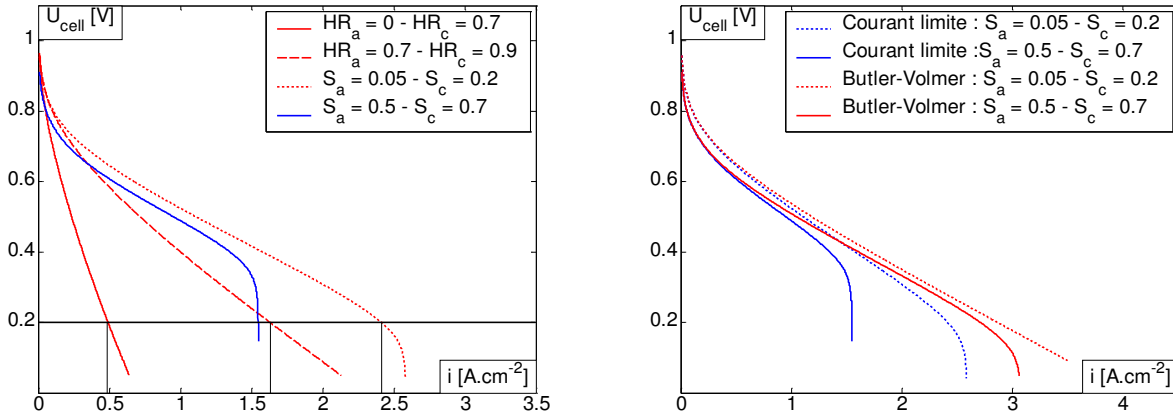


Figure 4.5 : Courbes de polarisation 1D – Effets de l'humidification (a) et étude du modèle du courant limite (b).

Tant que l'eau liquide n'apparaît pas aux électrodes, une meilleure humidification de la tranche induit des performances électriques plus élevées : les pertes ohmiques sont de moins en moins pénalisantes, alors que les pertes d'activation et de concentration sont pratiquement inchangées. Graphiquement, si  $U_{cell}=0,2 \text{ V}$ , la densité de courant  $i$  de la tranche augmente avec l'humidité relative. Par contre, l'apparition de l'eau liquide perturbe le fonctionnement local de la pile. Bien que la conduction protonique soit améliorée du fait de la meilleure hydratation de la membrane, les réactions électrochimiques sont légèrement pénalisées par la présence d'eau liquide. La tension  $U_{cell}$  diminue d'autant plus que la saturation  $S_l^{elec}$  aux électrodes augmente.

La Figure 4.5.b présente les performances électriques d'une tranche en introduisant ou non la notion de courant limite. Sans courant limite, la présence de l'eau liquide limite peu la diffusion de l'oxygène et la chute de  $U_{cell}$  liée à l'eau liquide n'apparaît que pour des densités de courant très élevées ou pour des niveaux de saturation élevés. Or, on va voir dans le paragraphe 4.2 que les niveaux de saturation ne sont pas très élevés ( $S_l^{elec} < 0,2$ ). En vue d'avoir quand même un effet de l'eau liquide sur les performances électriques, il convient d'utiliser le modèle du courant limite.

En pratique, la détermination de  $i$  sur une tranche se fait en deux étapes. Dans un premier temps, on cherche la densité de courant maximale  $i_{max}$  pour laquelle  $U=0 \text{ V}$ . Puis, on cherche par dichotomie dans l'intervalle  $[0, i_{max}]$  la densité de courant  $i$  correspondant à  $U=U_{cell}$ . La résolution numérique se fait à l'aide d'un code de calcul programmé en FORTRAN. La procédure est basée sur une « méthode du nombre d'or » et permet de déterminer  $i$  à 0,1 % près.

### 3.3. Conclusions

Lorsque les conditions aux limites dans le canal et la tension de cellule  $U_{cell}$  sont fixées, on vient de montrer qu'il existe une seule densité de courant  $i$  et un seul flux d'eau traversant la membrane  $N_{H_2O}^m$  qui vérifient les équations du transfert de matière et de charges sur une tranche.

Parmi les modèles de transport proposés pour la membrane (cf. Chapitre 2), on a fait le choix du modèle où  $\zeta=1$  et  $D_{H_2O}^m = D_0 \lambda$ , avec  $D_0 = \frac{3,5}{14} 10^{-6} \exp\left(-\frac{2436}{T}\right)$ . Concernant la modélisation des électrodes, on a opté pour le modèle du courant limite, pour tenir compte de la limitation de la diffusion de l'oxygène dans la phase aqueuse de l'électrolyte, qui est *a priori* le phénomène limitant.

## 4. Résolution pseudo 2D

Comme cela a été vu dans le paragraphe 2.1, la suite de la procédure de résolution consiste à prendre en compte les variations de la composition des gaz dans les canaux du fait de la consommation des réactifs et de la production d'eau. Cette étape est développée dans cette section. Les évolutions dans les canaux vont dépendre de l'alimentation de la cellule : à co-courant ou à contre-courant.

### 4.1. Procédure itérative à co-courant

Considérons le cas où la cellule est alimentée à co-courant et intéressons-nous à la tranche  $k$ . En entrée de tranche, les titres des espèces gazeuses ( $y_{H_2}(k)$ ,  $y_{O_2}(k)$  et  $y_{N_2}(k)$ ) et les débits de matière dans les canaux ( $N_{H_2}(k)$ ,  $N_{Air}(k)$ ,  $N_{H_2O}^a(k)$  et  $N_{H_2O}^c(k)$ ) sont supposés connus. Sur cette tranche  $k$ , la résolution des transferts de matière et de charges fournit un flux d'eau local à travers la membrane  $N_{H_2O}^m(k)$  et une densité de courant locale  $i(k)$  lorsque la pression totale des gaz  $p$ , la température  $T$  et la tension de cellule  $U_{cell}$  sont fixées.

La consommation  $N_{H_2}^{cons}$  et  $N_{O_2}^{cons}$  et la production  $N_{H_2O}^{pro}$  des espèces dépendent de la densité de courant locale  $i(k)$  et de la surface  $\Delta S = S/N$  de la tranche. Elles sont données par les relations (4-6). Les flux d'eau  $N_{H_2O}^a$  et  $N_{H_2O}^c$  arrivant dans les canaux anodiques et cathodiques sont déterminés par les équations (7) et (8). Il est alors possible d'effectuer un bilan de matière dans les canaux et de calculer les débits d'hydrogène et d'eau à l'anode à l'entrée de la tranche  $k+1$  :

$$\text{Hydrogène : } N_{H_2}(k+1) = N_{H_2}(k) - (N_{H_2}^{cons}(k)/N) \quad (26)$$



$$\text{Eau anode : } N_{H_2O}^a(k+1) = N_{H_2O}^a(k) - (N_{H_2O}^m(k)/N) \quad (27)$$

et les débits d'air et d'eau à la cathode :

$$\text{Air : } N_{Air}(k+1) = N_{Air}(k) - (N_{O_2}^{cons}(k)/N) \quad (28)$$

$$\text{Eau cathode : } N_{H_2O}^c(k+1) = N_{H_2O}^c(k) + (N_{H_2O}^m(k) + N_{H_2O}^{pro}(k))/N \quad (29)$$

Les bilans de gaz et d'eau dans les canaux sont résumés sur la Figure 4.6 :

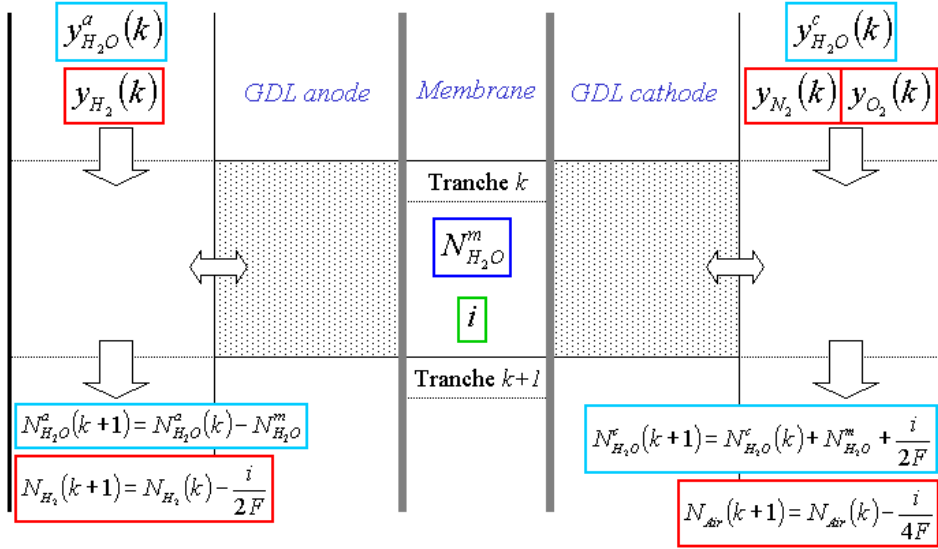


Figure 4.6 : Procédure de résolution itérative sur les tranches.

En sortie de tranche  $k$  (ce qui correspond à l'entrée de la tranche  $k+1$ ), les titres en eau à l'anode et à la cathode se déterminent par :

$$y_{H_2O}^a(k+1) = \frac{N_{H_2O}^a(k+1)}{N_{H_2O}^a(k+1) + N_{H_2}(k+1)} \quad (30)$$

$$y_{H_2O}^c(k+1) = \frac{N_{H_2O}^c(k+1)}{N_{H_2O}^c(k+1) + N_{Air}(k+1)} \quad (31)$$

Tant que les titres en eau dans les canaux sont inférieurs au titre de saturation  $y_{sat}$ , la procédure itérative se déroule en résolvant les équations (26) à (31). En revanche, dès que la saturation est atteinte dans le canal, il est nécessaire de prendre en compte l'écoulement de l'eau liquide. Les titres de la vapeur d'eau sont fixés à  $y_{sat}$  et son débit, par exemple à l'anode  $N_{H_2O}^{a,vap}(k+1)$ , est donné par :

$$N_{H_2O}^{a,vap}(k+1) = N_{H_2}(k+1) \frac{y_{sat}}{1 - y_{sat}} \quad (32)$$

Le débit d'eau liquide  $N_{H_2O}^{a,liq}(k+1)$  se calcule alors par :

$$N_{H_2O}^{a,liq}(k+1) = N_{H_2O}^a(k+1) - N_{H_2O}^{a,vap}(k+1) \quad (33)$$

Comme cela a été mentionné au Chapitre 3, deux cas peuvent être envisagés :

- ♦ les écoulements de l'eau liquide dans les canaux se font par intermittence et ne peuvent être définis de manière continue. En moyenne, la saturation  $S_l^0$  dans le canal est alors supposée nulle :  $S_l^0 = 0$ .
- ♦ des gouttes d'eau sont présentes dans le canal et il est possible de définir une fraction de liquide est présente à l'interface canal/GDL, supposée égale à la saturation dans les canaux  $S_l^0$ . En moyenne, elle peut s'écrire comme le rapport entre les débits volumiques d'eau liquide et de mélange. En pratique, il n'est pas possible de calculer la saturation dans le canal à partir uniquement des débits volumiques sans connaître les vitesses des deux phases :

$$S_l^0(k+1) = \frac{V_{liq}}{V_T} = \frac{N_{H_2O}^{a\ liq}(k+1) \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^{liq}}}{N_{H_2O}^{a\ liq}(k+1) \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^{liq}} + r \left( N_{H_2O}^{a\ vap}(k+1) M_{H_2O} + N_{H_2}(k+1) M_{H_2} \right) \frac{1}{\rho_{H_2O}^{vap} + \rho_{H_2}}} \quad (34)$$

avec  $v_{H_2O}^{liq}$  et  $v_{H_2O}^{vap}$  respectivement les vitesses du liquide et du gaz,  $V_M$  leur volume molaire et  $r = \frac{v_{H_2O}^{liq}}{v_{H_2O}^{vap}}$  leur rapport. On remarque que si  $r \rightarrow 0$ ,  $S_l^0 \rightarrow 1$ . Ce paramètre  $r$  est une donnée du modèle.

Les deux hypothèses  $S_l^0 = 0$  et  $S_l^0 \neq 0$  sont comparées dans la partie suivante.

## 4.2. Variations locales

Dans cette partie, on présente les variations locales de la composition des gaz à la cathode, du flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  et de la densité de courant  $i$ . Les paramètres de fonctionnement de la cellule sont présentés dans le Tableau 4.4. Le nombre de tranches est fixé à  $N=500$ .

<b>Température</b> $T$	70°C
<b>Pression</b> $p$	1,6 bar
<b>Air :</b> $\lambda_{Air}$ - $HR_{Air}$	2 - 70%
<b>Hydrogène :</b> $\lambda_{H_2}$ - $HR_{H_2}$	1,4 - 0%
<b>Tension de cellule</b> $U_{cell}$	$U_{cell} = 0,5 V$

Tableau 4.4 : Conditions opératoires nominales.

### Variations locales de la composition des gaz à la cathode

Les Figures 4.7 présentent les évolutions de l'humidité relative de l'air  $HR_{Air}$  et de la saturation en liquide  $S_l$  dans le canal (Figure 4.7.a) et à l'électrode (Figure 4.7.b). Ces figures sont tracées pour trois cas : soit  $S_l^0 = 0$  dans tout le canal, soit  $S_l^0 \neq 0$  et le paramètre  $r$  peut prendre deux valeurs,  $r = 0,1$  ou  $r = 1$ .

L'humidité relative dans le canal  $HR_{Air}^{canal}$  diminue d'abord en entrée de cellule à la cathode.

L'hydrogène est sec en entrée de cellule et le gradient d'humidité entre les canaux anodique et cathodique est important : les flux d'eau dans chaque compartiment sont orientés de la cathode vers l'anode jusqu'à  $y^*=0,1$ . Plus on avance le long des canaux, plus l'écart d'humidité relative diminue entre les compartiments anodique et cathodique. Une fraction de l'eau de production commence alors à s'écouler vers le canal cathodique et  $HR_{Air}^{elec}$  et  $HR_{Air}^{canal}$  augmentent jusqu'à atteindre la saturation. L'eau liquide apparaît d'abord à l'électrode puis, peu après, dans le canal. À partir de là, le niveau de saturation à l'électrode  $S_l^{elec}$  dépend beaucoup de la condition limite imposée dans le canal.

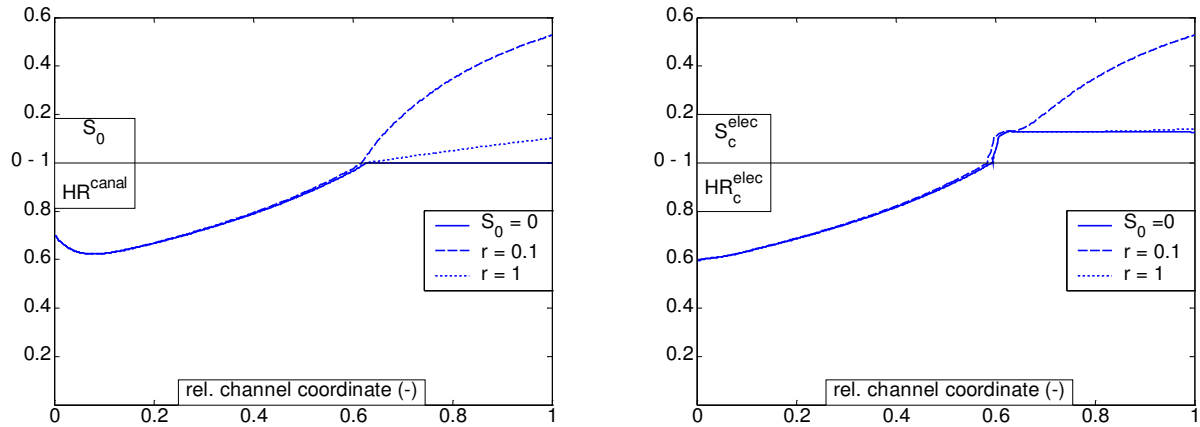


Figure 4.7 : Variations locales de l'humidité relative et de la saturation dans le canal (a) et à l'électrode (b).

Si  $r=1$ , la vitesse du liquide dans le canal est égale à la vitesse du gaz. Dans ce cas, le niveau de saturation dans le canal reste faible :  $S_l^{canal} \leq 0,1$ . La saturation à l'électrode  $S_l^{elec}$  croît d'abord rapidement jusqu'à environ 15%, puis se stabilise. Les variations à l'électrode pour  $r=1$  sont identiques à celles pour  $S_l^0=0$ . Par contre, des différences significatives apparaissent lorsque  $r \leq 1$  : la saturation dans le canal  $S_l^{canal}$  croît sensiblement pour dépasser 0,5 en sortie de pile. En conséquence, la saturation à l'électrode qui suit celle du canal et atteint des valeurs de l'ordre de 0,55. On constate donc que seul le cas  $r \leq 1$  influence notablement les évolutions de la saturation dans le canal, et par conséquent, à l'électrode.

### Variations locales du flux d'eau $N_{H_2O}^m$ et de la densité de courant $i$

Les Figures 4.8 présentent les évolutions locales de la densité de courant  $i$  (Figure 4.8.a) et du flux d'eau local traversant la membrane  $N_{H_2O}^m$  (Figure 4.8.b) pour  $U_{cell}=0,5 V$ . Ces figures sont également tracées pour trois cas : soit  $S_l^0=0$  dans tout le canal, soit  $S_l^0 \neq 0$  et le paramètre  $r$  peut prendre deux valeurs,  $r=0,1$  ou  $r=1$ .

Sur la Figure 4.8.a, la densité de courant locale  $i$  augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum en  $y^*=0,6$ , puis diminue légèrement au-delà. En entrée de pile, l'hydrogène est sec et l'air est humide. De l'entrée de la cellule jusqu'à la sortie, l'eau produite sert à humidifier les gaz, et donc la membrane. Sa teneur en eau augmentant, la conduction protonique est améliorée et les chutes ohmiques diminuent. En conséquence, au fur et à mesure que l'on avance le long des canaux, la densité de courant locale augmente. En  $y^*=0,6$ , un maximum est atteint et correspond au lieu

d'apparition de l'eau liquide à la cathode. Lorsque de l'eau liquide est présente au niveau d'une électrode, son comportement électrochimique est modifié et les polarisations d'activation augmentent d'autant plus qu'elle est saturée. Pour  $y^* \geq 0,6$ , la densité de courant locale diminue : la hausse des polarisations d'activation est plus importante que la baisse des chutes ohmiques dans la membrane. Cela est d'autant plus prononcé pour les cas où  $r \leq 1$ , qui conduit à de plus grandes saturations. Toutefois, la baisse de performances électriques induite par la présence de l'eau liquide reste faible au regard des évolutions de  $i$  sur toute la cellule.

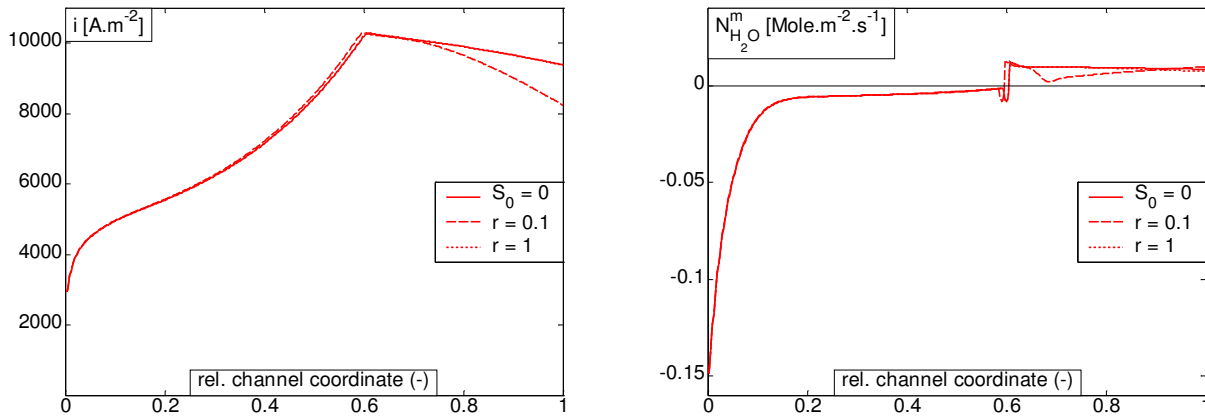


Figure 4.8 : Évolutions de la densité de courant locale  $i$  (a) et du flux eau local  $N_{H_2O}^m$  (b) pour  $U_{cell} = 0,5 \text{ V}$ .

Sur la Figure 4.8.b, le flux d'eau local traversant la membrane est d'abord très négatif : l'eau circule de la cathode vers l'anode et la diffusion de l'eau dans la membrane est le mécanisme de transfert prépondérant. En avançant le long des canaux, l'écart d'humidité relative aux bornes de la membrane tend à se réduire : le flux diffusif compense l'électro-osmose et le flux d'eau résultant augmente pour tendre vers 0. L'apparition de l'eau liquide modifie la distribution des flux d'eau dans le cœur de pile : en sortie de pile, les flux d'eau traversant la membrane sont positifs. Bien que le niveau de saturation à l'électrode à la cathode soit plus important qu'à l'anode,  $N_{H_2O}^m > 0$  signifie que les transferts par électro-osmose dans cette partie de la cellule sont prépondérants. En revanche, on ne semble pas distinguer de différences notables sur le flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  en fonction des différentes conditions limites imposées dans le canal.

Dans tous les cas, l'apparition de l'eau liquide dans le cœur de pile conduit à des instabilités numériques qui n'ont pu être résolues.

## Conclusion

Dans ce paragraphe, on a présenté les variations locales de la composition des gaz à la cathode, de  $N_{H_2O}^m$  et de  $i$  et on a étudié l'influence de la condition limite dans le canal. Dans les conditions de fonctionnement considérées, l'eau liquide apparaît à environ  $y^* = 0,6$ . Elle modifie les écoulements dans le cœur de pile et provoque une légère diminution des performances électriques. Pour l'ensemble des résultats, des différences peu significatives ont été remarquées entre les différentes hypothèses concernant la condition limite dans le canal, sauf pour  $S_l^{elec}$  au niveau de la couche active. En conséquence, dans la suite de l'étude, on maintient une condition

$S_l^0=0$  dans le canal, ce qui reste physiquement acceptable. Cela permet en plus de s'affranchir d'un paramètre supplémentaire de simulation.

### 4.3. Convergence sur la densité de courant

#### Détermination de la densité de courant moyenne sur la cellule $i_{cell}$

De l'entrée à la sortie de la cellule, les transferts sont donc résolus d'une tranche à l'autre de manière itérative. On obtient ainsi les variations locales de la densité de courant  $i$  et une densité de courant moyenne sur la cellule  $i_{cell}^{calc}$  peut alors être calculée. En vue d'initialiser la procédure de résolution bi-dimensionnelle, il est nécessaire de se fixer une densité de courant moyenne  $i_{cell}^0$ . Elle impose les débits d'hydrogène  $N_{H_2}^0$  et d'air  $N_{Air}^0$  en fonction des coefficients stœchiométriques  $\lambda_{H_2}$  et  $\lambda_{Air}$  ainsi que les débits d'eau entrant dans la cellule par la relation (3) si les gaz sont humidifiés. La Figure 4.9 permet de comparer  $i_{cell}^{calc}$  à la densité de courant initiale  $i_{cell}^0$  pour les mêmes conditions de fonctionnement que précédemment (cf. Tableau 4.4).

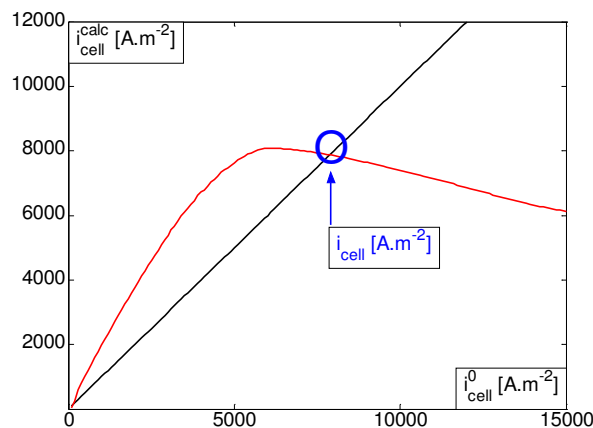


Figure 4.9 : Calcul de la densité de courant moyenne sur une cellule  $i_{cell}^{calc}$  en fonction de la densité de courant initiale  $i_{cell}^0$ .

On constate que la courbe rouge des densités de courant moyennes calculées  $i_{cell}^{calc}$  coupe la courbe noire des densités de courant initiales  $i_{cell}^0$  en un seul point. Lorsque tous les paramètres de fonctionnement (tension, pression, température, stœchiométrie et humidité relative des gaz), tous les paramètres géométriques et tous les coefficients de transport sont fixés, il existe **une seule densité moyenne de courant** qui vérifie l'égalité  $i_{cell}^{calc}=i_{cell}^0=i_{cell}$ . En pratique, la détermination numérique de cette densité de courant moyenne se fait par dichotomie et ponctue la résolution complète du problème. Ici, elle est obtenue avec une précision de 0,2%.

#### Influence du nombre de tranches $N$

Les Figures 4.7 à 4.9 ont été tracées pour un nombre de tranches fixé à  $N=500$ . La Figure 4.10 présente l'influence du nombre de tranches  $N$  sur la densité de courant moyenne  $i_{cell}$ . Le Tableau 4.5 présente les résultats pour  $N=500$ ,  $N=2000$  et  $N=10000$ . Le temps de calcul y est également mentionné.

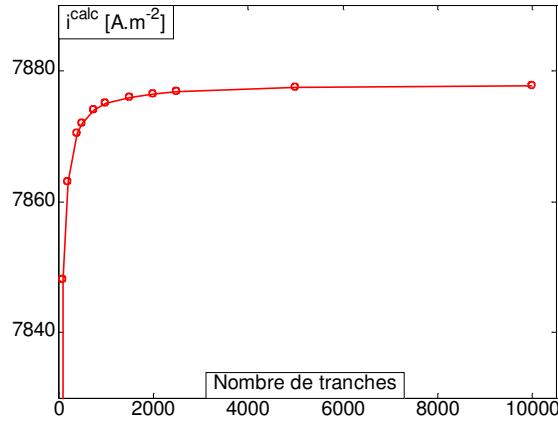


Figure 4.10 : Influence du nombre de tranches  $N$  dans le calcul de  $i_{cell}^{calc}$ .

Nombre de tranches $N$	500	2000	10000
Densité de courant moyenne $i_{cell}$ [A.m <sup>-2</sup> ]	7871,9	7876,5	7877,7
Temps de calcul [s]	20	79	400

Tableau 4.5 : Comparaison des performances numériques en fonction du nombre de tranches  $N$ .

On constate sur la Figure 4.10 que la densité de courant moyenne  $i_{cell}$  est pratiquement constante pour  $N > 200$ . Pour  $U_{cell}=0,5 V$ , l'écart entre les différentes densités de courant moyennes calculées est faible (sauf pour  $N=10$ ) et inférieur à 0,5 %. Pour  $N=500$ , le calcul est rapide, alors qu'un calcul avec 10000 tranches est plus précis, mais conduit à des temps de calcul relativement long. En conséquence, on fixe  $N=500$  pour la suite de l'étude.

#### 4.4. Résolution à contre-courant

Jusqu'à présent les calculs ont été effectués pour une alimentation à co-courant. La simulation peut être également réalisée pour une alimentation à contre-courant. La Figure 4.11 présente les évolutions de la densité de courant locale  $i$  (Figure 4.11.a) et du flux d'eau local traversant la membrane  $N_{H_2O}^m$  (Figure 4.11.b) pour des alimentations à co- et contre-courant. La coordonnée  $y^*=0$  correspond à l'entrée de l'hydrogène et à la sortie de l'air à contre-courant.

À contre-courant, la densité de courant locale  $i$  croît d'abord rapidement jusqu'à  $y^*=0,1$ , puis lentement jusqu'à  $y^*=0,8$ . Au-delà,  $i$  diminue fortement jusqu'en sortie de pile. Le long des canaux, l'air s'est chargé en eau et, en  $y^*=0$ , l'air sort de la pile accompagné d'eau liquide alors que l'hydrogène est sec. L'écart d'humidité entre l'anode et la cathode fait que le flux d'eau

résultant  $N_{H_2O}^m$  est très négatif pour  $y^* \leq 0,1$ . La membrane n'a pas atteint un niveau d'hydratation optimum et les chutes ohmiques sont importantes.

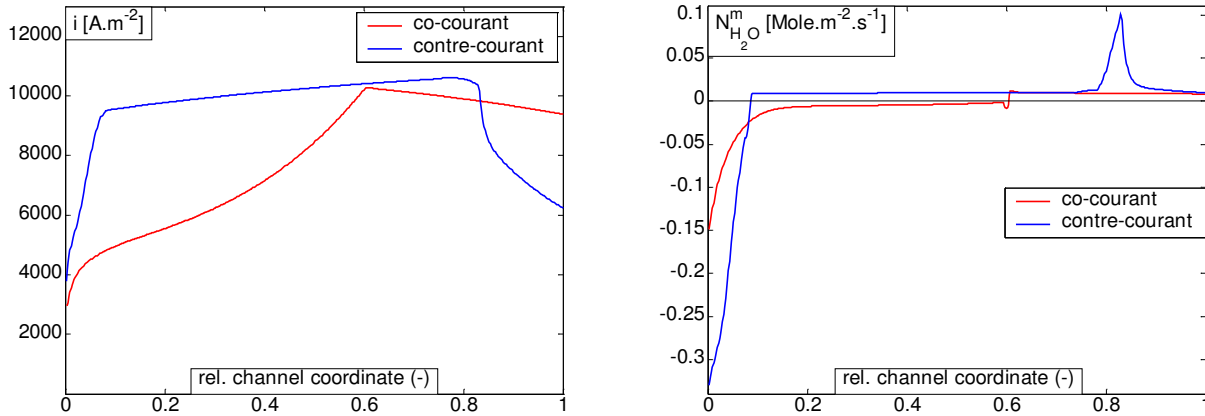


Figure 4.11 : Évolutions de la densité de courant locale  $i$  (a) et du flux eau local  $N_{H_2O}^m$  (b) Comparaison des alimentations à Co- et Contre-courant.

En avançant le long du canal anodique, l'hydrogène s'humidifie, jusqu'à être saturé. L'écart d'humidité entre l'anode et la cathode diminue, le flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  augmente et devient positif : l'électro-osmose est le mécanisme de transfert prépondérant dans la zone comprise entre  $y^*=0,1$  et  $y^*=0,8$ . Bien que de l'eau liquide soit présente aux électrodes, elle ne perturbe pas leur fonctionnement. En revanche, cette eau liquide assure à la membrane un très bon état d'hydratation qui garantit une bonne conduction protonique, et donc des chutes ohmiques faibles. La densité de courant est alors faible dans cette zone.

En  $y^*=0,8$ , l'hydrogène est encore saturé. Entre  $y^*=1$  et  $y^*=0,8$ , l'air rentre dans la cellule avec une humidité relative fixée à 70% (cf. Tableau 4.4). Au fur et à mesure que l'air rentre dans la cellule, il s'humidifie progressivement alors l'hydrogène s'assèche en sortant de la cellule : les flux d'eau sont alors positifs et les deux compartiments anodique et cathodique s'équilibrent rapidement. Comme l'hydrogène est plus sec en sortie de pile, la membrane est moins bien humidifiée et les chutes ohmiques reprennent de l'importance :  $i$  diminue.

La densité de courant moyenne est égale à  $i_{cell}=9444,7 A.m^{-2}$ . Cette valeur est 20% plus élevée que celle obtenue pour une alimentation à co-courant ( $i_{cell}=7872 A.m^{-2}$ ). Dans ce cas, alimenter la cellule à contre-courant permet donc d'accroître les performances électriques.

## 4.5. Conclusions

Dans cette partie, on a étudié les effets 2D sur une cellule découpée en  $N$  tranches. Les transferts couplés dans le cœur de pile sont résolus sur une tranche comme cela a été présenté dans le paragraphe 3. Un bilan de matière est effectué dans les canaux afin de tenir compte de la réaction électrochimique. La méthodologie est présentée pour une alimentation à co-courant. Un point a particulièrement été discuté et concerne la condition limite à imposer dans le canal lorsque de l'eau liquide est présente. Deux cas ont été considérés :  $S_l^0=0$  et  $S_l^0 \neq 0$ . Seuls des écarts significatifs sur les niveaux de saturation dans les canaux et à l'électrode ont été observés. En

revanche, les différences sont peu importantes pour la densité de courant et sur le flux d'eau locaux.

En conséquence, le choix a été fait de retenir la condition  $S_l^0 = 0$  dans le canal, permettant ainsi de s'épargner le choix d'un paramètre de simulation.

Le nombre de tranches  $N$  n'est pas un paramètre qui intervient au niveau des phénomènes décrits. Par contre, il intervient dans la procédure numérique de résolution : un nombre de tranches trop faible conduit à des erreurs de calcul, alors qu'un nombre de tranches trop élevé induit des temps de calcul très longs. Un bon compromis a été trouvé en fixant  $N = 500$ .

Il a été possible de comparer les résultats obtenus pour des alimentations à co-courant et à contre-courant. Les distributions internes de densité de courant et de flux d'eau sont différentes et pour le point de fonctionnement étudié, il a été constaté qu'une alimentation à contre-courant permet d'obtenir des performances électriques plus élevées d'environ 20% qu'à co-courant.

Les modèles utilisés pour décrire les phénomènes physiques sont tirés de la littérature et une grande attention a été portée sur leur validité. Jusqu'à présent, ces modèles ont été combinés numériquement sans être vérifiés. L'objet du prochain paragraphe est de valider la modélisation 2D en comparant les résultats numériques à des données expérimentales.

## 5. Validation du modèle

### 5.1. Comparaison des résultats locaux

#### Présentation de la pile 2D

Une cellule de PEMFC multi-instrumentée disponible au LEMTA [39] est présentée sur la Figure 4.13. La membrane est du Nafion 115 et les électrodes possèdent un chargement en platine de  $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  à l'anode et à la cathode. L'AME est fabriquée par la société Paxitech [46]. La distribution des gaz se fait le long de 5 canaux parallèles de 300 mm de long et de section de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Les plaques de distribution des gaz sont fabriquées en PMMA : cela permet d'observer l'apparition de l'eau liquide dans les canaux (Figure 4.13.a). La configuration des canaux d'alimentation permet de faire fonctionner la cellule à co- ou à contre-courant strictement, contrairement à la plupart des cellules de section carrée ou rectangulaire.

À la cathode, la GDL est divisée en 20 segments de 1,4 cm qui sont isolés les uns des autres par un joint. La collecte du courant sur chaque segment se fait à l'aide de fils d'or qui sont disposés entre la GDL et les plaques de distribution des gaz. Ces fils sont reliés à des capteurs à effet Hall, qui permettent de mesurer la densité de courant locale (Figure 4.13.c).

La cellule est refroidie au niveau des plaques de distribution des gaz par 4 canaux parallèles dans lesquels s'écoule de l'eau. Comme le PMMA est un mauvais conducteur thermique ( $\lambda_{th} = 0,17 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ ), la température peut varier localement : la cellule est instrumentée avec 20 thermocouples placés dans les dents des plaques de distribution des gaz pour suivre son évolution.



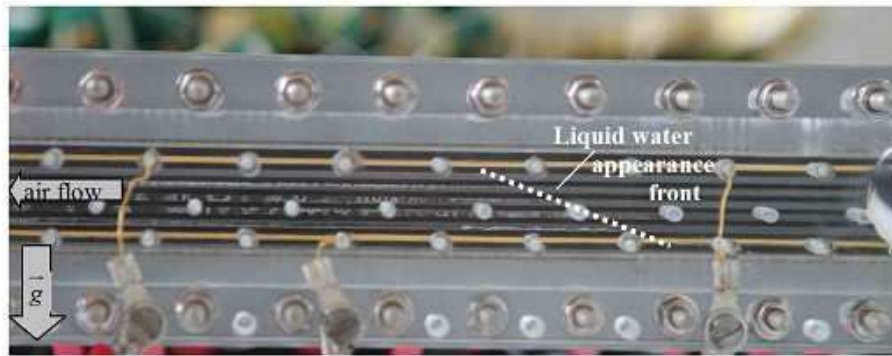
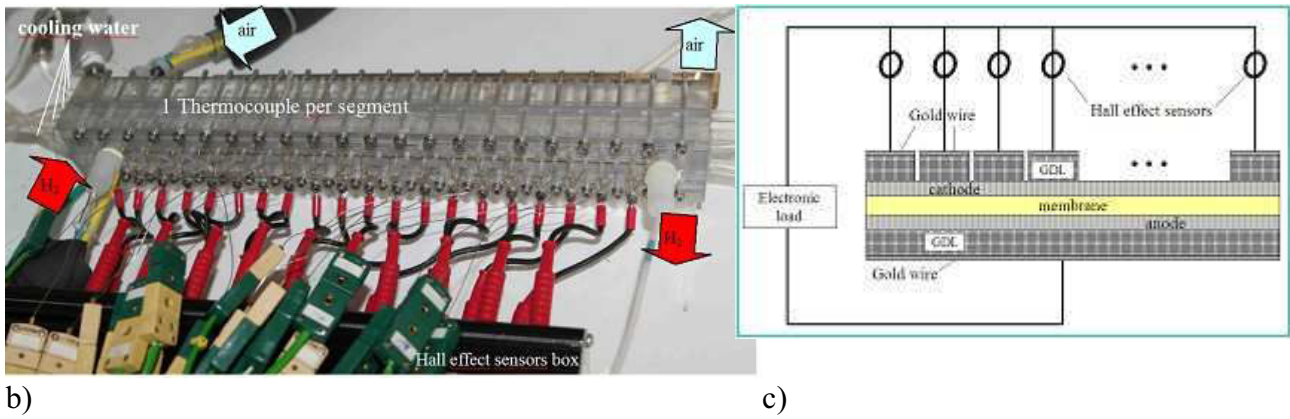


Figure 4.12 : Cellule 2D de PEMFC développée au laboratoire [39].

### Comparaison des résultats numériques avec les données expérimentales

Sur la pile 2D, il est donc possible de mesurer les densités de courant locales et la température le long des canaux d'alimentation. De plus, les plaques transparentes permettent de visualiser l'apparition de l'eau liquide dans les canaux. Des résultats expérimentaux pour 3 stœchiométries de l'air  $\lambda_{Air}$  sont présentés sur la Figure 4.13. Les histogrammes indiquent les valeurs de la densité de courant locale et la courbe fournit des informations sur le niveau de température dans le canal. Les conditions opératoires correspondantes sont présentées dans le Tableau 4.6.

<b>Température</b> $T$	40°C
<b>Pression</b> $p$	1 bar
<b>Air :</b> $HR_{Air}$	40%
<b>Hydrogène :</b> $\lambda_{H_2}$ - $HR_{H_2}$	1,4 - 40%
<b>Tension de cellule</b> $U_{cell}$	$U_{cell}=0,5 V$
<b>Alimentation</b>	Co-courant

Tableau 4.6 : Conditions de fonctionnement de la pile 2D.

La Figure 4.14.a présente les variations locales de la densité de courant  $i$  prédites par simulation numérique pour trois stœchiométries de l'air  $\lambda_{Air}$  identiques à celles correspondant aux expériences. La Figure 4.14.b présente l'évolution de l'humidité relative dans le canal pour  $\lambda_{Air}=2$ . Ces deux figures sont tracées pour une alimentation à co-courant.

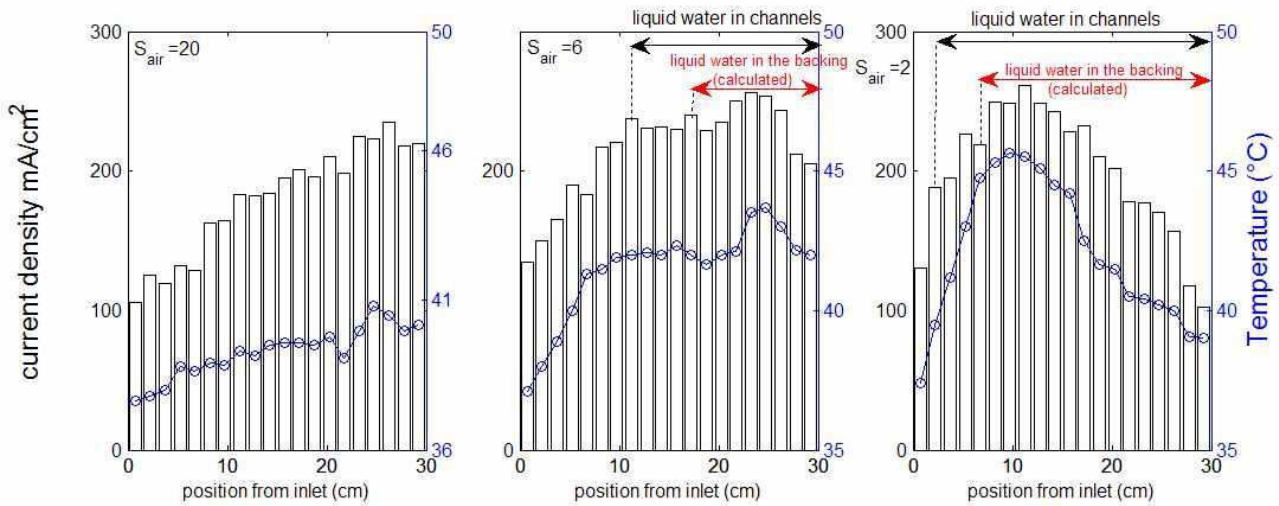


Figure 4.13 : Variations locales de la densité de courant  $i$  et de la température  $T$   
Résultats expérimentaux et influence de la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$ .

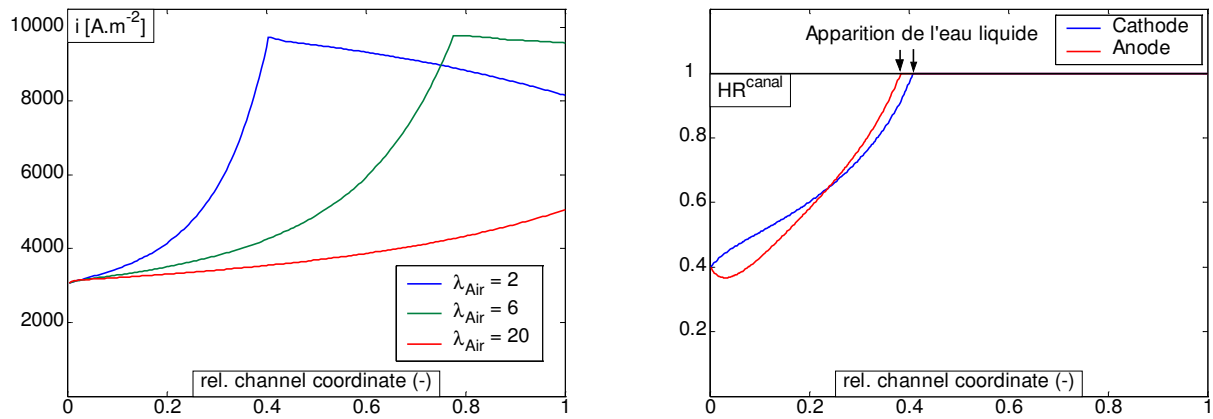


Figure 4.14 : Variations locales de la densité de courant  $i$  et de l'humidité relative dans les canaux - Résultats numériques et influence de la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$ .

Sur les Figures 4.13 et 4.14.a, on constate que, pour les très fortes stœchiométries en air ( $\lambda_{Air} = 20$ ), la densité de courant locale croît progressivement de l'entrée vers la sortie du canal, aussi bien expérimentalement que théoriquement. Dans ces conditions, l'eau liquide n'apparaît pas dans les canaux et la température relevée expérimentalement varie peu (de 37°C à 40°C). Lorsque la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  diminue, l'eau liquide fait son apparition dans les canaux. Elle apparaît d'autant plus tôt dans les canaux que  $\lambda_{Air}$  est faible. Sur la Figure 4.14.b, l'eau liquide apparaît dans les canaux en  $y^* = 0,4$  pour  $\lambda_{Air} = 2$ , alors qu'expérimentalement, on constate qu'elle apparaît très tôt dans la cellule, vers  $y^* = 0,2$ . Même si les valeurs numériques ne correspondent pas exactement aux relevés expérimentaux, les tendances sont respectées.

L'eau liquide modifie légèrement le fonctionnement de la cellule. En effet, dès qu'elle apparaît, la densité de courant locale commence à décroître progressivement, ce qui est constaté aussi bien expérimentalement que numériquement. En revanche, on remarque également sur la Figure 4.13 que les fluctuations de la température sont plus importantes et suivent les évolutions de la densité de courant. Or, la modélisation 2D est faite à une température constante et uniforme sur toute la cellule. Cette différence conduit évidemment à des écarts entre les résultats numériques et les données expérimentales.

## Conclusion

Bien que les résultats des simulations numériques ne corrélient pas exactement les données expérimentales de la pile 2D, les tendances sont respectées. Les différences entre les résultats numériques et expérimentaux peuvent provenir de plusieurs points :

- ♦ lors de la simulation, l'apparition de l'eau ne conduit pas à une aussi forte diminution des performances électriques que celles constatées expérimentalement.
- ♦ Il a été supposé que la cellule 2D fournit une tension égale à 0,5V. Or, de nombreuses résistances de contact électrique entre les éléments font que la tension réelle de cellule peut être plus faible. De plus, les densités de courant relevées expérimentalement sont faibles vu que la pile 2D n'a pas été optimisée pour fournir des performances électriques élevées.

Néanmoins, la modélisation 2D proposée dans ce travail reste un outil adéquat pour fournir des informations sur le fonctionnement interne d'une cellule. Dans le paragraphe suivant, on s'attache donc à prédire les évolutions locales de la densité de courant et du flux d'eau traversant la membrane en fonction des paramètres de fonctionnement.

## 5.2. Étude prédictive des performances locales

Dans la partie 4.2, un point de fonctionnement nominal a été défini et les valeurs de paramètres sont rassemblées dans le Tableau 4.4. Ici, on se propose d'étudier l'influence de deux paramètres de fonctionnement autour de leur valeur nominale : la température et l'hygrométrie de l'air.

### Influence de l'humidité relative de l'air $HR_{Air}$ sur les performances locales

Les variations locales de la densité de courant  $i$  et du flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  sont présentées respectivement sur la Figure 4.15.a et la Figure 4.15.b. Sur ces figures, on étudie l'influence de l'humidité relative de l'air qui varie entre 50% et 90%.

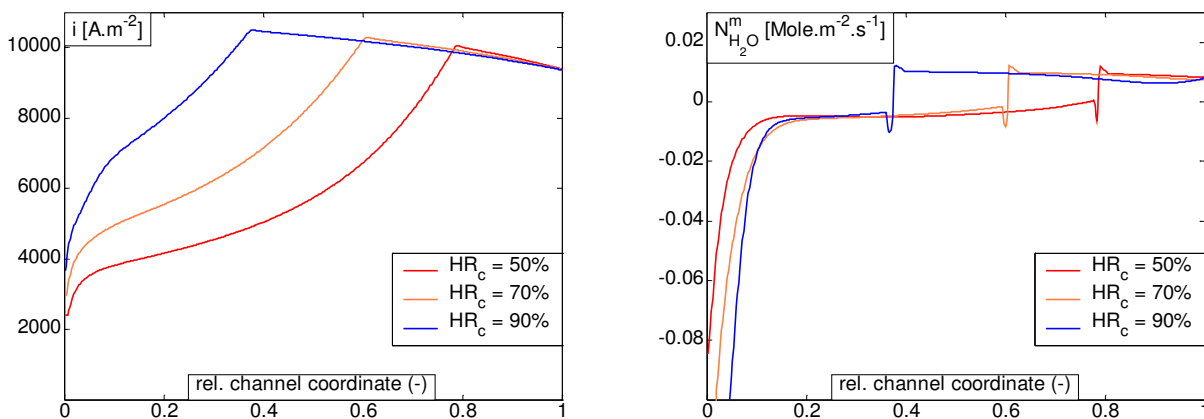


Figure 4.15 : Variations locales de la densité de courant  $i$  (a) et du flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  (b) Influence de l'humidité relative de l'air  $HR_{Air}$  .

Les évolutions de  $i$  et de  $N_{H_2O}^m$  pour  $HR_{Air}$  égale à 50 et à 90% sont similaires à celles tracées pour une humidité relative de 70%, qui ont déjà été commentées dans le paragraphe 4.2.. Seul le lieu d'apparition de l'eau liquide varie : plus les gaz sont humides, plus l'eau liquide apparaît tôt au niveau des électrodes. Si  $HR_{Air}$  est élevée, la quantité d'eau vapeur nécessaire pour saturer les gaz est faible. De plus, l'environnement en entrée de cellule fait que la teneur en eau dans la membrane est élevée. Une bonne conduction des protons est garantie et les chutes ohmiques sont plus faibles : la densité de courant débitée en entrée de cellule est donc plus grande. Cela a pour conséquence une consommation plus rapide des gaz et une production d'eau à la cathode plus importante. Les conditions sont donc réunies pour que les gaz soient saturés rapidement. En revanche, telle qu'elle prise en compte dans le modèle, l'eau liquide perturbe peu le fonctionnement de la cellule et la densité de courant décroît légèrement en sortie de pile. La densité de courant moyenne est plus importante pour les fortes hygrométries de l'air :  $i_{cell}=9178 \text{ A.m}^{-2}$  pour  $HR_{Air}=0,9$  contre  $i_{cell}=6419 \text{ A.m}^{-2}$  pour  $HR_{Air}=0,5$ .

L'apparition de l'eau liquide n'influence pas uniquement les performances électriques, mais également la distribution locale des flux d'eau. Dans le paragraphe 4.2, il a été mentionné que lorsque les gazaturent, le flux d'eau devient positif et l'écoulement se fait de l'anode vers la cathode. Ici, plus  $HR_{Air}$  est élevé, plus le changement de sens du flux d'eau dans la membrane se produit tôt dans la cellule.

### Influence de la température $T$ sur les performances locales

Les variations locales de la densité de courant  $i$  et du flux d'eau  $N_{H_2O}^m$  sont présentées respectivement sur la Figure 4.16.a et la Figure 4.16.b et on étudie l'influence de la température de fonctionnement qui varie entre 60°C et 80°C. Les évolutions pour  $T$  égale à 60°C et à 80°C sont également similaires à celles tracées pour une température de 70°C. Seul le lieu d'apparition de l'eau liquide varie : plus la température est faible, plus l'eau liquide apparaît tôt au niveau des électrodes.

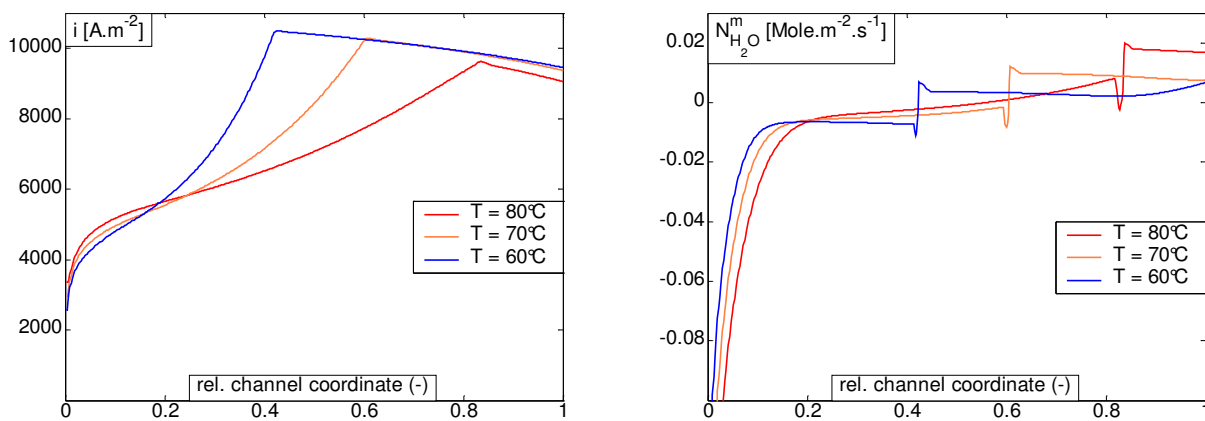


Figure 4.16 : Variations locales de la densité de courant  $i$  et du flux d'eau  $N_{H_2O}^m$   
Influence de la température  $T$ .

Contrairement au cas des fortes humidités relatives, des différences peu significatives sont constatées en entrée de cellule. Lorsque la température est faible, les demi-réactions électrochimiques sont moins performantes et la conduction des protons est moins bonne. Cela

devrait se traduire par des performances électriques plus faibles. Or, dans le même temps, une température de fonctionnement plus faible conduit à une meilleure hydratation de la membrane, ce qui favorise la conduction protonique. Cela compense les effets négatifs décrits ci-dessus tant que  $y^* < 0,2$ , puis devient prépondérant au-delà. Le courant devient plus élevé et la production d'eau à la cathode plus importante à 60°C. Comme à cette température, moins d'eau est nécessaire pour saturer les gaz, alors l'eau liquide apparaît plus tôt dans la cellule que pour les températures plus élevées, ce à quoi on pouvait s'attendre.

## Conclusion

Ces deux exemples montrent que les prédictions fournies par la modélisation 2D sont conformes à ce que l'on peut attendre : plus la température est élevée ou plus l'humidité relative de l'air est faible, plus l'apparition de l'eau liquide au niveau des électrodes, et donc dans les canaux, se fait tardivement.

Jusqu'à présent, les résultats présentent les évolutions locales de la densité de courant  $i$  ou du flux d'eau  $N_{H_2O}^m$ . Or, un opérateur ou un fabricant de pile à combustible dispose essentiellement de données globales. La partie suivante présente les résultats numériques de la modélisation 2D à l'échelle de la cellule.

## 6. Simulation globale des performances

### Performances électriques d'une cellule

À l'échelle de la cellule, les données recueillies sont la densité de courant moyenne  $i_{cell}$  et la tension électrique aux bornes de la cellule  $U_{cell}$ . Le tracé de  $U_{cell}$  en fonction de  $i_{cell}$  (courbe de polarisation) est un tracé caractéristique des performances électriques moyennes d'une cellule. La Figure 4.17 présente des courbes de polarisation tracées expérimentalement et numériquement pour les paramètres de fonctionnement nominaux recensés dans le Tableau 4.4.

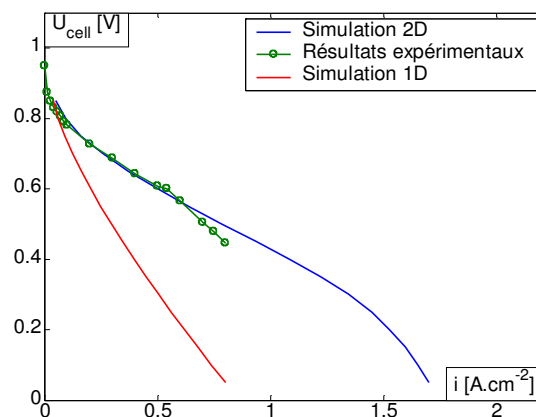


Figure 4.17 : Courbe de polarisation d'une cellule  
Résultat numérique et comparaison avec l'expérience.

La courbe expérimentale a été obtenue dans le cadre du projet SPACT 80, dont un détail des résultats est donné dans le Chapitre 5. La courbe des résultats numériques a été obtenue à l'aide des paramètres de modélisation présentés dans les Tableaux 4.2 et 4.3 et l'alimentation des gaz est supposée être à co-courant. Les paramètres de modélisation de la Figure 4.17 ont été choisis de manière à corréliser au plus près les résultats expérimentaux. Pour des densités de courant moyennes  $i_{cell} < 0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ , les courbes expérimentales et numériques sont pratiquement superposées. Pour des densités de courant plus élevées, la modélisation 2D ne fournit que des tendances. Au-delà de  $i_{cell} = 1,5 \text{ A.cm}^{-2}$ , les effets de l'eau liquide commencent à devenir remarquables et la tension de cellule chute plus rapidement vers 0.

Le temps de simulation pour obtenir cette courbe est inférieure à 10 min.

### Coefficient de partage et gestion de l'eau

À l'échelle de la cellule, il est possible également de recueillir des informations sur la gestion de l'eau. Dans le Chapitre 5 relatif à l'étude expérimentale, un coefficient de partage  $\alpha_p$  est défini comme étant la fraction de toute l'eau produite à la cathode traversant la membrane pour rejoindre le compartiment anodique. Pour la modélisation 2D, ce coefficient de partage  $\alpha_p$  est donné par :

$$\alpha_p = \frac{N_{H_2O}^a (N+1)}{\frac{i_{cell}}{2F}} \quad (35)$$

La Figure 4.18 présente les évolutions du coefficient de partage  $\alpha_p$  en fonction de la densité moyenne de courant  $i_{cell}$  et permet de comparer les résultats numériques et expérimentaux. Les résultats numériques présentent une évolution très différente de celle relevée expérimentalement, aussi bien en niveau de valeur qu'en allure. Théoriquement, les densités de courant locales sont très grandes (par exemple, pour  $i_{cell} = 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,2 < i < 1 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Cela peut favoriser l'électro-osmose sur une grande partie de la cellule. Expérimentalement, l'importance de l'électro-osmose n'est visible que pour  $i_{cell} \geq 0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ . Ces disparités sont peut-être dues aux limites de la modélisation (par exemple des électrodes ou des écoulements diphasiques) ou des hypothèses invoquées dans le paragraphe 2.2 (par exemple isotherme). Cela montre la difficulté de modéliser avec pertinence les transferts d'eau dans le cœur de pile.

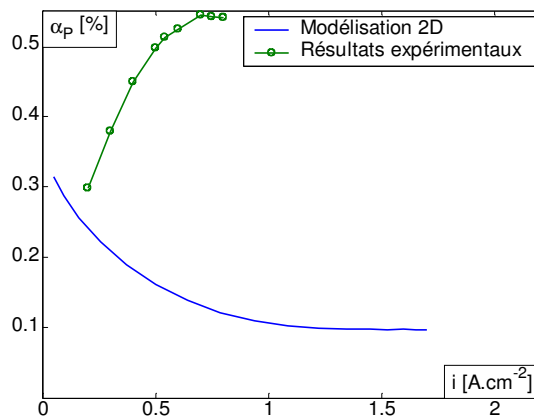


Figure 4.18 : évolution de  $\alpha_p$  en fonction de  $i_{cell}$   
Résultat numérique et comparaison avec l'expérience.

## 7. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, on a présenté la construction d'un modèle pseudo-2D d'une cellule de PEMFC. Ce modèle se base sur les modélisations de la membrane (Chapitre 2), des GDL et des électrodes (Chapitre 3). Il permet de représenter les phénomènes à l'échelle d'une cellule. L'alimentation de la cellule peut se faire soit à co-courant, soit à contre-courant. La résolution numérique de ce modèle permet d'obtenir des informations locales (densités de courant, flux d'eau traversant la membrane, saturations en liquide à l'électrode et dans le canal) et globales (courbes de polarisation, coefficients de partage) en l'espace de quelques minutes.

Un des apports principaux du modèle pseudo-2D est sans doute, à l'heure actuelle, de montrer les limites des représentations mono-dimensionnelle du fonctionnement de l'AME et l'importance du transport de matière dans les canaux. En effet, la consommation des réactifs et l'évacuation de l'eau du cœur de pile vers les canaux d'alimentation conduisent à des fortes hétérogénéités dans la distribution des densités de courant et des flux d'eau dans la cellule. Tant que de l'eau liquide n'est pas présente dans le cœur de pile, les prédictions numériques du modèle 1D+1D sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur une pile 2D.

En revanche, la présence d'eau liquide perturbe le fonctionnement local de la cellule. Expérimentalement, il a été constaté qu'elle réduit fortement les performances électriques de la cellule. Les résultats numériques sont en accord avec ce qui a été observé sur la pile 2D. Néanmoins, telle qu'elle a été modélisée, l'eau liquide ne limite pas suffisamment les réactions électrochimiques de la cellule. De même, il existe des différences nettes entre les prédictions numériques et les données expérimentales concernant le coefficient de partage de l'eau  $\alpha_P$ , montre la difficulté de la modélisation des transferts d'eau dans le cœur de pile..

En conséquence, il subsiste encore un grand nombre d'incertitudes ou d'hypothèses qui ne sont pas pleinement satisfaisantes sur le plan physique ; ces difficultés ne paraissent pas liées à la représentation géométrique simplifiée de la monocellule et ne justifient donc pas, a priori, la conception de modèles pleinement multidimensionnels. En revanche, il paraît indispensable de bien comprendre et décrire les effets de la présence d'eau liquide dans le cœur de pile. En guise de perspectives à ce travail, il semble nécessaire de s'intéresser aux écoulements dans les canaux, ainsi que de proposer une modélisation réaliste des électrodes, dans laquelle la structure volumique et les effets de l'eau liquide sont pris en compte. Le couplage de l'ensemble des phénomènes avec les transferts thermiques doit également être pris en compte.



# Bibliographie

- [1] <http://www.guideinformatique.com> - Lettre avril 2006
- [2] J.J. Baschuck, X. Li, Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding, *Journal of Power Sources*, **86 (1-2)**, 2000, pp 181-196
- [3] N. Djilali, D. Lu, Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells, *International Journal of Thermal Sciences*, **41 (1)**, 2002, pp 29-40
- [4] A.Z. Weber, J. Newman, Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **153 (12)**, 2006, pp A2205-A2214
- [5] J.H. Nam, M. Kaviani, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **46 (24)**, 2003, pp 4595-4611
- [6] G. Lin, W. He, T. Van Nguyen, Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **151 (12)**, 2004, pp A1999-A2006
- [7] D. Song, Q. Wang, Z.S. Liu, C. Huang, Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **159 (2)**, 2006, pp 928-942
- [8] P. Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science*, **56 (2)**, 2001, pp 323-332
- [9] P. Costamagna, 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 Power Sources*, **102 (1-2)**, 2001, pp 253-269
- [10] <http://www.cpe.engr.ku.edu/people/nguyen.html>
- [11] <http://mtr11.mne.psu.edu/>
- [12] [http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/vanzeo\\_hp/index.html](http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/vanzeo_hp/index.html)
- [13] <http://www.iesvic.uvic.ca/>
- [14] T.F. Fuller, J. Newman, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **140 (5)**, 1992, pp 1218-1225
- [15] T. Van Nguyen, R.E. White, A water and heat management model for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **140 (8)**, 1992, pp 2178-2186
- [16] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of Electrochemical Society*, **138 (8)**, 1991, pp 2334-2342
- [17] V. Gurau, H. Liu, S. Kakaç, Two dimensional model for proton exchange membrane fuel cells, *AIChE Journal*, **44 (11)**, 1998, pp 2410-2422
- [18] D. Singh, D.M. Lu, N. Djilali, A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Engineering Science*, **37 (4)**, 1999, pp 431-452
- [19] K. Dannenberg, P. Ekdunge, G. Lindbergh, Mathematical model of the PEMFC, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30 (12)**, 2000, pp 1377-1387



- [20] I.M. Hsing, P. Futerko, Two-dimensional simulation of water transport in polymer electrolyte fuel cells, *Chemical Engineering Science*, **55** (19), 2000, pp 4209-4218
- [21] G.J.M. Janssen, A phenomenological model of water transport in a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (12), 2006, pp A1313-A1323
- [22] D. Natarajan, T. Van Nguyen, A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (12), 2001, pp A1324-A1335
- [23] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, Two-phase flow in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **94** (11), 2001, pp 40-50
- [24] A. Rowe, X. Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **102** (1), 2001, pp 82-96
- [25] L. You, H. Liu, A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **45** (11), 2002, pp 2277-2287
- [26] M. Bautista, Y. Bultel, P. Ozil, Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling – d.c. and a.c. solutions, *Chemical Engineering Research and Design*, **82** (A7), 2004, pp 907-917
- [27] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. Von Spakovsky, A two-dimensional model of a PEMFC with liquid water transport, *Journal of Power Sources*, **128** (2), 2004, pp 173-184
- [28] P. Berg, K. Promislow, J. St. Pierre, J. Stumper, B. Wetton, Water management in PEM fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (3), 2004, pp A341-A353
- [29] A.A. Kulikovskiy, Semi analytical 1D + 1D model of a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochemistry Communications*, **6** (10), 2004, pp 969-977
- [30] W. Huang, B. Zhou, A. Sobiesiak, Along-channel mathematical modelling for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Energy Research*, **29** (12), 2005, pp 1051-1071
- [31] Z. Liu, Z. Mao, C. Wang, A two dimensional partial flooding model for PEMFC, *Journal of Power Sources*, **158** (2), 2006, pp 1229-1239
- [32] T. Murahashi, M. Naiki, E. Nishiyama, Water transport in the proton exchange membrane fuel cell: Comparison of model computation and measurements of effective drag, *Journal of Power Sources*, **162** (2), 2006, pp 1130-1136
- [33] S.A. Freunberger, M. Santis, I.A. Schneider, A. Wokaun, F.N. Büchi, In-plane effects in large-scale PEMFC's – Model formulation and validation, *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2), 2006, pp A396-A405
- [34] J. Ramousse, Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, Thèse de doctorat INPL, 2005
- [35] F.N. Büchi, S. Srinivasan, Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (8), 1997, pp 2767-2772
- [9] G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurement of the effective drag coefficient, *Journal of Power Sources*, **101** (1), 2001, pp 117-125
- [37] J. Stumper, S.A. Campbell, D.P. Wilkenson, M.C. Johnson, M. Davis, *In-situ* methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, **43** (24), 1998, pp 3773-3783

- [38] I. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, Fast Locally Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **152 (10)**, 2005, pp A2092-A2103
- [39] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin, S. Didierjean, A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell: Observation of the in-plane non-homogeneities, *Journal of Power Sources*, **180 (2)**, 2008, pp 748-754
- [40] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*, **141 (6)**, 1994, pp 1493-1498
- [41] T. Okada, G. Xie, Y. Tanabe, Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **413 (1-2)**, 1996, pp 49-65
- [42] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport Through Nafion<sup>®</sup> 117 Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **140 (4)**, 1993, pp 1041-1047
- [43] T.F. Fuller and J Newman, Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane, *J. Electrochemical Society*, 139(5) : 1332 – 1336, 1992
- [44] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars, Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **156 (2)**, 2006, pp 375-387
- [45] X. Ye, C. Y. Wang, Measurement of Water Transport Properties through Membrane Electrode Assemblies Part I: Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **154 (7)**, 2007, pp B676-B682
- [46] [www.paxitech.com](http://www.paxitech.com)



# Chapitre 5 : Étude expérimentale sur la gestion de l'eau

1. Introduction et contexte de l'étude	217
2. Étude bibliographique de la gestion de l'eau des PEMFC	218
2.1. Influence des matériaux et des composants	221
2.2. Influence des conditions opératoires	221
2.3. État de l'eau en sortie de pile	222
2.4. Conclusion	223
3. Méthodologie	223
3.1. Performances électriques	223
3.2. Coefficient de partage de l'eau	226
Définition	227
Étude du point nominal de fonctionnement	228
Présence d'eau liquide	229
Remarque sur la similitude de $\alpha_T$ et de la puissance électrique $P_{elec}$	230
Conclusion	230
3.3. Remarques sur la gestion de l'eau et le vieillissement	230
3.4. Conclusions sur la représentativité des résultats	231
4. Influence des conditions opératoires sur le fonctionnement	232
4.1. Stoechiométrie de l'hydrogène	232
4.2. Stoechiométrie de l'air	235
4.3. Hygrométrie de l'air	238
4.4. Température de fonctionnement	240
4.5. Pression des gaz	244

5. Variations conjuguées des paramètres	247
Variations de l'humidité relative $HR_{Air}$	247
Variations de la stoechiométrie de l'air $\lambda_{Air}$	248
Variations du débit d'eau d'humidification $N_{hum}$	249
Variations de la température $T$	250
Conclusion	251
6. Conclusions	251
<i>Annexe 5.1 : Description du montage expérimental</i>	253
Schéma du dispositif	253
Acquisition, commande et sécurité	255
<i>Bibliographie</i>	257

La gestion de l'eau est cruciale pour les performances électriques et la durabilité des PEMFC, que ce soit dans les conditions de démarrage (à froid) ou de fonctionnement en régime permanent. Dans ce second cas de fonctionnement, le problème de la gestion de l'eau résulte d'un compromis entre deux contraintes antagonistes :

- ♦ d'une part, la conductivité protonique des membranes polymères (de type Nafion) est extrêmement dépendante de la teneur en eau de la membrane [1] et nécessite de maintenir la membrane dans un état d'hydratation suffisant ;
- ♦ d'autre part, un excès d'eau dans le cœur de pile peut provoquer le noyage des électrodes (blocage des sites actifs) et l'obturation des pores des GDL.

Compte tenu de ces deux effets, il est important d'identifier les différents mécanismes de transport de l'eau dans le cœur de pile et de pouvoir connaître des critères de fonctionnement traduisant la qualité de la gestion de l'eau. Les Chapitres 2 et 3 ont présenté une description physique du cœur de pile, laquelle se focalise sur les mécanismes de transfert couplés. À partir de ces modélisations et d'une procédure de résolution, les performances globales et locales sont prédites numériquement (Chapitre 4). Ces simulations numériques possèdent un intérêt à condition d'être confrontées à des résultats expérimentaux.

Cette partie présente donc une série de résultats expérimentaux en vue de leur confrontation avec les résultats théoriques. Ici, afin de mieux comprendre comment s'effectue la répartition des flux d'eau entre l'anode et la cathode, des coefficients de partage moyens de l'eau produite sont mesurés sur un stack et comparés à des résultats relevés dans la littérature.

## 1. Introduction et contexte de l'étude

L'étude expérimentale a été réalisée dans le cadre du projet SPACT 80 (Programme ANR-05-PANH-020). Le projet SPACT-80 (Système à base de Pile A Combustible pour le Transport de 80kWe) vise au développement, à la réalisation et à mise en oeuvre d'un générateur modulaire hybride de forte puissance pour des applications embarquées ferroviaires et routières [2]. Dans le cadre du projet, des études ont été réalisées sur trois piles fournies par la société Héliion [3] :

- ♦ des monocellules de 25cm<sup>2</sup>
- ♦ des stacks de 5 cellules de 340cm<sup>2</sup>
- ♦ des piles de 90 cellules de 800cm<sup>2</sup>

Ces trois piles sont composées d'éléments de nature identique (AME, couches de diffusion gazeuse, plaques bipolaires). Une membrane perfluorosulfonée d'environ 20 μm d'épaisseur renforcée en e-PTFE a été sélectionnée pour ce projet. De part et d'autre sont déposées les couches actives et l'épaisseur totale de l'AME est estimée à environ 40 μm. Les GDL sont composées de fibres de carbone. Elles se présentent comme des feutres imprégnés de 5% de PTFE et sont recouvertes d'une couche microporeuse (MPL). La MPL possède des tailles de pores plus petites que la GDL et son hydrophobicité est plus élevée (cf. Chapitre 3, paragraphe 1.1). Les plaques monopolaires et bipolaires sont en matériau composite (carbone/résine).

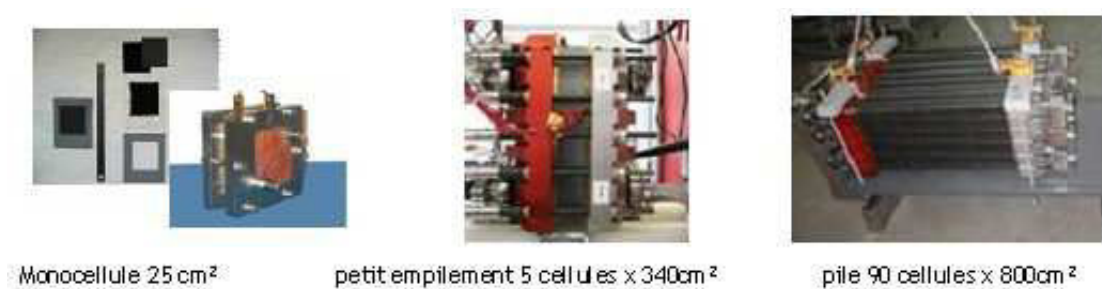


Figure 5.1 : Photos des trois piles à combustible étudiées dans le projet SPACT 80.

L'étude d'un stack de 5 cellules a été réalisée au LEMTA [4]. Le laboratoire possède un banc adapté aux tests pour les petits empilements, dont une description est disponible en Annexe 5.1. En fonctionnement, le stack est alimenté avec de l'hydrogène de qualité 5.0 et de l'air ambiant. L'analyse du fonctionnement du stack a été réalisée en régime permanent, les études dynamiques (de type « cyclage », par exemple) étant effectuées par d'autres laboratoires partenaires du projet. Dans le cadre de ce projet, Bonnet et al. [5] montrent que les courbes de polarisation de chaque système se superposent et donc, que les effets d'échelle sont négligeables. Cette observation est également valable pour la gestion de l'eau. Le fait de travailler sur des systèmes réduits présente alors un intérêt évident en terme de coûts de revient ainsi qu'en terme de facilité d'analyse des résultats obtenus. Dans cette étude, les performances électriques et les bilans d'eau du stack sont moyennés et sont considérés comme représentatifs du comportement d'une cellule de PEMFC.

Dans un premier temps, la question générale de la gestion de l'eau dans les PEMFC est abordée : on se concentre sur le coefficient de partage de l'eau et ses évolutions en fonction des conditions opératoires. Ensuite, une méthodologie de travail et d'analyse des résultats est présentée, et le point de vue « vieillissement » est évoqué. Dans la dernière partie, une étude quasi exhaustive sur le coefficient de partage est menée sur le stack de 5 cellules.

## 2. Étude bibliographique de la gestion de l'eau des PEMFC

Peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature sur la gestion de l'eau dans les PEMFC. L'analyse présentée ici s'efforce de recenser un maximum de procédures expérimentales et de dégager des tendances sur la gestion de l'eau [6-28]. Dans l'ensemble des cas, le paramètre mesuré est :

- ♦ soit un coefficient de partage de l'eau  $\alpha_p$  (fraction de l'eau produite recueillie à l'anode),
- ♦ soit un coefficient électro-osmotique effectif (transfert net d'eau au travers de la membrane par proton), qui correspond à  $-2 \cdot \alpha_p$ .

Une synthèse des données de la littérature est présentée dans le Tableau 5.1.

<i>Auteurs</i>	<i>Matériaux</i>	<i>T</i> [°C]	<i>Pa – Pc</i> [bar]	$\lambda_{H_2}$	<i>HR<sub>H2</sub></i>	$\lambda_{Air}$	<i>HR<sub>Air</sub></i>	<i>i</i> [A.cm <sup>-2</sup> ]	<i>Remarques</i>
[11] Mennola et al.	GORE Primea 5510 25 cm <sup>2</sup>	40 ou 60		1,5 – 2,5 $\alpha_p \nearrow$	0	1	0,1 ... 0,2	0,1 ou 0,2	Pile respirante
[18] Lu et al.	GORE 30µm co-courant 6 cm <sup>2</sup>	80	2	2	1	2	0,3	1	Etude locale du coefficient de partage
[19] Liu et al.	GORE 30µm co-courant 6 cm <sup>2</sup>	80	2	2	0,42 0 0,42	2	0,42 0,42 0	1	Etude locale du coefficient de partage
[14] Murahashi et al.	Nafion 112 25 cm <sup>2</sup> contre courant	70 – 80 $\alpha_p \nearrow$		1,43	0,42	2	0,42 – 0,8 $\alpha_p \nearrow$	0,3	Bilans d'eau sur 12h entre 98% et 108% de la production récupérée
[16] Atiyeh et al.	Nafion 112 100 cm <sup>2</sup>	60	35 kPa	1,4	0,6 1	2 ou 3	1 0,6	0,3 – 0,7 $\alpha_p \searrow$	Etude du rôle des MPL
[17] Karan et al.	Nafion 112 100 cm <sup>2</sup>	60	35 kPa	1,4	0,6 1	2 – 3	1 0,6	0,3 – 0,7 $\alpha_p \searrow$	Etude du rôle de la MPL à la cathode
[9] Janssen – Overvelde	Nafion 105 et 112 3 électrodes 50 cm <sup>2</sup> contre-courant	60	1,5 - 3	1,5 - 4 $\alpha_p \nearrow$	0	2	1	0,4 – 0,6 $\alpha_p \nearrow$	Bilans d'eau sur 6h Ecart th / exp < 7% Nombreuses humidifications étudiées
[12] Cai et al.	Nafion 112 - 115 electrodes Tanaka 128 cm <sup>2</sup> Co-courant	60	2	1,1	0 – 0,75 $\alpha_p \nearrow$	2,5	0,56	0,1 – 0,6 $\alpha_p \nearrow$	Bilans d'eau sur 2h (après 2h de fonctionnement) Eau liquide aux sorties anode et cathode



<i>Auteurs</i>	<i>Matériaux</i>	<i>T</i> [°C]	<i>Pa – Pc</i> [bar]	$\lambda_{H_2}$	<i>HR<sub>H2</sub></i>	$\lambda_{Air}$	<i>HR<sub>Air</sub></i>	<i>i</i> [A.cm <sup>-2</sup> ]	<i>Remarques</i>
[6] Büchi – Srinivasan	Nafion 115 électrodes E-tek 50 cm <sup>2</sup> contre-courant	40 - 75 $\alpha_p \nearrow$	1 – 1,7	1,7 - 4,4 $\alpha_p \nearrow$	0	1,2 – 4,5 $\alpha_p \rightarrow$	0	0,1 – 0,3 $\alpha_p \searrow$	Gaz toujours saturé en sortie anode Diffusion : mécanisme prépondérant
[7] Picot et al.	Nafion 115 Stack « De Nora »		3,7 - 4						Résultats très éclectiques et difficilement interprétables
[8] Choi et al.	Nafion 115 électrodes E-tek 50 cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	70	1	2	?	2	?	0,06 – 0,4 $\alpha_p \searrow$	Régime permanent non atteint
[10] Ciureanu – Badita	Nafion 105 250 cm <sup>2</sup> Stack 5 cellules	52	1 atm	?	0	4	0,4	0,04 – 0,4 $\alpha_p \nearrow$	Bilans d'eau sur 1,5h Plusieurs humidifications Eau liquide aux sorties anode et cathode (croît avec <i>i</i> )
[13] Yan et al.	Nafion 117 electrodes E-tek 25 cm <sup>2</sup>	80	1 atm	1 - 3 $\alpha_p \nearrow$	0,1 – 1 $\alpha_p \nearrow$	2	0,1 – 1 1	0,1 – 0,7 $\alpha_p \nearrow$	Anode saturée : eau vers cathode
[15] Jeong et al.	Nafion 221 electrode E-tek 25 cm <sup>2</sup>	25 – 35 $\alpha_p \searrow$		2,5 – 5 $\alpha_p \nearrow$	0	1	0,3 – 1 $\alpha_p \nearrow$	0,05 – 0,2 $\alpha_p \nearrow$	Pile respirante

Tableau 5.1 : Tableau synthétique de l'état de l'art expérimental sur la gestion de l'eau et le coefficient de partage  $\alpha_p$ .

Rappel des épaisseurs de membranes :      Nafion 112 : 50  $\mu\text{m}$   
    Nafion 105 ou 115 : 125  $\mu\text{m}$   
    Nafion 117 : 170  $\mu\text{m}$

Les études présentées dans le Tableau 5.1 montrent une forte dépendance des coefficients de partage  $\alpha_p$  aux conditions opératoires (pression, température, hygrométrie et stœchiométrie des gaz), mais également aux matériaux et aux composants (présence d'une MPL, type et épaisseur de membrane utilisée,...). Seules les tendances sont exposées dans la suite, sauf pour les cas où l'hydrogène est sec. Dans ce cas, les valeurs de la littérature sont commentées pour être comparées aux résultats du projet.

## 2.1. Influence des matériaux et des composants

Les matériaux utilisés ont une grande influence sur les transferts d'eau. Janssen et Overvelde [9] montrent que plus la membrane est fine ( $127\mu\text{m} \Rightarrow 50\mu\text{m}$ ), plus la quantité d'eau recueillie à l'anode est importante, indiquant une meilleure diffusion de l'eau à travers la membrane. Ainsi, le coefficient de partage de l'eau passe de 10% pour une membrane Nafion 105 ( $127\mu\text{m}$  d'épaisseur) à environ 40% pour une membrane Nafion 112 ( $50\mu\text{m}$  d'épaisseur) lorsque  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Lors des mêmes expérimentations, trois électrodes ont été utilisées : le substrat change et le chargement en platine varie entre  $0,35$  et  $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Leur influence semble limitée sur les bilans d'eau et, selon les auteurs, les différences proviennent certainement de l'hydrophobicité du substrat et de l'existence ou non d'une couche microporeuse (MPL). En effet, une MPL est très hydrophobe et modifie le fonctionnement d'une PEMFC lorsqu'elle est placée au contact de l'électrode. Atiyeh et al. [16] et Karan et al. [17] montrent qu'une MPL située à la cathode a peu d'influence sur les bilans d'eau, mais laisse présager de meilleures performances électriques. En revanche, placée à l'anode, une MPL faciliterait l'évacuation de l'eau vers le canal anodique.

## 2.2. Influence des conditions opératoires

Les conditions de fonctionnement (température, pression, stœchiométrie et hygrométrie des gaz) et l'alimentation en gaz de la cellule influencent fortement les bilans d'eau. Mennola et al. [11] ont mené des expériences sur l'alimentation dans le cas d'une pile respirante placée verticalement. Si l'hydrogène circule de haut en bas, une fraction plus importante de l'eau produite est récupérée à l'anode ( $\alpha_p = 0,2$ ) que dans le cas contraire ( $\alpha_p = 0,02$ ), et les performances électriques sont moins bonnes : une redistribution interne de l'eau assurant une hydratation plus homogène de la cellule pourrait expliquer ces résultats. Bien que les conditions opératoires soient très différentes pour l'ensemble des expériences, il reste possible de dégager des tendances :

- ♦ Si la stœchiométrie de l'hydrogène augmente, une plus grande quantité d'eau est récupérée à l'anode [6, 9, 11, 13] ; Janssen et Overvelde [9] obtiennent un coefficient de partage passant de 40 à 60% lorsque  $\lambda_{H_2}$  passe de 1,5 à 4 pour une membrane Nafion 112 ( $50\mu\text{m}$  d'épaisseur) et pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .
- ♦ De même,  $\alpha_p$  croît lorsque la température de fonctionnement est plus élevée [6, 11, 15]. Pour une alimentation en gaz secs, Büchi et Srinivasan [6] constatent que le coefficient de partage  $\alpha_p$  passe de 4% à  $40^\circ\text{C}$  à 30% à  $75^\circ\text{C}$ .
- ♦ Les effets de la stœchiométrie de l'air sont peu étudiés [6, 16]. Néanmoins, d'après Atiyeh et al. [16], pour des grands débits d'air, moins d'eau est transférée vers l'anode.

- ♦ Si l'hygrométrie de l'hydrogène augmente, moins d'eau traverse en général la membrane de la cathode vers l'anode [12, 18, 19]. Par contre, lorsque l'humidité relative de l'air croît, le coefficient électro-osmotique effectif diminue [13-15]. Ce coefficient prend des valeurs positives ou négatives en fonction de l'hygrométrie de l'hydrogène.
- ♦ Dans le cas où la pile est alimentée avec de l'hydrogène sec, le coefficient de partage croît avec l'intensité du courant [10, 12, 15] ou reste pratiquement constant si l'air est également sec [6]. La Figure 5.2 présente les résultats obtenus par Cai et al. [12] pour un fonctionnement en hydrogène sec et en air humide. Le coefficient de partage  $\alpha_p$  varie entre 12 et 37% lorsque la densité de courant croît de 0,1 à 0,6 A.cm<sup>-2</sup>.

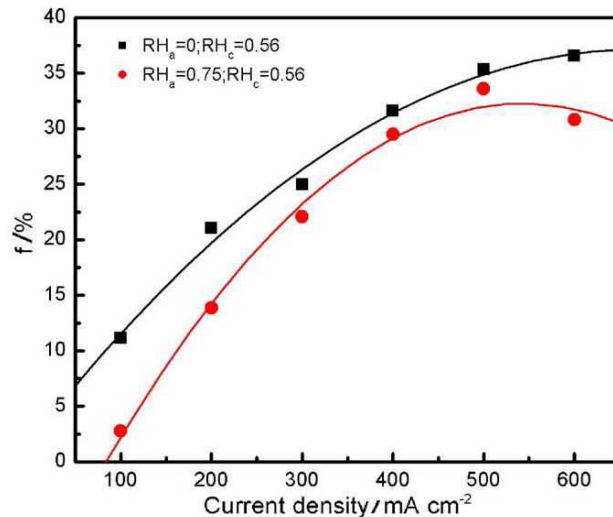


Figure 5.2 : Évolutions du coefficient de partage  $\alpha_p$  avec la densité de courant  $i$  (Nafion 112)  
Résultats expérimentaux de Cai et al. [12].

La majorité des auteurs ne tiennent pas compte des effets de la pression. Yan et al. [13] montrent qu'appliquer un différentiel de pression des deux côtés de la membrane n'influence quasiment pas les bilans d'eau. Janssen et Overvelde [9] suggèrent de considérer le différentiel de pression non pas comme une force responsable d'un écoulement de type Darcy, mais comme un moyen de maintenir un gradient d'humidité relative.

### 2.3. État de l'eau en sortie de pile

Dans la majorité des études, on constate que de l'eau liquide existe en sortie de cellule que ce soit pour un stack [10] ou pour une mono-cellule [12]. En effet, pour une large gamme de paramètres de fonctionnement, les quantités d'eau recueillies en sortie des compartiments anodique et cathodique sont plus importantes que les quantités maximales récupérables sous forme vapeur.

Ciureanu et Badita [10] montrent que plus le courant augmente, plus la fraction de liquide est importante en sortie de pile. À la cathode, 5 à 25% de l'eau en sortie de pile se trouve sous forme liquide (sauf pour  $i=0,04 \text{ A.cm}^{-2}$ ). À l'anode, tant que  $i \leq 0,15 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'eau sort sous forme vapeur. Au-delà, une fraction croissante d'eau se trouve sous forme liquide en sortie de pile.

Cai et al. [12] montrent que les fractions d'eau liquide augmentent en sortie de pile avec l'humidité relative à la cathode  $HR_{Air}$ . Si  $HR_{Air}$  passe de 30% à 100%, la fraction de liquide à la cathode

(respectivement à l'anode) passe de 35 à 55% (respectivement 77,5 à 85%). Cette tendance est confirmée par Bonnet et al. [5]. Ces derniers ont également étudié les effets des rapports stœchiométriques à l'anode et à la cathode. Lorsque la stœchiométrie de l'hydrogène augmente de 1,2 à 3, il existe toujours de l'eau liquide en sortie de pile, mais les fractions dans chaque compartiment diminuent. Si la stœchiométrie de l'air augmente de 1,5 à 4, la fraction d'eau liquide à la cathode diminue et tend vers 0. Lorsque  $\lambda_{Air}=4$ , l'eau sort sous forme vapeur. Par contre, quel que soit  $\lambda_{Air}$ , 75 à 85% de l'eau se trouve sous forme liquide à l'anode.

## 2.4. Conclusion

Cet état de l'art montre qu'il n'existe qu'un nombre limité de résultats sur la gestion de l'eau et sur le coefficient de partage dans les PEMFC. D'une manière générale, pour recueillir plus d'eau de production à l'anode, il faut, au choix, augmenter la stœchiométrie de l'hydrogène, diminuer la stœchiométrie de l'air, maintenir une hygrométrie de l'hydrogène en entrée de pile inférieure à celle de l'air, augmenter la température ou bien encore le courant, diminuer l'épaisseur de la membrane ou ajouter une MPL à l'anode. Toutefois, ces résultats ont été obtenus pour des piles différentes. En particulier, l'influence de paramètres comme le positionnement des cellules, les plaques bipolaires utilisées, la conception des canaux d'alimentation ou le serrage, n'est pas entièrement connue. Ici, on se propose de mener une étude exhaustive de l'influence des paramètres de fonctionnement sur une seule et même pile, pour laquelle ces paramètres non maîtrisés ne changent pas.

## 3. Méthodologie

À densité de courant fixée, le fonctionnement de la pile à combustible dépend de six paramètres : la température  $T$ , la pression  $p$ , la stœchiométrie des gaz ( $\lambda_{Air}$  et  $\lambda_{H_2}$ ) et leur hygrométrie en entrée de pile ( $HR_{Air}$  et  $HR_{H_2}$ ). Un point de fonctionnement nominal a été défini (cf. Tableau 5.2) et sert de référence pour la suite de l'étude.

<b>Température</b> $T$	70°C
<b>Pression</b> $p$	1,6 bar
<b>Air :</b> $\lambda_{Air}$ - $HR_{Air}$	2 – 70%
<b>Hydrogène :</b> $\lambda_{H_2}$ - $HR_{H_2}$	1,4 - 0%
<b>Densité de courant</b> $i$	$i=0,4 \text{ A.cm}^{-2}$

Tableau 5.2 : Conditions opératoires nominales.

### 3.1. Performances électriques

Le stack étudié est un assemblage de 5 cellules, *a priori* identiques. Le schéma fluidique du stack est présenté sur la Figure 5.3.a.

Par convention, nous avons numéroté les plaques bipolaires (de 1 à 6) et les cellules (de 1 à 5) en fonction de leur position par rapport à l'entrée des gaz réactifs. Bien que la distribution des gaz soit optimisée, rien ne garantit que chaque cellule dans le stack soit alimentée et refroidie de façon rigoureusement identique. Par exemple, la régulation de la température se fait sur la plaque n°3. Les plaques bipolaires 1 et 6 sont directement au contact des brides de serrage de l'empilement. À cet endroit, les différences de température entre les plaques et le milieu ambiant sont élevées : à cause des déperditions thermiques, les plaques bipolaires 1 et 6 ont une température inférieure d'environ 4°C à la consigne. Ainsi, les cellules 1 et 5 ont des températures de fonctionnement plus basses que les cellules centrales du stack. Cette inhomogénéité en température crée une inhomogénéité en humidité relative : si la consigne impose 70% d'humidité relative à 70°C, l'hygrométrie des gaz dans les cellules 1 et 5 est alors égale à 83% à 66°C. Par ailleurs, Boillot [29] a constaté que les AME d'un même lot peuvent avoir des caractéristiques différentes. Chaque cellule va alors posséder son propre comportement électrique comme il est possible de le voir sur la Figure 5.3.b et le Tableau 5.3. Kim et al. [30] sur des stacks de 10 cellules et Jang et al. [31] sur des stacks de 5 cellules ont également remarqué ces hétérogénéités de fonctionnement.

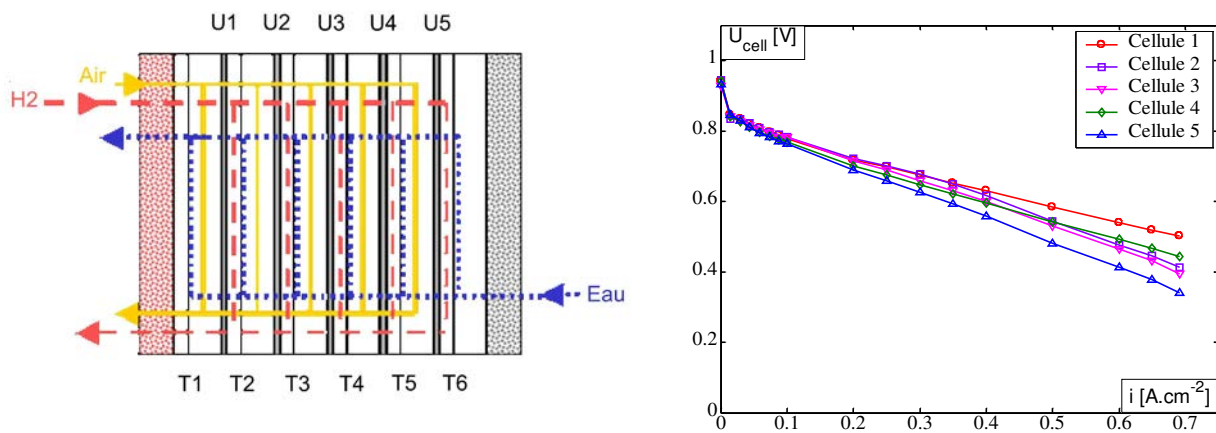


Figure 5.3 : Schéma fluidique du ministack (a) - Courbes de polarisation de chaque cellule (b).

<i>Courant [A.cm<sup>-2</sup>]</i>	<i>Cellule 1 [V]</i>	<i>Cellule 2 [V]</i>	<i>Cellule 3 [V]</i>	<i>Cellule 4 [V]</i>	<i>Cellule 5 [V]</i>
$i = 0$	0,94	0,94	0,93	0,94	0,93
$i = 0,2$	0,72	0,72	0,72	0,7	0,69
$i = 0,5$	0,58	0,54	0,53	0,54	0,48
$i = 0,69$	0,50	0,41	0,39	0,44	0,34

Tableau 5.3 : Distribution des tensions de cellule pour différentes densités de courant  $i$ .

Malgré ces hétérogénéités, quelle que soit la cellule considérée, les caractéristiques courant-tension, ou courbes de polarisation, possèdent la même allure. Les tensions à l'abandon (ou OCV – Open Circuit Voltage) de chaque cellule sont quasiment identiques et sont égales à 0,94V  $\pm$  0,01V. Selon la thermodynamique, la tension aux bornes d'une cellule devrait être égale à 1,19 V à 70°C. Cette différence théorie/expérience peut être due :

- ♦ à une chute de potentiel liée à la perméation de l'hydrogène à travers la membrane [32-34],
- ♦ à une chute de potentiel liée à des réactions parasites se produisant au niveau des électrodes, telles que la formation de peroxyde d'hydrogène par exemple [35-36].

Dès que le courant augmente, la tension de la pile diminue et les hétérogénéités en tension entre les cellules s'accroissent. Tant que  $i < 0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , la tension chute rapidement. Comme il a été vu dans le chapitre précédent, ces chutes de tension sont principalement dues à l'activation et à la cinétique des demi-réactions électrochimiques, surtout à la cathode. Ici, elles sont de l'ordre de 100 à 150 mV pour toutes les cellules.

Au-delà de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , les courbes de polarisation possèdent une allure quasiment linéaire. Dans cette zone, les surtensions d'activation varient peu et les chutes de tensions supplémentaires sont dues aux pertes ohmiques. Il est généralement admis que les résistances au transfert de charges dans le cœur de pile (électrodes, GDL, plaques bipolaires) sont négligeables, sauf pour les protons au travers la membrane. Les chutes ohmiques des cellules 1, 4 et 5 présentent des pentes différentes. En particulier, la cellule 5 possède une résistance ohmique plus importante et, par conséquent, des performances électriques plus faibles. La cellule 5 étant alimentée en dernier dans le circuit interne de distribution des gaz, elle peut subir les effets d'une sous-alimentation en gaz et/ou en eau. En effet, la cellule 1, qui est alimentée en premier et qui a la même température que la cellule 5, possède la tension la plus élevée du stack. Entre  $i = 0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $i = 0,69 \text{ A.cm}^{-2}$ , la chute de tension du stack est égale à 355 mV, ce qui correspond à une résistance spécifique moyenne de  $0,6 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ , valeur comparable aux données de la littérature [12, 13, 20].

Les courbes de polarisation des cellules 2 et 3 sont similaires aux autres courbes pour  $i < 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , mais tendent à diminuer plus fortement au-delà. Malheureusement, à cause des contraintes de sécurité imposées par le dispositif expérimental ( $U_{\text{cell}} \geq 0,3 \text{ V}$ , cf. Annexe 5.1), la densité de courant maximale pour cette étude reste limitée à  $i = 0,75 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Les écarts de tension entre les cellules 2, 3 et 4 sont très faibles : pour  $i = 0,69 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'écart relatif est inférieur à 10%, ce qui reste modéré compte tenu des erreurs de mesures expérimentales. Globalement, le comportement électrique moyen d'un stack est donc représentatif du comportement de chaque cellule. Cela est confirmé par Bonnet et al. [5] qui montrent que les performances moyennes d'une monocellule et d'un stack se superposent.

Dans la suite de cet exposé, les hétérogénéités électriques entre les cellules ne sont plus prises en compte et la notion de tension fait référence à la tension moyenne du stack. La Figure 5.4 présente la tension électrique moyenne du stack (ramenée à une cellule) en fonction de la densité de courant débitée.

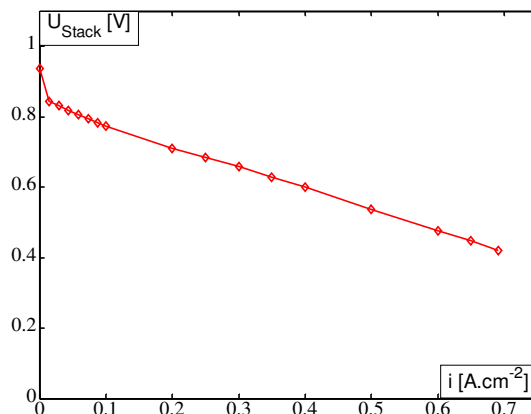


Figure 5.4 : Courbe de polarisation moyenne du stack.

### 3.2. Coefficient de partage de l'eau

#### Définition

Le dispositif expérimental, dont le principe est présenté sur la Figure 5.5, permet d'effectuer des bilans d'eau sur le stack. En entrée de pile, l'air est humidifié et l'hydrogène est sec. Le débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$  est déterminé théoriquement en fonction de la stœchiométrie  $\lambda_{Air}$  et de l'hygrométrie  $HR_{Air}$  de l'air par :

$$N_{hum} = \lambda_{Air} \cdot \frac{i}{4F} \cdot \frac{HR_{Air}/100}{\frac{p}{p_{sat}(T)} - \frac{HR_{Air}}{100}} \quad [\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}] \quad (1)$$

Lors de la réaction électrochimique, la production d'eau a lieu à la cathode et dépend uniquement de la densité de courant  $i$  :

$$N_{pro} = \frac{i}{2F} \quad [\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}] \quad (2)$$

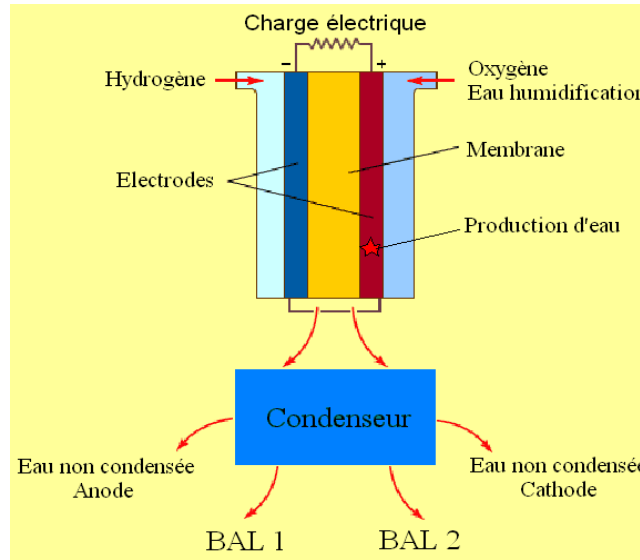


Figure 5.5 : Principe des bilans d'eau sur une cellule de PEMFC.

En sortie de pile, les gaz traversent un échangeur thermostaté à 5°C. L'eau qu'ils contiennent est condensée, puis recueillie au niveau des balances BAL 1 et BAL 2, placées respectivement du côté anode et cathode. Soient  $N_a$  et  $N_c$  les quantités d'eau recueillies. La condensation ayant lieu à 5°C, une petite quantité d'eau non condensée (que l'on note  $N_a^{nc}$  et  $N_c^{nc}$ ) demeure toutefois dans les gaz. Par exemple, la quantité d'eau vapeur contenue dans l'air en sortie de cellule est donnée par :

$$N_c^{nc} = \left( \frac{\lambda_{Air}}{0,21} - 1 \right) \cdot \frac{i}{4F} \cdot \frac{1}{\frac{p}{p_{sat}(5^\circ C)} - 1} \quad [\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}] \quad (3)$$

Pour être fiable et recueillir suffisamment d'eau dans les balances, la durée des mesures est toujours supérieure ou égale à 2 heures.

### Exemple

Une expérience de 14 h a été réalisée pour les conditions nominales de fonctionnement et une densité de courant  $i=0,54 \text{ A.cm}^{-2}$ . La quantité d'eau injectée et produite théoriquement dans la pile  $Q_{hum}+Q_{pro}$  est estimée à partir des relations (1) et (2) et vaut 7469 g sur la durée de la manipulation. Le débit d'eau d'humidification est imposé en entrée de pile par l'opérateur (cf. Annexe 5.1) et la valeur expérimentale relevée sur le synopsis est bien identique à la valeur théorique.

La quantité d'eau recueillie expérimentalement au niveau des balances 1 et 2 est égale à 7315g. La différence entre la théorie et l'expérience est de 153 g, soit un écart relatif d'environ 2%. Durant cette expérience, la quantité d'eau non condensée est estimée à 106 g. Le bilan d'eau est présenté dans le Tableau 5.4 :

<b><i>Eau expérimentale</i></b> <b><i>Balances 1 et 2</i></b>	<b><i>Proportion</i></b>	<b><i>Eau théorique</i></b> <b><i>Humidification + Production</i></b>
$Q_a+Q_c=7315 \text{ g}$	97,94 %	$Q_{hum}+Q_{pro}=7469 \text{ g}$
$Q_a^{nc}+Q_c^{nc}=106 \text{ g}$	1,42 %	
$Autre=47 \text{ g}$	0,64 %	

Tableau 5.4 : Bilan d'eau pour  $i=0,54 \text{ A.cm}^{-2}$  au point de fonctionnement nominal.

La partie « Autre » est très faible : 0,64%. Elle peut être due aux erreurs de mesure des appareils, à la régulation de l'eau d'humidification en entrée de stack, à la régulation du courant ou bien encore à l'évaporation de l'eau lors de la collecte.

Cet exemple montre que l'eau non recueillie dans les balances (eau non condensée et « Autre ») représente 2 à 3% du total. Dans la suite de l'étude, cette fraction est négligée et les bilans d'eau présentés sont établis à partir des quantités mesurées par les balances. À partir de ces mesures, il est possible de définir et de calculer deux coefficients de partage de l'eau  $\alpha_T$  et  $\alpha_P$  de la manière suivante :

$$\alpha_T = \frac{N_a}{N_a + N_c} \quad , \quad (4)$$

$$\alpha_P = \frac{N_a}{N_{pro}} \quad . \quad (5)$$

Le coefficient de partage  $\alpha_T$  représente le rapport entre la quantité d'eau recueillie à l'anode et le total recueilli. Le coefficient  $\alpha_P$  ramène la quantité d'eau recueillie à l'anode à la production. Comme  $N_{hum} + N_{pro} \simeq N_a + N_c$ , les deux coefficients de partage sont liés par :

$$\alpha_P = \frac{N_{pro} + N_{hum}}{N_{pro}} \cdot \alpha_T \quad , \quad (6)$$

soit,

$$\alpha_P = \left( 1 + \frac{\lambda_{Air}}{2} \cdot \frac{HR_{Air}/100}{\frac{p}{p_{sat}(T)} - \frac{HR_{Air}}{100}} \right) \cdot \alpha_T \quad . \quad (7)$$



## Étude du point nominal de fonctionnement

Le rapport entre les deux coefficients de partage dépend de la stœchiométrie  $\lambda_{Air}$  et de l'hygrométrie  $HR_{Air}$  de l'air, de la pression  $p$  et de la température  $T$  (via  $p_{sat}$ ). La Figure 5.6 présente les évolutions de ces deux coefficients de partage  $\alpha_T$  et  $\alpha_P$  en fonction du courant débité  $i$  dans la pile pour les conditions nominales de fonctionnement.

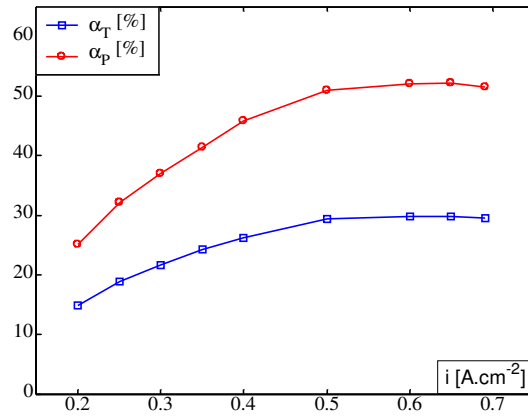


Figure 5.6 : Coefficients de partage de l'eau  $\alpha_T$  et  $\alpha_P$   
Influence de la densité de courant  $i$ .

Les résultats expérimentaux ne sont disponibles que pour des densités de courant supérieures à  $0,2 A.cm^{-2}$ . En deçà, la tension de la pile n'est jamais vraiment stabilisée ; elle diminue toujours légèrement ce qui exclut la possibilité d'effectuer des manipulations suffisamment longues pour recueillir assez d'eau en régime établi.

Compte tenu de l'équation (7), les deux coefficients ont bien la même évolution pour les mêmes conditions opératoires et  $\alpha_T$  est inférieur à  $\alpha_P$ . Sur la gamme de densité de courant étudiée, on peut observer que 25 à 50% de l'eau produite à la cathode sort de la pile par le compartiment anodique. Pour les mêmes densités de courant, le coefficient de partage  $\alpha_P$  obtenu par Cai et al. [12] varie entre 10 et 35% (cf. Figure 5.2). Les différences proviennent uniquement des conditions de fonctionnement et des matériaux utilisés : Cai et al. [12] fonctionnent avec des stœchiométries de l'hydrogène et de l'air respectives de 1,1 et de 2,5 ; l'air est humidifié à 56%, l'hydrogène est sec et l'AME utilisé est plus épais que celui de ce projet. Néanmoins, les profils des coefficients de partage  $\alpha_P$  sont similaires.

Lorsque  $0,2 < i < 0,5 A.cm^{-2}$ , les deux coefficients de partage augmentent avec le courant, puis tendent à se stabiliser au-delà. Comme cela a été vu dans le Chapitre 2, le flux d'eau traversant la membrane est le résultat de deux mécanismes de transport : l'électro-osmose (toujours orientée de l'anode vers la cathode) et la diffusion. Lorsque  $\alpha_P$  croît avec  $i$ , une fraction plus importante de l'eau produite traverse la membrane vers le compartiment anodique. Globalement, le transfert par diffusion croît donc plus rapidement avec  $i$  que le transfert par électro-osmose. Lorsque  $i \simeq 0,6 A.cm^{-2}$ , il y a une stabilisation de  $\alpha_P$  suggérant que l'augmentation avec  $i$  du transfert d'eau par électro-osmose est compensée par l'augmentation du transfert d'eau par diffusion de la cathode vers l'anode. Les deux coefficients semblent alors amorcer une légère diminution pour des densités de courant  $i \geq 0,7 A.cm^{-2}$ , mais cette tendance doit d'être confirmée par des mesures pour des densités de courants plus élevées.

## Présence d'eau liquide

Conformément à [4, 10, 12], l'eau recueillie en sortie de stack se trouve sous forme liquide.

### Exemple

Considérons le cas nominal pour lequel la densité de courant est fixée à  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . D'après (1) et (2), le débit d'eau produite est égal à  $N_{pro} = 228 \text{ g.h}^{-1}$  et le débit d'eau d'humidification  $N_{hum} = 171 \text{ g.h}^{-1}$ . Les débits d'eau évacués vers les balances sont égaux à  $N_a = 108 \text{ g.h}^{-1}$  et à  $N_c = 291 \text{ g.h}^{-1}$ . Le coefficient de partage  $\alpha_T$  est donc égal à 26,3 %. En sortie de pile, les débits d'hydrogène et d'air sont déterminés par :

$$N_{H_2} = (\lambda_{H_2} - 1) \cdot \frac{i}{2F} \quad , \quad (8)$$

$$N_{Air} = \left( \frac{\lambda_{Air}}{0,21} - 1 \right) \cdot \frac{i}{4F} \quad . \quad (9)$$

À partir des débits de gaz, il est possible de calculer le débit maximal d'eau évacué sous forme vapeur :

$$N^{vap} = N_{gaz} \cdot \frac{1}{\frac{p}{p_{sat}(70^\circ C)} - 1} \quad . \quad (10)$$

Dans les conditions nominales,  $N_a^{vap} = 22 \text{ g.h}^{-1} < N_a$  et  $N_c^{vap} = 234 \text{ g.h}^{-1} < N_c$ . Les fractions d'eau liquide peuvent alors être calculées en sortie de stack, soit 80 % à l'anode et 20 % à la cathode.

Les proportions d'eau liquide obtenues pour cet exemple sont du même ordre de grandeur que celles relevées par Cai et al. [12]. Pour un courant  $i = 0,3 \text{ A.cm}^{-2}$  et une température de  $60^\circ\text{C}$ , ils trouvent une fraction d'eau liquide d'environ 50% à la cathode et de 85% à l'anode pour 56% d'humidité relative. La fraction élevée de liquide présente en sortie de compartiment anodique s'explique par les faibles débits d'hydrogène. À la cathode, bien que l'air soit humidifié en entrée de pile, son débit est plus important et la fraction de liquide demeure plus faible qu'à l'anode.

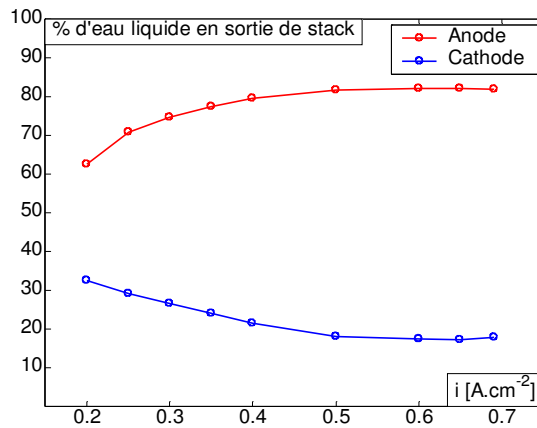


Figure 5.7 : Pourcentage d'eau liquide à l'anode et à la cathode en sortie de stack.

La Figure 5.7 présente la variation de la fraction d'eau liquide en sortie de pile dans les compartiments anodique et cathodique en fonction de la densité de courant. Dans tous les cas, de l'eau liquide est présente en sortie de stack. À l'anode, la fraction augmente avec  $i$  et semble se stabiliser autour de 80%. Inversement, la fraction d'eau liquide à la cathode diminue jusqu'à 20%.

#### Remarque sur la similitude de $\alpha_T$ et de la puissance électrique $P_{elec}$

L'évolution de la puissance électrique  $P_{elec}$  en fonction de la densité de courant est directement comparée avec l'évolution du coefficient  $\alpha_T$  (Figure 5.8). Il est remarquable de constater que  $\alpha_T$  et  $P_{elec}$  ont un comportement similaire, sans qu'une explication puisse être fournie.

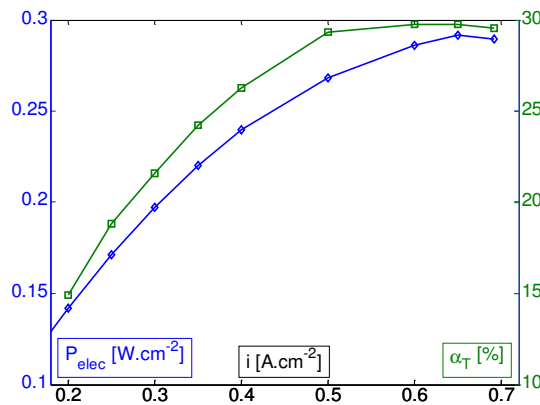


Figure 5.8 : Courbe de puissance électrique vs. Coefficient de partage en fonction de la densité de courant  $i$ .

## Conclusion

La notion de coefficient de partage traduit des effets globaux au sein du stack. Une étude sur les effets d'échelle menée par Bonnet et al. [5] montre des comportements similaires entre un stack de 5 cellules et une monocellule. En conséquence, les résultats présentés dans la suite ce travail sont considérés représentatifs d'une cellule de PEMFC. Malgré tout, ces résultats ne peuvent en aucun cas fournir d'informations sur la gestion locale de l'eau dans une cellule.

### 3.3. Remarques sur la gestion de l'eau et le vieillissement

Les essais dont les résultats sont présentés dans ce chapitre ont duré plus de 1000 h, portant la durée de vie de la pile de 700 h à 2000 h. Le vieillissement des piles à combustible se traduit par des pertes de performances électriques, ce qui est confirmé pour ce système sur la Figure 5.9 pour un fonctionnement nominal. Aux faibles densités de courant, les pertes en tension au cours du temps sont quasiment négligeables. Dès que le courant augmente, les écarts entre les tensions s'accroissent. Pour  $i=0,54 A.cm^{-2}$ , le taux de chute de tension est égal à  $148 \mu V.h^{-1}$  sur 1100h de fonctionnement. Comparée aux valeurs obtenues par les partenaires du projet, ce taux est un peu élevé pour un fonctionnement en régime permanent.

Les pertes de performances électriques au cours du temps sont généralement dues à la dégradation des électrodes et de la membrane [37-40]. En conséquence, la comparaison des performances électriques obtenues pour différentes conditions opératoires est donc parfois difficile si les expériences sont étalées dans le temps, ce qui est le cas ici.

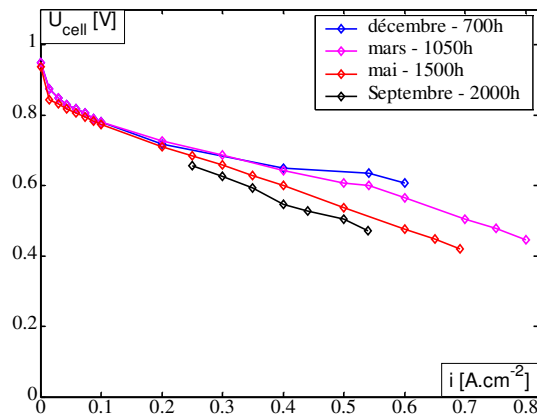


Figure 5.9 : Effets du vieillissement sur la courbe de polarisation.

Par contre, il est nécessaire de vérifier que des bilans d'eau réalisés après différentes durées de fonctionnement de la pile peuvent être comparés. La Figure 5.10 présente les coefficients de partage relevés au cours du temps lors d'un fonctionnement nominal. À l'exception de quelques points, les évolutions de  $\alpha_T$  et de  $\alpha_P$  sont superposables dans le temps. Le vieillissement ne semble donc pas avoir d'effet sur les transferts hydriques et la comparaison entre des coefficients de partage mesurés à différents moments est possible. Cela signifie également que la dégradation de la membrane et/ou de la structure des électrodes ne se traduit pas en terme de transfert d'eau.

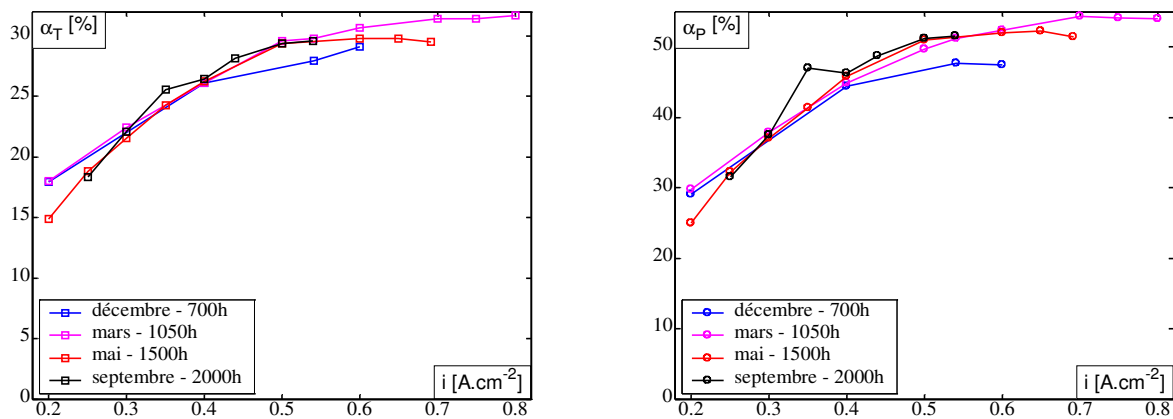


Figure 5.10 : Effets du vieillissement sur les coefficients de partage  $\alpha_T$  (a) et  $\alpha_P$  (b).

### 3.4. Conclusions sur la représentativité des résultats

Des bilans d'eau ont été établis à partir des quantités mesurées par les balances et deux coefficients de partage  $\alpha_T$  et  $\alpha_P$  ont été définis. Ces coefficients mesurés sur un stack sont représentatifs du comportement d'une cellule de PEMFC. De même, chaque cellule du stack possède son propre

comportement électrique, mais la tension moyenne est représentative des performances d'une cellule. Toutefois, ces mesures ne permettent pas de remonter à des informations locales.

Contrairement aux performances électriques qui se dégradent, les coefficients de partage  $\alpha_T$  et  $\alpha_P$  ne dépendent pas du temps et ne sont pas sensibles au vieillissement de la pile. La comparaison entre des coefficients de partage mesurés à différents moments a alors un sens et cela rend possible l'étude de l'influence des conditions opératoires sur cette pile.

## 4. Influence des conditions opératoires sur le fonctionnement

Lors de cette étude, les paramètres de fonctionnement sont modifiés successivement autour de leur valeur nominale afin de comparer leur influence respective sur la gestion de l'eau et, lorsque cela est possible, sur les performances électriques. La variation des paramètres est effectuée soit à courant fixé ( $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ), soit pour différentes densités de courant. L'objectif est d'établir des bilans d'eau pour un maximum de conditions opératoires afin d'améliorer la connaissance et la compréhension des transferts d'eau dans une cellule de PEMFC.

Dans la suite, quel que soit le paramètre étudié, les résultats sont présentés de manière identique. Les évolutions de la tension  $U_{cell}$  sont d'abord tracées en fonction du paramètre étudié pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Dans un second temps, les courbes de polarisation sont tracées afin de montrer des tendances. Concernant la gestion de l'eau, les variations des coefficients  $\alpha_T$  et  $\alpha_P$  sont présentées en fonction des débits de gaz ou d'eau d'humidification pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Plus généralement, les évolutions du coefficient de partage  $\alpha_P$  sont tracées en fonction de la densité de courant débitée et des débits de gaz ou d'eau d'humidification.

### 4.1. Stœchiométrie de l'hydrogène

Ce paragraphe présente l'influence de la stœchiométrie de l'hydrogène  $\lambda_{H_2}$  sur le fonctionnement de la pile. Deux cas sont étudiés :

- ♦  $\lambda_{H_2}$  varie entre 1,1 et 3 pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ,
- ♦  $i$  varie entre 0 et  $0,75 \text{ A.cm}^{-2}$  pour  $\lambda_{H_2}$  égal à 1.2, 1.4 et 1.6.

#### Évolutions des performances électriques

Dans un premier temps,  $\lambda_{H_2}$  varie entre 1,1 et 3 pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Sur la Figure 5.11.a, la tension moyenne  $U_{cell}$  est maximale pour les faibles stœchiométries, puis décroît quand  $\lambda_{H_2}$  augmente. Bien que l'écart de tension entre  $\lambda_{H_2} = 1,2$  et  $\lambda_{H_2} = 3$  soit faible (de l'ordre de 35 mV), la tendance est assez nette. Seule la tension mesurée à  $\lambda_{H_2} = 1,6$  est plus faible que ce à quoi on s'attendait. Ce point a été mesuré après le point  $\lambda_{H_2} = 3$  et son niveau de tension pourrait s'expliquer par un comportement avec hystérésis de la membrane (conservation de son état d'humidité et de ses propriétés de conduction des protons).

L'évolution de  $U_{cell}$  avec  $\lambda_{H_2}$  est contraire aux résultats expérimentaux obtenus par [9, 41] dans le cas d'une anode humidifiée. Ici, le stack est alimenté avec de l'hydrogène sec. Lorsque le débit d'hydrogène augmente, il est possible que la membrane s'assèche en entrée de pile. Une moins bonne hydratation de la membrane induirait alors localement une résistance ohmique plus élevée, et donc, diminuerait les performances électriques globales de la cellule.

Trois courbes de polarisation sont présentées sur la Figure 5.11.b pour des stœchiométries en hydrogène  $\lambda_{H_2}$  égales à 1.2, 1.4 et 1.6. Pour les faibles densités de courant ( $i < 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ ), les écarts de tensions sont minimales :  $\lambda_{H_2}$  n'influence pas le fonctionnement. À  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , on retrouve la tendance observée sur la Figure 5.11.a, à savoir que la tension baisse lorsque la stœchiométrie augmente. Les écarts entre les différentes courbes s'accroissent pour les courants plus élevés ( $i > 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ).

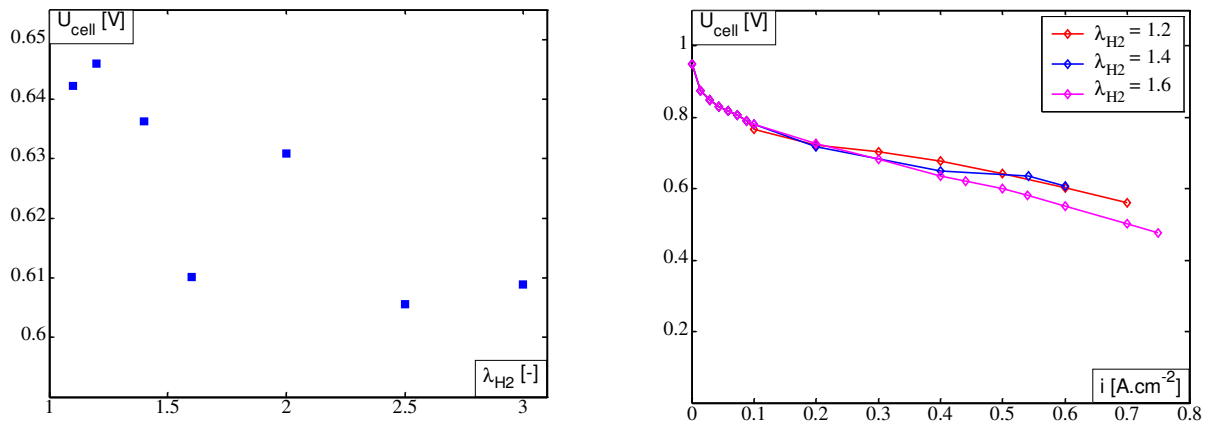


Figure 5.11 : Évolutions des performances électriques à courant constant (a) et à courant variable (b) – Influence de la stœchiométrie de l'hydrogène  $\lambda_{H_2}$ .

## Évolutions du coefficient de partage $\alpha_P$

### À courant constant

Sur la Figure 5.12, les coefficients de partage  $\alpha_P$  et  $\alpha_T$  sont tracés pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  en fonction du débit d'hydrogène  $N_{H_2}$ . À courant constant, ce débit est directement proportionnel à  $\lambda_{H_2}$ . Le coefficient de partage  $\alpha_P$  croît quasi linéairement avec  $N_{H_2}$ , donc avec  $\lambda_{H_2}$ , passant de 40 à 65%. Compte tenu de la relation (7), l'évolution de  $\alpha_T$  est analogue à celle de  $\alpha_P$ . Les variations de  $\alpha_P$  sont identiques à celles relevées par Büchi et Srinivasan [6] pour un fonctionnement en gaz secs.

Quelle que soit  $\lambda_{H_2}$ , de l'eau liquide est présente en sortie des compartiments anodique et cathodique comme l'ont montré Bonnet et al. [5]. Cependant, les fractions d'eau liquide diminuent au fur et à mesure que  $\lambda_{H_2}$  augmente, passant de 90% à 40% à l'anode et de 28% à 0% à la cathode. L'hydrogène étant sec à l'entrée du compartiment anodique, plus le débit d'hydrogène est élevé, plus la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la saturation est importante. Moins d'eau se trouve alors sous forme liquide en sortie de pile.

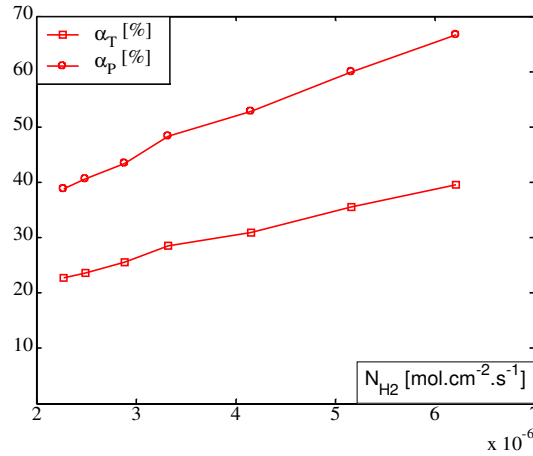


Figure 5.12 : Évolutions de  $\alpha_T$  et de  $\alpha_P$  en fonction de  $N_{H_2}$  pour  $i=0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .

La fraction de l'eau produite qui traverse la membrane vers le compartiment anodique croît avec  $\lambda_{H_2}$  ou  $N_{H_2}$ . Globalement, la diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode augmente plus vite que l'électro-osmose. Aux forts débits d'hydrogène, une faible proportion de la cellule est noyée du côté anode (voir résultats 2D). La zone non couverte par l'eau liquide très favorable à la diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode est alors plus importante.

#### Remarque

La tension de cellule  $U_{cell}$  est sensible à l'historique du fonctionnement comme en témoigne la valeur du point  $\lambda_{H_2}=1,6$ . En revanche, le coefficient de partage  $\alpha_P$  de ce point ne possède pas de valeur atypique : l'historique du fonctionnement n'influence apparemment pas les transferts dans le cœur de pile.

#### À courant variable

Le coefficient de partage  $\alpha_P$  est présenté sur la Figure 5.13.a en fonction de la densité de courant  $i$  pour trois stœchiométries de l'hydrogène  $\lambda_{H_2}$ . Comme pour la Figure 5.12, quelle que soit  $i$ , le coefficient de partage  $\alpha_P$  augmente avec la stœchiométrie de l'hydrogène  $\lambda_{H_2}$ . De même, quelle que soit  $\lambda_{H_2}$ ,  $\alpha_P$  croît avec la densité de courant  $i$ .

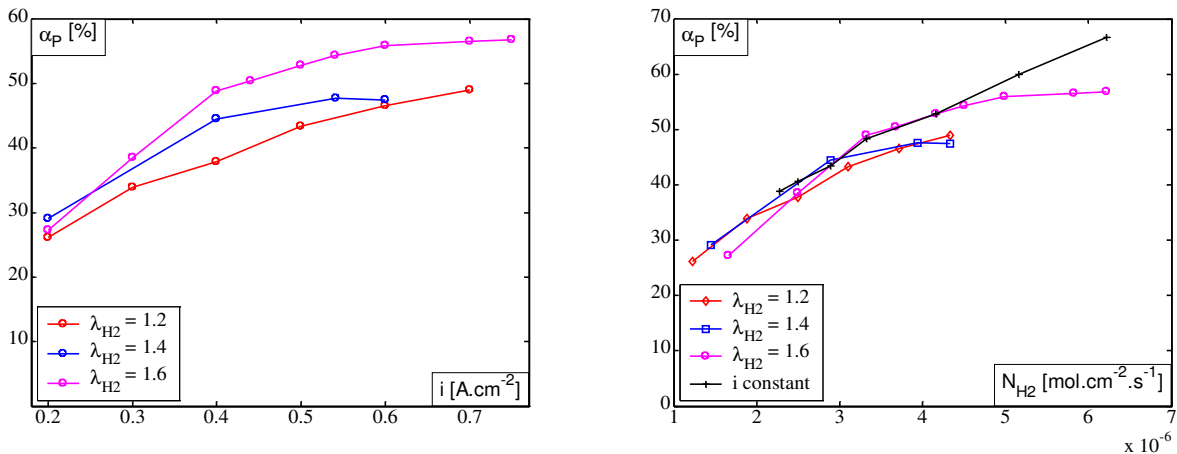


Figure 5.13 : Évolutions de  $\alpha_P$  en fonction de  $i$  (a) et de  $N_{H_2}$  (b).

Pour une densité de courant donnée  $i$ , le débit d'hydrogène  $N_{H_2}$  est proportionnel à  $\lambda_{H_2}$ . Ainsi, un débit d'hydrogène peut être identique pour des stœchiométries et des densités de courant différentes. Tracées en fonction du débit d'hydrogène  $N_{H_2}$  sur la Figure 5.13.b, les trois courbes sont quasiment superposées (aux erreurs de mesure près). Donc, dans ces conditions, le paramètre principal déterminant les bilans d'eau semble être le débit d'hydrogène injecté dans la pile, plutôt que la densité de courant. Ce constat reste valable quelle que soit la stœchiométrie  $\lambda_{H_2}$ .

## Conclusion

Les forts débits d'hydrogène n'améliorant pas les performances électriques, un fonctionnement à faible stœchiométrie  $\lambda_{H_2}$  est préconisé. Sur la gamme de paramètres considérée, de 30 à 70% de l'eau produite traverse la membrane vers l'anode pour saturer l'hydrogène et s'écouler sous forme liquide dans le comportement anodique. Cette fraction  $\alpha_P$  semble dépendre principalement du débit d'hydrogène  $N_{H_2}$ .

## 4.2. Stœchiométrie de l'air

Ce paragraphe présente l'influence de la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  sur le fonctionnement de la pile. Deux cas sont étudiés :

- ♦  $\lambda_{Air}$  varie entre 1,5 et 4 pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ,
- ♦  $i$  varie entre 0 et  $0,75 \text{ A.cm}^{-2}$  pour  $\lambda_{Air}$  égal à 2 et 2.5.

## Évolutions des performances électriques

L'influence de la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  sur la tension moyenne  $U_{cell}$  est présentée sur les Figures 5.14.a et 5.14.b. À courant constant  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  varie de 1.5 à 4. La tension moyenne  $U_{cell}$  croît nettement (+50 mV) lorsque la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  passe de 1,5 à 2, puis est quasiment stable pour  $\lambda_{Air} > 2$ . Contrairement à ce qui a été observé pour la stœchiométrie de l'hydrogène, une augmentation du débit d'air humide au-delà de  $\lambda_{Air} = 2$  ne modifie pas de façon majeure les performances électriques de la pile. La résistance de la membrane peut alors être supposée constante, signifiant qu'elle a atteint un état d'hydratation optimum pour  $\lambda_{Air} > 2$ . En revanche, aux faibles stœchiométries de l'air  $\lambda_{Air}$ , de l'eau liquide est présente dans la pile et son évacuation par les gaz n'est pas aisée. Cela favorise alors le noyage de la cathode et les cellules subissent alors les effets d'une sous-alimentation en oxygène : la tension est plus faible.

La variation de  $U_{cell}$  est différente de celles relevées dans la littérature pour un stack [31] ou pour une cellule [26]. Ces deux études montrent qu'une stœchiométrie de l'air croissante améliore continûment les performances électriques, mais ces résultats ont été obtenus pour de l'hydrogène humidifié.



Les courbes de polarisation ont été tracées pour  $\lambda_{Air}=2$  et  $\lambda_{Air}=2,5$  sur la Figure 5.14.b. Dans cette gamme, on constate que la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  n'influence pas les performances électriques de la pile. Il aurait été intéressant de tracer une courbe de polarisation pour une stœchiométrie plus faible, par exemple  $\lambda_{Air}=1,5$ .

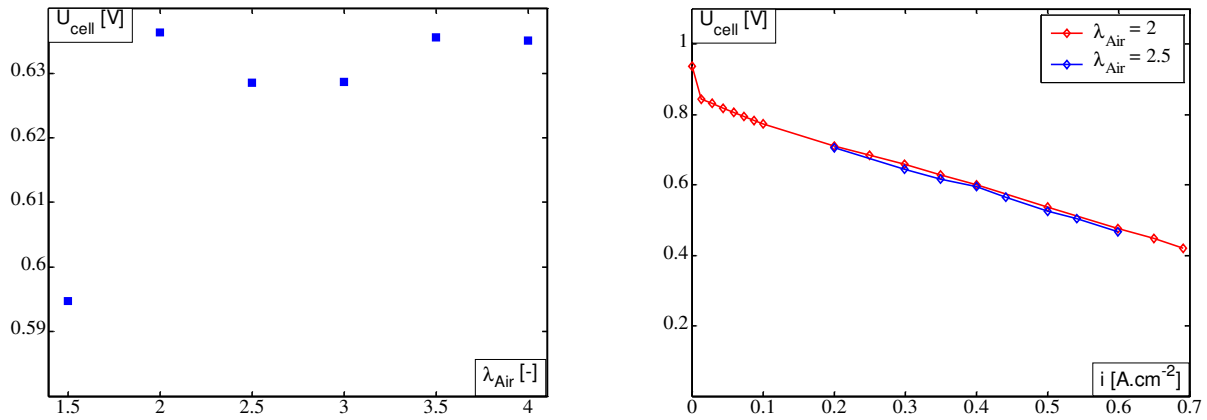


Figure 5.14 : Évolutions des performances électriques à courant constant (a) et à courant variable (b) – Influence de la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$ .

## Évolutions du coefficient de partage $\alpha_p$

### À courant constant

La Figure 5.15 présente les évolutions de  $\alpha_T$  et  $\alpha_p$  en fonction du débit d'air  $N_{Air}$  pour  $i=0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $1,5 < \lambda_{Air} < 4$ . À courant constant, le débit d'air est directement proportionnel à  $\lambda_{Air}$  et varie de  $N_{Air}=7,4 \cdot 10^{-6}$  à  $N_{Air}=19,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Lorsque  $\lambda_{Air}=1,5$ ,  $\alpha_T$  est plus élevé que pour les autres points. Pour  $N_{Air} \geq 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_p$  semble être constant et égal à environ 45%. Les variations relatives des coefficients  $\alpha_p$  et  $\alpha_T$  sont conformes à la relation (7) : si  $\alpha_p$  est constant,  $\alpha_T$  diminue linéairement avec  $N_{Air}$ .

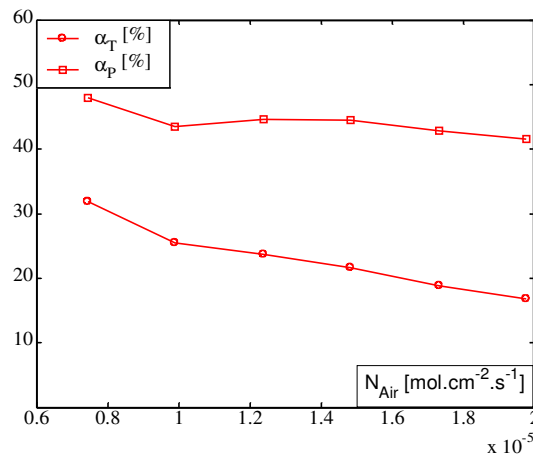


Figure 5.15 : Évolutions de  $\alpha_T$  et  $\alpha_p$  avec  $N_{Air}$  pour  $i=0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .

De l'eau liquide est présente en sortie de pile comme l'ont montré Bonnet et al. [5]. À l'anode, la fraction de liquide en sortie de pile est constante et égale à 90%. Tant que  $\lambda_{Air} \leq 3,5$ , la fraction d'eau liquide à la cathode est comprise entre 35% et 0% et diminue avec une stœchiométrie de l'air croissante. Pour  $\lambda_{Air} \geq 3,5$ , l'air n'est plus saturé à la cathode. Comme  $HR_{Air} = cste$  en entrée de pile, le débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$  augmente linéairement avec  $\lambda_{Air}$ , et donc avec  $N_{Air}$  d'après (1). Parallèlement, la quantité d'eau nécessaire pour saturer l'air croît également avec  $N_{Air}$ , alors que l'hydrogène en sortie de pile reste saturé. On pourrait s'attendre donc à ce que le coefficient de partage  $\alpha_p$  diminue avec  $N_{Air}$ . Or, il reste constant : la moitié de l'eau produite est évacuée coté anode, y compris lorsque l'air n'est plus saturé en sortie de cathode.

À courant constant, la quantité d'eau produite est constante ( $N_{pro} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) tout comme le débit d'eau transporté par électro-osmose (s'il est indépendant de la teneur en eau de la membrane).  $\alpha_p$  constant signifie alors que le débit d'eau transféré par diffusion est également constant et est indépendant de  $\lambda_{Air}$ . Il semble alors que la distribution interne de l'eau dans la pile ne soit pas fonction de  $\lambda_{Air}$  comme le proposent Büchi et Srinivasan [6].

### À courant variable

Tracé uniquement en fonction de la densité de courant sur la Figure 5.16.a,  $\alpha_p$  augmente avec  $i$ . La tendance décrite précédemment reste valable : quelle que soit la stœchiométrie de l'air pour un courant donné, le coefficient de partage  $\alpha_p$  est le même. Toutefois, la conclusion aurait été plus fiable si les essais avaient été conduits avec d'autres valeurs de  $\lambda_{Air}$ . Or, la métrologie fluide de la ligne air du dispositif expérimental ne permet actuellement pas d'atteindre une stœchiométrie proche de 4 pour des densités de courant supérieures à  $i = 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Lorsqu'il est tracé en fonction du débit d'air  $N_{Air}$  sur la Figure 5.16.b, le coefficient de partage  $\alpha_p$  présente une évolution différente pour chacune des stœchiométries étudiée.

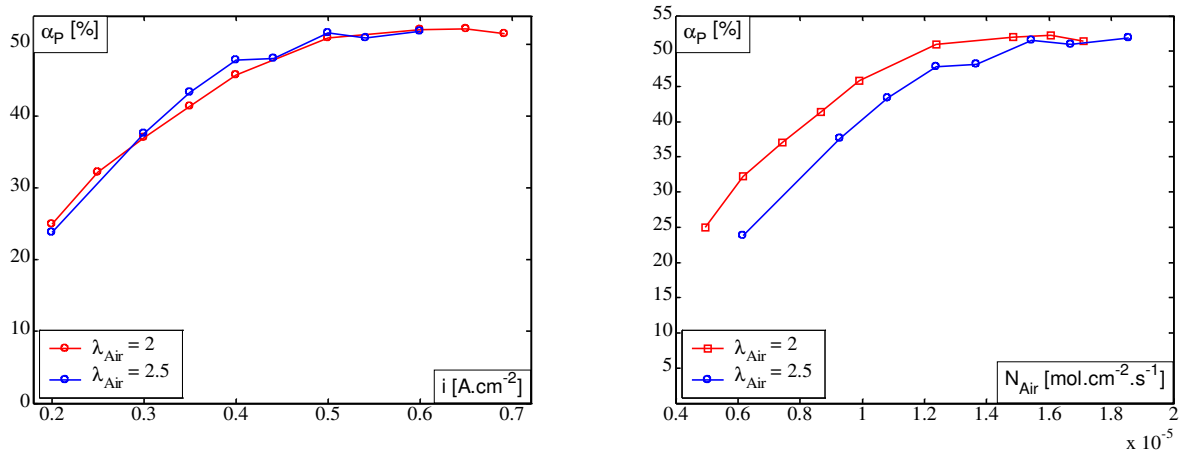


Figure 5.16 : Évolutions de  $\alpha_p$  en fonction de  $i$  (a) et de  $N_{Air}$  (b).

### **Conclusion**

Le comportement électrique du stack est peu sensible aux variations de  $\lambda_{Air}$ , mis à part pour les faibles débits d'air. De même, le coefficient de partage  $\alpha_p$  est peu sensible à  $\lambda_{Air}$ . En conséquence, la stœchiométrie de l'air doit être choisie la plus faible possible pour limiter les coûts énergétiques de compression tout en garantissant un bon niveau de performances électriques.

### 4.3. Hygrométrie de l'air

Ce paragraphe présente l'influence de l'humidité relative de l'air en entrée de pile  $HR_{Air}$  sur le fonctionnement de la pile. Deux cas sont étudiés :

- ♦  $HR_{Air}$  varie entre 10 % et 90 % pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  ,
- ♦  $i$  varie entre 0 et  $0,75 \text{ A.cm}^{-2}$  pour  $HR_{Air}$  égal à 50, 70 et 90 %.

#### Évolutions des performances électriques

Dans ce paragraphe, l'humidité relative de l'air  $HR_{Air}$  varie de 10 à 90 % pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  . La tension moyenne du stack  $U_{cell}$  est présentée sur la Figure 5.17.a. Les valeurs de  $U_{cell}$  sont assez dispersées, et un maximum est atteint vers  $HR_{Air} = 0,5$  . Le point  $HR_{Air} = 0,1$  est nettement inférieur (environ 50 mV) aux autres points mesurés. La valeur n'est donnée qu'à titre indicatif car la mesure a été interrompue en cours d'acquisition pour des raisons de sécurité (tension trop faible). À 10%, les gaz sont presque secs et l'eau produite ne suffit pas pour humidifier correctement la membrane. La résistance ohmique est élevée et la tension ne s'est pas stabilisée. Pour des humidités relatives supérieures à 30%, la tension est pratiquement constante. Cette tendance relevée sur le stack confirme les résultats obtenus sur des monocellules dans le cadre du projet SPACT 80. Le fonctionnement à forte hygrométrie doit favoriser l'apparition de l'eau liquide plus près de l'entrée, mais celle-ci ne semble pas perturber les performances électriques. Le point  $HR_{Air} = 0,7$  est assez singulier puisque sa tension a été mesurée après 12h de fonctionnement (et non 2h pour les autres points) et que, au cours du temps, la tension décroît toujours légèrement. Néanmoins, l'écart relatif avec les autres tensions reste faible (moins de 1%) et peut être dû à la mesure elle-même.

La Figure 5.17.b présente trois courbes de polarisation tracées pour des humidités relatives égales à 50, 70 et 90%. Les performances électriques sont légèrement plus faibles pour  $HR_{Air} = 0,5$  et  $HR_{Air} = 0,9$  , contrairement à la Figure 5.17.a où les tensions sont assez homogènes. Cette différence est attribuée au vieillissement de la pile, puisque les essais pour ces deux humidités relatives ont été réalisés sur une pile plus âgée de 300 h environ que pour la courbe de référence à  $HR_{Air} = 0,7$  .

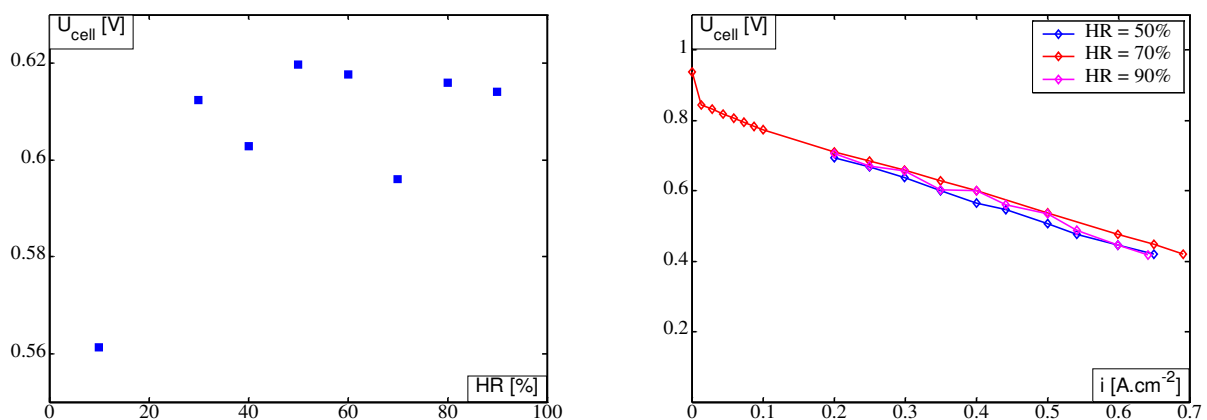


Figure 5.17 : Évolutions des performances électriques à courant constant (a) et à courant variable (b) – Influence de l'hygrométrie de l'air  $HR_{Air}$  .

## Évolutions du coefficient de partage $\alpha_p$

### À courant constant

Pour  $i=0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'humidité relative de l'air  $HR_{Air}$  en entrée de pile varie de 10 à 90 %. La stœchiométrie de l'air, la densité de courant débitée et la température moyenne étant constants, seul le débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$  évolue, passant de  $0,2$  à  $2,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  d'après la relation (1). Sur la Figure 5.18, le coefficient de partage  $\alpha_T$  augmente de manière monotone de 10% à 30% avec  $N_{hum}$ , donc avec  $HR_{Air}$ . La courbe du coefficient  $\alpha_p$  possède quant à elle une allure quasi linéaire et atteint des valeurs supérieures à 50%.

De l'eau liquide est présente en sortie du compartiment anodique quelle que soit  $HR_{Air}$  et en sortie du compartiment cathodique pour des hygrométries d'entrée supérieures à 30% [5]. À l'anode et à la cathode, les fractions d'eau liquide croissent avec l'humidité relative. Plus l'humidité relative  $HR_{Air}$  est élevée, plus la fraction d'eau produite servant à saturer l'air à la cathode devient faible. En particulier, près de 40% de l'eau est sous forme liquide à la cathode quand  $HR_{Air}=0,9$ . Aux fortes humidités relatives, une proportion plus importante de la cellule contient donc de l'eau liquide coté cathode. Les conditions d'entrée dans le compartiment anodique étant inchangées, une fraction plus importante de l'eau produite va donc traverser la membrane de la cathode vers l'anode. Cette évolution des bilans d'eau avec l'hygrométrie de l'air est également remarquée dans la littérature, que ce soit pour le cas d'une anode humidifiée [9] ou non [14-17, 19].

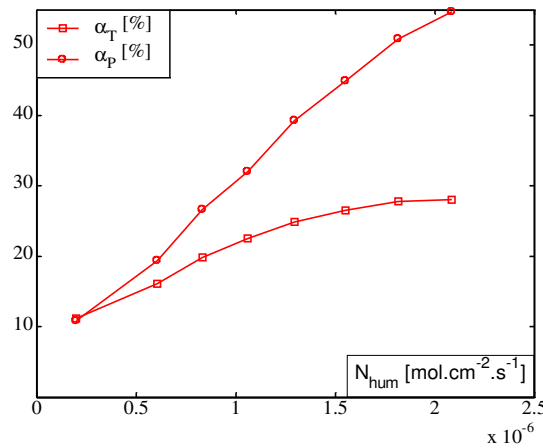


Figure 5.18 : Évolutions de  $\alpha_T$  et  $\alpha_p$  avec  $N_{hum}$ .

Sur la Figure 5.18, l'hygrométrie évolue avec le débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$ . Mais il est également possible de faire varier  $HR_{Air}$  tout en maintenant le débit d'eau d'humidification constant en faisant varier soit la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$ , soit la température  $T$ . Ces cas sont étudiés dans le paragraphe 5.5.

### À courant variable

Les évolutions de  $\alpha_p$  sont présentées sur les Figures 5.19 soit en fonction de la densité de courant  $i$ , soit en fonction du débit d'humidification  $N_{hum}$  pour 3 humidités relatives : 50, 70 et 90 %.  $\alpha_p$  augmente bien avec  $i$  quelle que soit  $HR_{Air}$ , les plus grandes valeurs de  $\alpha_p$  étant obtenues pour les humidités relatives les plus élevées : on retrouve bien la tendance de la Figure 5.18.

Alors que les 3 courbes sont distinctes lorsqu'elles sont tracées en fonction de  $i$ , elles se superposent quand elles sont tracées en fonction du débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$ . Cela signifie que le courant débité par la pile influence peu les bilans d'eau, mais que le débit d'eau d'humidification modifie le coefficient de partage  $\alpha_p$ . Cette remarque est confirmée lorsque l'on superpose la courbe obtenue à courant constant  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .

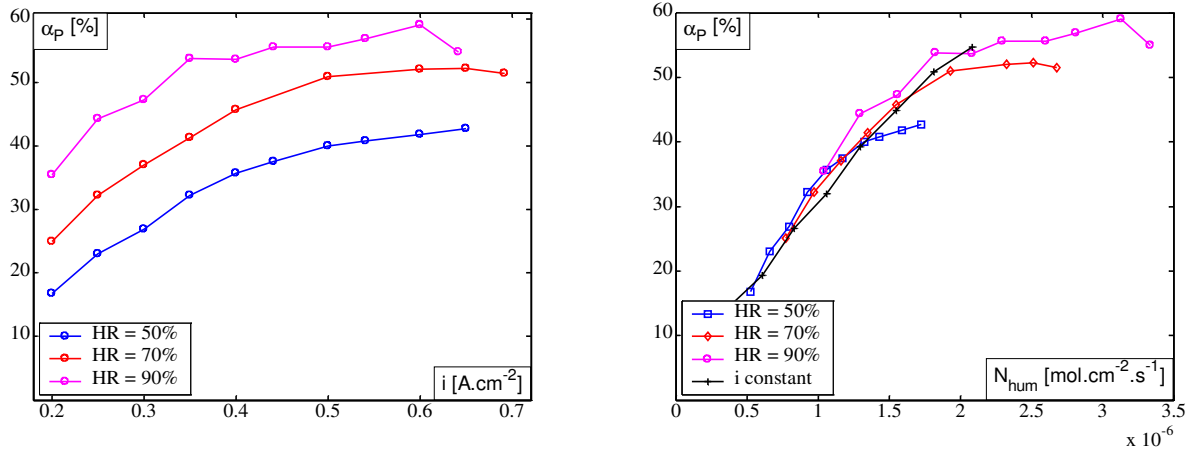


Figure 5.19 : Évolutions de  $\alpha_p$  en fonction de  $i$  (a) et de  $N_{hum}$  (b).

À un débit d'humidification  $N_{hum}$  donné peut correspondre plusieurs valeurs de  $i$  et de  $HR_{Air}$ . Par exemple, pour  $N_{hum} = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , on a soit  $i = 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $HR_{Air} = 0,5$ , soit  $i = 0,25 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $HR_{Air} = 0,9$ . Si  $i$  passe de  $0,25 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ , la quantité d'eau nécessaire pour saturer l'air augmente, tout comme la production à la cathode d'après (2). Les conditions à l'anode changent également et plus d'eau est nécessaire pour saturer l'hydrogène. En moyenne sur la cellule, l'hydrogène est plus sec que l'air, surtout en entrée de cellule. En conséquence, il existe certainement une compétition entre la diffusion de l'eau vers l'anode et la saturation de l'air à la cathode. Cette compétition s'effectue indépendamment des conditions opératoires autre que du débit d'humidification  $N_{hum}$ .

## Conclusion

L'optimum des performances électriques est obtenu pour une humidité relative comprise entre 50 et 70 %. Dans tous les cas, un compromis doit être trouvé entre les effets de noyage et d'assèchement, en fonction de la technologie d'humidification utilisée. Dans la littérature, les conditions opératoires sont à chaque fois différentes et chaque étude trouve son propre optimum d'humidification [13, 25, 30, 31, 41]. En revanche, on montre que le paramètre principal déterminant  $\alpha_p$  est le débit d'eau servant à l'humidification de l'air en entrée de pile, plutôt que la densité de courant ou  $HR_{Air}$ .

## 4.4. Température de fonctionnement

Ce paragraphe présente l'influence de la température  $T$  sur le fonctionnement de la pile. Deux cas sont étudiés :

- ♦  $T$  varie entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$  pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ,
- ♦  $i$  varie entre 0 et  $0,75 \text{ A.cm}^{-2}$  pour  $T$  égal à 60, 70, 75 et  $80^{\circ}\text{C}$ .

Une température de  $80^{\circ}\text{C}$  est la valeur maximale conseillée pour des raisons de sécurité et de dégradation du stack. La pression de saturation évoluant avec la température, les débits d'eau d'humidification  $N_{hum}$  varient afin de maintenir l'humidité relative de l'air à 70%.

## Évolutions des performances électriques

Comme présenté sur la Figure 5.20.a pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , la tension moyenne du stack  $U_{cell}$  augmente avec la température, passant de 0,54 V à  $T = 50^{\circ}\text{C}$  à 0,64 V à  $T = 80^{\circ}\text{C}$ . D'après la théorie classique de la cinétique des demi-réactions électrochimiques (cf. Chapitre 3), la vitesse de réaction augmente avec la température et, par conséquent, les chutes de tension aux électrodes diminuent. De plus, à teneur en eau fixée, la conductivité ionique de la membrane augmente avec la température. Si on compare les isothermes de sorption présentées dans la littérature par Springer [1] et Hinatsu [42], la teneur en eau de la membrane obtenue pour une humidité relative donnée diminue lorsque la température augmente, mais reste suffisante pour qu'on puisse considérer que la membrane reste bien hydratée. La thermodépendance des performances électriques a naturellement été constatée dans la littérature que les gaz soient humidifiés [25, 30, 31, 41] ou pas [6].

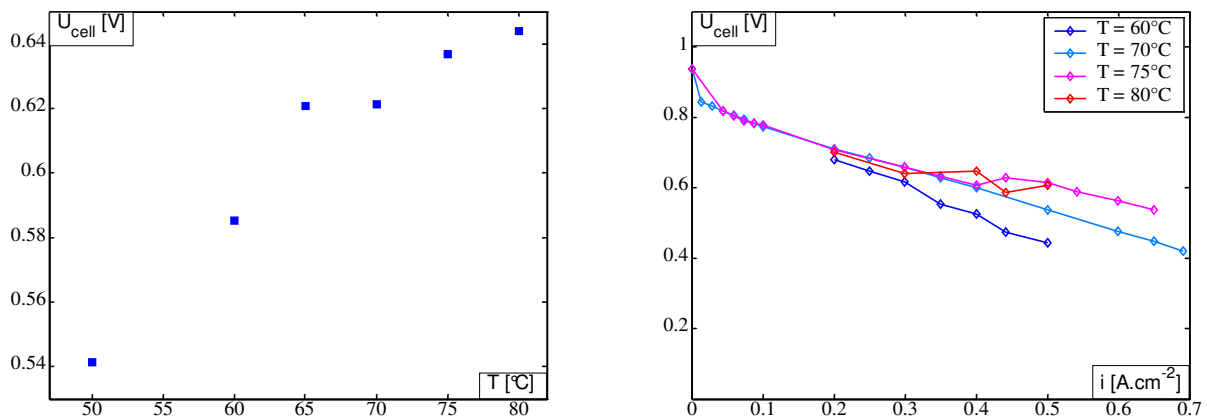


Figure 5.20 : Évolutions des performances électriques à courant constant (a) et à courant variable (b) – Influence de la température  $T$ .

La Figure 5.20.b présente les courbes de polarisation pour quatre températures de fonctionnement : 60, 70, 75 et  $80^{\circ}\text{C}$ . Entre la première courbe réalisée à  $T = 70^{\circ}\text{C}$  et la dernière mesurée à  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , la pile a fonctionné 200 h, ce qui peut expliquer des tendances contradictoires. Comme prévu, la courbe de polarisation obtenue à  $60^{\circ}\text{C}$  est nettement en deçà des autres courbes. La hausse des tensions avec la température est confirmée pour  $T = 70^{\circ}\text{C}$  et  $T = 75^{\circ}\text{C}$  pour les fortes densités de courant : l'amélioration de l'activation des demi-réactions et de la conduction protonique dans la membrane n'est pas observable tant que  $i < 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ . Au-delà, les effets bénéfiques de la température s'observent sans qu'il soit possible de distinguer la part de chaque phénomène. Le fait que les performances électriques à  $80^{\circ}\text{C}$  ne soient pas meilleures que celles obtenues à  $70^{\circ}\text{C}$  est attribué au vieillissement de la pile.

## Évolutions du coefficient de partage $\alpha_p$

### À courant constant

Les évolutions des coefficients de partage sont présentées sur la Figure 5.21 pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  et des températures comprises entre 50 et 80°C, c'est à dire pour des débits d'eau d'humidification  $N_{hum}$  compris entre 0,56 et  $2,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Le coefficient  $\alpha_T$  atteint un maximum pour une température comprise entre 60 et 65°C, alors que l'optimum atteint par  $\alpha_p$  se situe plutôt vers 70°C.

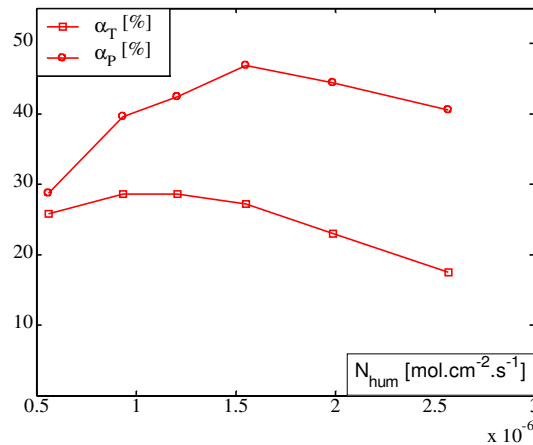


Figure 5.21 : Évolutions de  $\alpha_T$  et  $\alpha_p$  avec  $N_{hum}$  (b).

Lorsque  $N_{hum} < 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (ou  $T < 70^\circ\text{C}$ ),  $\alpha_p$  croît avec la température et passe de 30 à 45%. Cette évolution a été observée par Büchi et Srinivasan [6]. Par contre, dès que  $T > 70^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_p$  décroît légèrement de 45 à 40%. Deux phénomènes antagonistes se produisent lorsque la température augmente :

- la pression de saturation croît. Dans le Tableau 5.5.a, on présente la quantité d'eau nécessaire pour saturer les gaz en sortie de pile. Cette quantité augmente avec la température à cause de l'augmentation de la pression de saturation (plus rapide aux plus fortes températures).

$T [^\circ\text{C}]$	50	60	65	70	75	80
Anode [ $10^6 \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]	0,066	0,11	0,15	0,19	0,25	0,33
Cathode [ $10^6 \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]	0,18	0,32	0,43	0,59	0,81	1,14

Tableau 5.5.a : Quantités d'eau servant à saturer les gaz en sortie de pile en fonction de la température pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Aux basses températures, la pression de vapeur saturante n'est pas très élevée et la fraction de l'eau produite par la pile qui vient s'ajouter à l'eau d'humidification sature rapidement l'air à la cathode. Quand la température augmente, la quantité d'eau nécessaire pour saturer l'air est plus importante : on s'attend alors à ce que la fraction d'eau produite qui traverse la membrane par diffusion vers le compartiment anodique diminue. Or seules les observations réalisées pour  $T > 70^\circ\text{C}$  sont conformes à cette analyse.

- ♦ Dans le même temps, la diffusion de l'eau à travers la membrane est favorisée par l'augmentation de la température. D'après Fuller et Newman [43], la thermodépendance du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane peut s'exprimer par :

$$D_w^m(\lambda, T) = 3,5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\lambda}{14} \exp\left[\frac{-2436}{T}\right] = D_0(T) \cdot \lambda \quad (11)$$

avec  $\lambda_a$  et  $\lambda_c$  les teneurs en eau à l'anode et à la cathode. On a vu au chapitre 2 que le flux diffusif  $N_w^{diff}$  est donné par :

$$N_w^{diff} = -D_0(T) \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_c^2 - \lambda_a^2}{2 E_m} \quad (12)$$

La variation avec la température du flux diffusif traversant la membrane est présentée dans le tableau 5.5 pour  $\lambda_a = 10$  et  $\lambda_c = 11$ . On peut observer une augmentation assez sensible du flux d'eau avec la température.

$T [^{\circ}\text{C}]$	50	60	65	70	75	80
$N_w^{diff} [10^6 \text{ mol.cm}^{-2}.s^{-1}]$	6,4	8	8,9	9,9	11	12,1

Tableau 5.5.b : Quantités d'eau traversant la membrane par diffusion pour  $\lambda_a = 10$  et  $\lambda_c = 11$ .

Ainsi, l'augmentation de  $\alpha_P$  avec la température pour  $T < 70^{\circ}\text{C}$  est probablement liée à celle du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane qui est suffisante pour contre-balancer le ralentissement concomitant de l'humidification de l'air lors de son parcours dans la pile. Par contre, pour les expériences réalisées au-delà de  $70^{\circ}\text{C}$ , il semble que l'augmentation du coefficient de diffusion ne suffise pas à compenser les effets de l'augmentation de  $p_{sat}$  avec la température et le coefficient de partage  $\alpha_P$  décroît.

Dans le cas d'un fonctionnement en gaz secs, Büchi et Srinivasan [6] trouvent que  $\alpha_P$  croît de 5 à 30% quand la température passe de  $40^{\circ}\text{C}$  à  $75^{\circ}\text{C}$  et que de l'eau liquide est toujours présente à l'anode. Les auteurs soulignent bien la thermodépendance du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane et constatent la prépondérance de la diffusion devant la saturation des gaz.

### À courant variable

Sur la Figure 5.22, les coefficients de partage  $\alpha_P$  obtenus pour quatre températures de fonctionnement augmentent bien avec la densité de courant. Pour  $T = 70^{\circ}\text{C}$  on observe une légère diminution aux plus fortes densités de courant atteintes lors de cette étude. Le réseau de courbes de  $\alpha_P$  est très groupé puisqu'on se situe à des niveaux de température proches du maximum de la Figure 5.21 : les écarts entre les différentes valeurs de  $\alpha_P$  sont inférieurs à 10%. Par contre, le réseau de courbes de  $\alpha_P$  en fonction du débit d'humidification est très étalé et elles semblent être parallèles.

Pour un débit d'eau d'humidification donné,  $\alpha_P$  diminue très sensiblement quand  $T$  augmente. Par exemple pour  $N_{hum} = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.s^{-1}$ ,  $\alpha_P$  passe d'environ 45% à  $T = 70^{\circ}\text{C}$  à 20% pour  $T = 80^{\circ}\text{C}$ . Ici, il est assez difficile de conclure puisque chaque point correspond à des densités de courant différentes : près de  $0.25 \text{ A/cm}^2$  pour  $T = 80^{\circ}\text{C}$  et  $0.5 \text{ A/cm}^2$  pour  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . Cependant, on a vu sur la figure 5.19.b que, à débit d'eau d'humidification donné, le coefficient de partage était peu dépendant de la densité de courant. Donc, il semble bien que la diminution de  $\alpha_P$  à  $N_{hum}$  donné soit liée à l'effet thermique discuté précédemment.



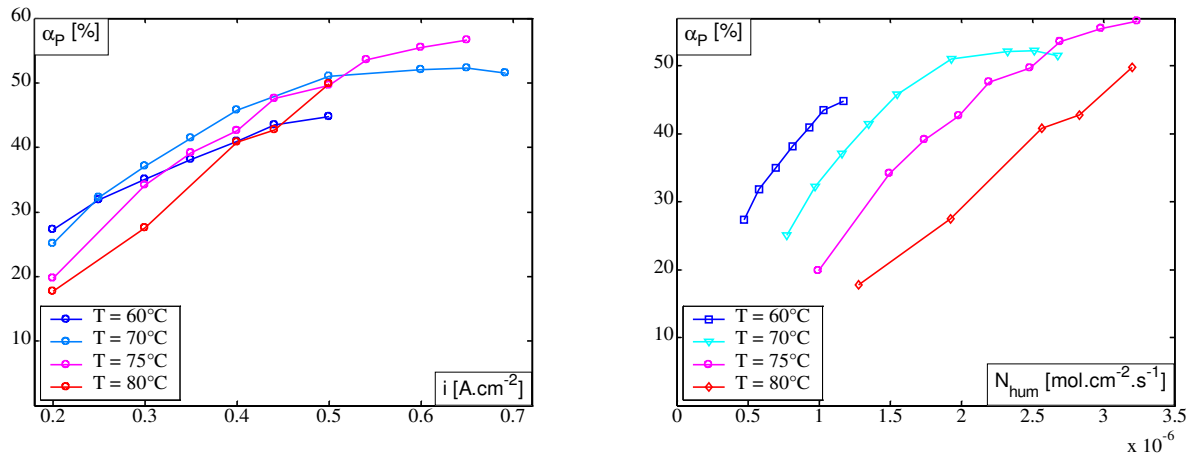


Figure 5.22 : Évolutions de  $\alpha_p$  en fonction de  $i$  (a) et de  $N_{hum}$  (b).

## Conclusion

Un utilisateur de PEMFC cherchera un fonctionnement à des températures élevées, garantissant de bonnes performances électriques. Néanmoins, les critères de durabilité et les besoins d'humidification du système doivent être pris en compte. En effet, plus la température est élevée, plus les débits d'humidification des gaz sont importants : il devient essentiel de pouvoir encore les contrôler avec précision. Concernant la gestion de l'eau, on a constaté une compétition entre la diffusion de l'eau dans la membrane et la saturation des gaz.

## 4.5. Pression des gaz

Jusqu'à présent, les mesures ont été effectuées à la pression nominale  $p = 1,6$  bar. La pression des gaz est régulée en sortie du stack. Sachant qu'il existe des pertes de charge dans les circuits d'alimentation, la pression en entrée de stack varie autour de 1,7 bar. Cette légère surpression dépend du débit de gaz et elle est donc plus élevée à la cathode qu'à l'anode. Toutefois, Yan et al. [13] montrent dans leur étude qu'un gradient de pression aux bornes de la membrane n'influence quasiment pas les bilans d'eau. Dans cette section, les effets de la pression  $p$  imposée en sortie de pile sont étudiés. Deux cas sont envisagés :

- ♦  $p$  varie entre 1 et 1,6 bar pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ,
- ♦  $i$  varie entre 0 et  $0,75 \text{ A.cm}^{-2}$  pour  $p$  égal à 1,2 et 1,6 bar.

La pression évoluant, les débits d'eau d'humidification  $N_{hum}$  varient afin de maintenir l'humidité relative de l'air à 70%. L'intérêt de fonctionner à haute pression peut être, entre autres, de limiter la quantité d'eau d'humidification à débit d'air constant.

## Évolutions des performances électriques

Les Figures 5.23 présentent les performances électriques en fonction de la pression pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  lorsque la pression des gaz varie entre 1 et 1,6 bar. Sur la Figure 5.23.a, la tension moyenne du stack  $U_{cell}$  augmente avec la pression. Comme cela a été vu dans le Chapitre 1, la tension théorique maximale délivrée aux bornes de la pile augmente avec  $p$ . De même, les cinétiques des demi-réactions électrochimiques sont améliorées, expliquant les meilleures performances électriques. Cette tendance se retrouve pour des stacks [46] comme pour des monocellules [25, 41, 44, 45]. Toutefois, la pression ne peut être augmentée indéfiniment, car la compression des gaz est coûteuse en énergie, ce qui diminue le rendement global du système.

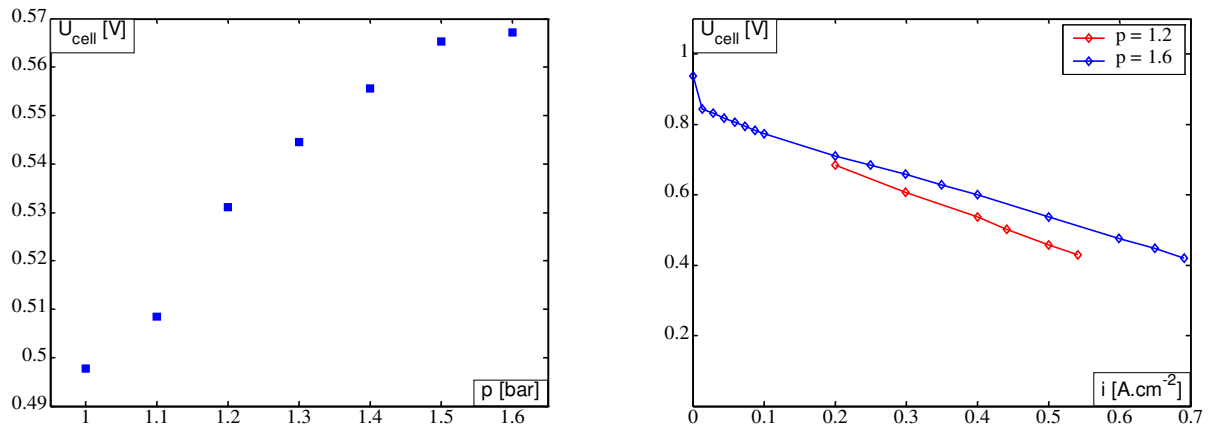


Figure 5.23 : Évolutions des performances électriques à courant constant (a) et à courant variable (b) – Influence de la pression  $p$ .

L'influence de la pression sur la courbe de polarisation est décrite sur la Figure 5.23.b. La courbe obtenue à  $p = 1,2$  bar est bien inférieure à celle à  $p = 1,6$  bar. Cela résulte de la conjugaison de deux effets : la tension moyenne du stack diminue bien avec la pression, mais la courbe de référence a également été établie pour un stack moins âgé. Il aurait été intéressant d'obtenir une courbe de polarisation pour une pression de l'ordre de 2 bars, mais la métrologie fluidique de la ligne air du dispositif expérimental ne permet actuellement pas d'atteindre cette pression.

## Évolutions du coefficient de partage $\alpha_p$

### À courant constant

Lorsque la pression des gaz varie entre 1 et 1,6 bar, le débit d'humidification  $N_{hum}$  passe de 2,74 à  $1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  afin de maintenir l'humidité relative de l'air à 70%. Les coefficients de partage  $\alpha_T$  et  $\alpha_p$  sont présentés pour ces pressions sur la Figure 5.24 en fonction du débit d'humidification.

Le coefficient de partage  $\alpha_T$  baisse de 28% à 23% quand le débit d'humidification augmente, c'est à dire quand la pression diminue. Par contre,  $\alpha_p$  est quasiment constant sur la gamme de pressions étudiée. Les évolutions relatives des deux coefficients de partage  $\alpha_T$  et  $\alpha_p$  sont conformes à la relation (7) : si  $\alpha_p$  est constant, alors  $\alpha_T$  augmente avec la pression.

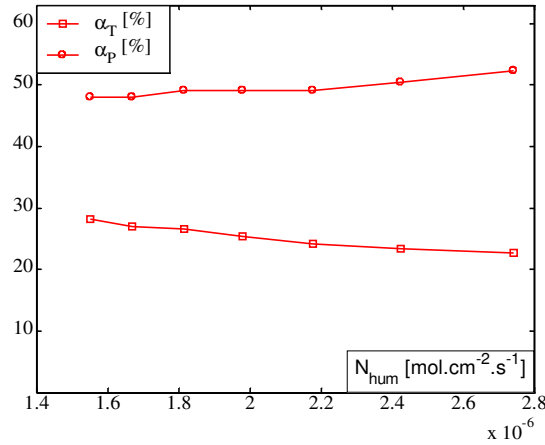


Figure 5.24 : Évolutions de  $\alpha_T$  et de  $\alpha_P$  en fonction de  $N_{hum}$ .

On présente dans le Tableau 5.6 les quantités d'eau nécessaires pour saturer les gaz en sortie de pile. Aux faibles pressions, la quantité d'eau nécessaire pour saturer les gaz est plus importante, surtout à la cathode. Néanmoins, la baisse est simultanée dans les deux compartiments et peut expliquer que  $\alpha_P$  reste constant.

Pression [bar]	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
Anode [ $10^6 mol.cm^{-2}.s^{-1}$ ]	0,36	0,31	0,28	0,25	0,23	0,21	0,19
Cathode [ $10^6 mol.cm^{-2}.s^{-1}$ ]	1,25	1,06	0,91	0,8	0,71	0,64	0,59

Tableau 5.6 : Quantités d'eau servant à saturer les gaz en sortie de pile en fonction de la pression pour  $i = 0,4 A.cm^{-2}$ .

#### À courant variable

Les Figures 5.25 présentent l'évolution du coefficient de partage  $\alpha_P$  en fonction soit de la densité de courant  $i$ , soit du débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$  pour 1,2 et 1,6 bar. Conformément à la Figure 5.24,  $\alpha_P$  croît avec la densité de courant, mais varie peu avec la pression des gaz. Toutefois, la conclusion aurait été plus fiable si les essais avaient été conduits avec d'autres valeurs de  $p$ .

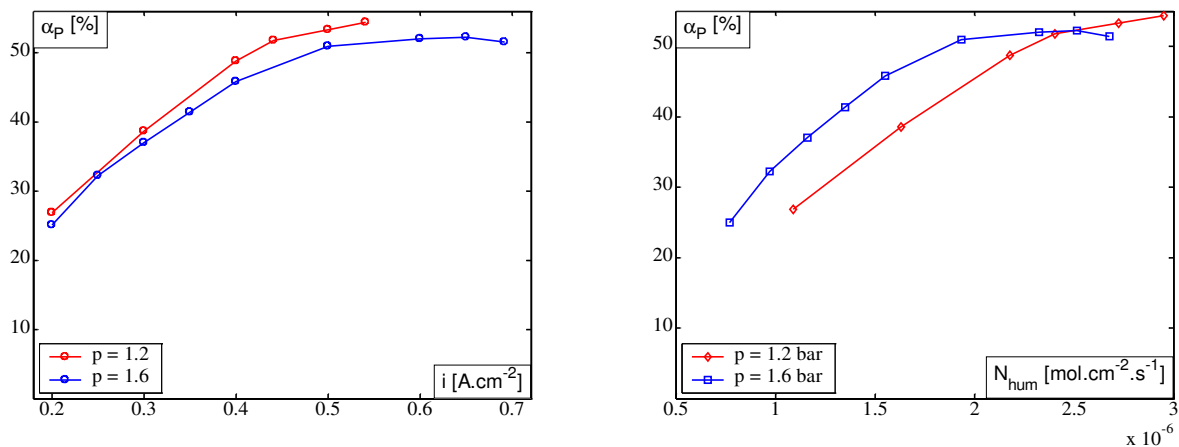


Figure 5.25 : Évolutions de  $\alpha_P$  en fonction de  $i$  (a) et de  $N_{hum}$  (b).

À un débit d'humidification donné peut correspondre plusieurs couples  $i - HR_{Air}$  : par exemple, pour  $N_{hum} = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $i = 0,3 \text{ A.cm}^{-2}$  et 1,2 bar ou  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  et 1,6 bar. Des écarts significatifs apparaissent lorsque  $\alpha_P$  est tracé en fonction de  $N_{hum}$ .

## Conclusions

Les performances électriques d'un stack augmentent avec la pression des gaz. Toutefois, pour ne pas pénaliser le rendement global du système à cause du coût de compression, la pression ne peut être augmentée indéfiniment, même si les débits d'eau d'humidification correspondant sont plus faibles. Dans tous les cas, la pression influence peu les bilans d'eau. Malheureusement, la métrologie fluide de la ligne air du dispositif expérimental ne permet actuellement pas d'atteindre des pressions plus élevées.

## 5. Variations conjuguées des paramètres

Sur la Figure 5.18, l'hygrométrie de l'air évolue avec le débit d'eau d'humidification  $N_{hum}$ . Mais il est également possible de faire varier  $HR_{Air}$  tout en maintenant le débit d'eau d'humidification constant en faisant varier soit la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$ , soit la température  $T$ .

### Variations de l'humidité relative $HR_{Air}$

Le Tableau 5.7 présente les domaines d'évolution des autres paramètres pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . La pression est maintenue constante et égale à 1,6 bar.

Cas	$HR_{Air}$ [%]	$T$ [°C]	$\lambda_{Air}$ [-]	$N_{hum}$ [ $10^6 \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
1 - $N_{hum}$ variable	10 ... 90	70	2	0,2 ... 2,09
2 - $\lambda_{Air}$ variable	90 ... 40	70	1,5 ... 3,75	1,55
3 - $T$ variable	100 ... 50	62 ... 78	2	1,55

Tableau 5.7 : Influence de l'humidification : domaine de variation des paramètres pour  $HR_{Air}$  variable.

La Figure 5.26 présente les coefficients de partage  $\alpha_P$  en fonction de  $HR_{Air}$  pour les trois cas présentés dans le Tableau 5.7 à  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Entre 60 et 80%, le coefficient de partage  $\alpha_P$  est identique quel que soit le mode d'humidification. En deçà de 60% et au-delà de 80%, des différences apparaissent.

Lorsque  $HR_{Air}$  diminue à débit d'eau d'humidification constant, la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  ou la température  $T$  deviennent élevées. Les quantités d'eau nécessaires pour saturer l'air en sortie de pile sont de plus en plus importantes :

- ♦ pour  $\lambda_{Air}=2,9$  et  $HR = 50\%$ , il faut  $1,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour saturer l'air
- ♦ pour  $T=78^\circ \text{C}$  et  $HR = 50\%$ , il faut  $1,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour saturer l'air
- ♦ alors que dans les conditions nominales et à  $HR = 50\%$ , il faut uniquement  $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour saturer l'air.

Les conditions à l'anode sont inchangées et la production reste constante à  $HR_{Air}$  donné. Plus la quantité d'eau pour saturer l'air est faible, plus le coefficient de partage  $\alpha_P$  est élevé : une fraction plus importante de l'eau produite est transportée vers l'anode par diffusion. Par contre, bien qu'une température plus élevée favorise la diffusion,  $\alpha_P$  reste inférieur aux autres valeurs dans le 3<sup>o</sup> cas d'humidification.

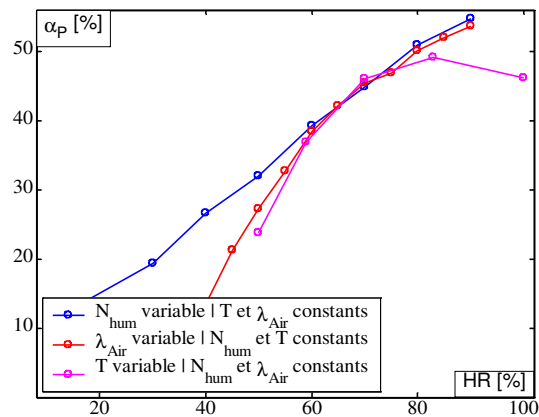


Figure 5.26 : Évolutions de  $\alpha_P$  en fonction des conditions d'humidification et  $HR_{Air}$  variable.

Dans tous les cas, les courbes possèdent la même sensibilité à  $HR_{Air}$  sur la Figure 5.26 : l'humidité relative de l'air semble être un paramètre déterminant dans les transferts d'eau à courant constant.

### Variations de la stœchiométrie de l'air $\lambda_{Air}$

À  $HR_{Air}$  et  $T$  fixées, seul le débit d'eau d'humidification varie avec le débit d'air. Par contre, il est également possible de maintenir  $N_{hum}$  constant et de faire varier tour à tour la température  $T$  ou l'humidité relative de l'air  $HR_{Air}$  avec la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$ . Le Tableau 5.8 présente les domaines de variation des paramètres à  $i=0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et les évolutions de  $\alpha_P$  sont tracées sur la Figure 5.27 en fonction de  $\lambda_{Air}$ .

Cas	$HR_{Air}$ [%]	$T$ [°C]	$\lambda_{Air}$ [-]	$N_{hum}$ [ $10^6 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
1 - $N_{hum}$ variable	70	70	1,5 ... 4	1,16 ... 3,1
2 - $HR_{Air}$ variable	90 ... 40	70	1,5 ... 3,75	1,55
3 - $T$ variable	70	70 ... 58	2 ... 3,66	1,55

Tableau 5.8 : Influence de l'humidification : domaine de variation des paramètres pour  $\lambda_{Air}$  variable.

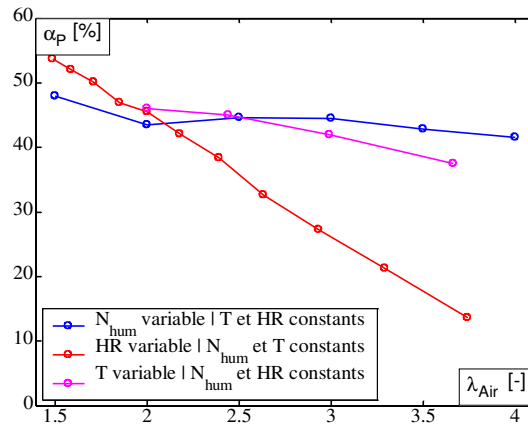


Figure 5.27 : Évolutions de  $\alpha_P$  en fonction des conditions d'humidification et  $\lambda_{Air}$  variable.

Lorsque l'hygrométrie de l'air est constante,  $\alpha_P$  demeure à peu près constant quel que soit le débit d'air. D'après les analyses précédentes, à  $N_{hum}$  et  $HR_{Air}$  constant, la température diminue quand la stœchiométrie de l'air augmente. Une baisse de la température induit une moins bonne diffusion de l'eau vers l'anode. Cela se confirme graphiquement sur la Figure 5.27.

Par contre, à débit d'humidification et température constants,  $\alpha_P$  diminue avec  $\lambda_{Air}$  ou ce qui est équivalent, diminue quand l'hygrométrie de l'air augmente. Cette hausse est l'effet conjugué de deux phénomènes : quand l'humidité relative augmente, la stœchiométrie de l'air diminue conjointement et les besoins en eau pour saturer sont nettement plus faibles. Comme la production est constante et les conditions à l'anode inchangées, une plus grande fraction d'eau de production traverse la membrane de la cathode vers l'anode. Il semble donc que le niveau de  $HR_{Air}$  soit le paramètre qui conditionne le plus le transport de l'eau vers l'anode.

#### Variations du débit d'eau d'humidification $N_{hum}$

En faisant varier tour à tour les paramètres de fonctionnement pour  $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , on a constaté que le débit d'eau d'humidification en entrée de cellule varie également. Les domaines de variations de chaque paramètre et de  $N_{hum}$  sont rassemblés dans le Tableau 5.9.

Cas	$HR_{Air}$ [%]	$T$ [°C]	$p$ [bar]	$\lambda_{Air}$ [-]	$N_{hum}$ [ $10^6 \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]
1 - $HR_{Air}$ variable	10 ... 90	70	1,6	2	0,2 ... 2,09
2 - $\lambda_{Air}$ variable	70	70	1,6	1,5 ... 4	1,16 ... 3,1
3 - $T$ variable	70	50 ... 80	1,6	2	0,56 ... 2,57
4 - $p$ variable	70	70	1 ... 1,6	2	2,74 ... 1,55

Tableau 5.9 : Influence de l'humidification : domaine de variation des paramètres pour  $N_{hum}$  variable.

La Figure 5.28 présente les évolutions de  $\alpha_P$  en fonction du débit d'humidification  $N_{hum}$  en faisant varier tour à tour un des paramètres de fonctionnement autour de sa valeur nominale, y compris la pression.

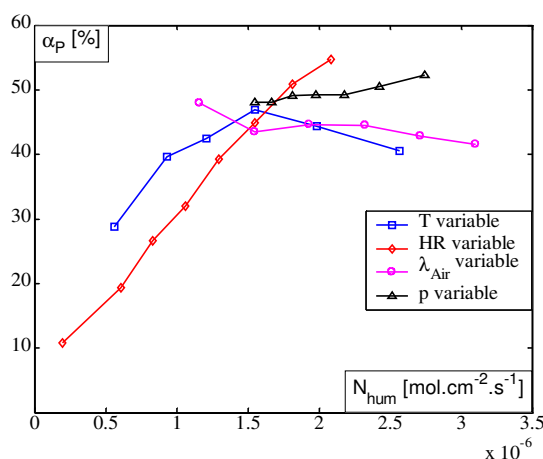


Figure 5.28 : Évolutions de  $\alpha_p$  en fonction des conditions d'humidification et  $N_{hum}$  variable.

D'une manière globale, l'ensemble des valeurs de  $\alpha_p$  est compris entre 40 et 50%. On constate en particulier que les variations de  $\alpha_p$  sont fortement influencées par l'humidité relative de l'air  $HR_{Air}$  et dans une moindre mesure, par la température  $T$ . Par contre,  $\alpha_p$  reste quasiment constant lorsque la pression des gaz  $p$  et la stœchiométrie de l'air  $\lambda_{Air}$  varient.

### Variations de la température $T$

Le dernier cas de figure étudié concerne la température. On a vu que, d'après l'équation (1), le débit d'eau d'humidification évolue avec la température. Mais il est également possible de faire évoluer la température en maintenant  $N_{hum}$  constant et en faisant varier respectivement l'hygrométrie ou la stœchiométrie de l'air. Les variations des paramètres sont recensées dans le Tableau 5.10 et les évolutions de  $\alpha_p$  sont présentées sur la Figure 5.29 en fonction de  $T$ .

Cas	HR [%]	T [°C]	$\lambda_{Air}$ [-]	$N_{hum}$ [g.h <sup>-1</sup> ]
1 - $N_{hum}$ variable	70	50 ... 80	2	62 ... 283
2 - $\lambda_{Air}$ variable	70	58 ... 70	3,66 ... 2	171
3 - HR variable	100 ... 50	62 ... 78	2	171

Tableau 5.10 : Influence de l'humidification : domaine de variation des paramètres pour  $T$  variable.

Lorsque l'humidité relative est fixée,  $\alpha_p$  suit toujours la même évolution que ce soit le débit d'eau d'humidification ou le débit d'air qui varie. Les débits nécessaires pour saturer les gaz en sortie de pile varient peu : à 60°C, dans les conditions nominales, il faut  $0,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour saturer l'air en sortie de pile alors qu'il en faut  $0,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\lambda_{Air}=3,3$ .

Par contre,  $\alpha_p$  diminue beaucoup lorsque l'augmentation des températures s'accompagne d'une diminution de l'hygrométrie de l'air. Comme on l'a vu précédemment, l'augmentation du coefficient de diffusion dans la membrane ne suffit pas à assurer un transfert d'eau suffisant de la cathode vers l'anode pour maintenir  $\alpha_p$  constant.

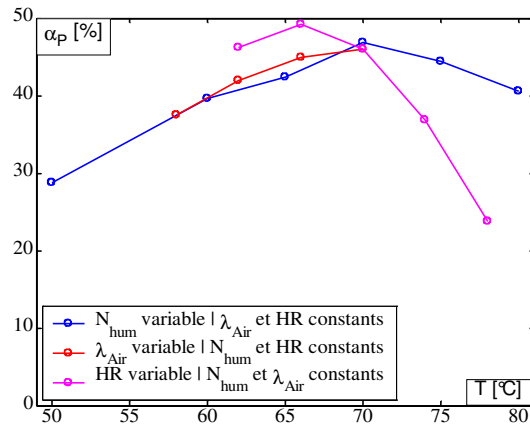


Figure 5.29 : Évolutions de  $\alpha_P$  en fonction des conditions d'humidification et  $T$  variable.

## Conclusion

Ces quatre exemples de variation couplée des paramètres montrent bien l'importance de l'humidité relative de l'air sur le coefficient de partage  $\alpha_P$  à courant constant. L'influence de la température résulte de deux effets : l'augmentation de la pression de saturation avec la température et la hausse du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane. En revanche, il semble que la pression et la stœchiométrie de l'air aient moins d'importance pour la gestion de l'eau à courant constant.

## 6. Conclusions

Le présent chapitre rassemble les résultats d'une étude expérimentale réalisée sur un stack de 5 cellules sur lequel il a été possible de faire des bilans d'eau.

Bien que ce ne soit pas l'objet principal du chapitre, des tendances sur les performances électriques ont pu être relevées. Dans le stack, les tensions ont été mesurées et on a pu observer une hétérogénéité des performances électriques de chaque cellule, pouvant être due soit à l'alimentation en gaz de ces cellules, soit aux matériaux utilisés. Les conditions de fonctionnement influencent également les performances électriques. Un optimum de fonctionnement a été obtenu lorsque :

- ♦ la stœchiométrie de l'hydrogène est égale à  $\lambda_{H_2}=1,2$  ,
- ♦ la stœchiométrie de l'air est supérieure ou égale à  $\lambda_{Air} \geq 2$  ,
- ♦ l'hygrométrie de l'air est égale à 50%.

Augmenter la température améliore les performances électriques, mais peut endommager précocement l'AME (Assemblage Membrane Electrodes). De même, augmenter la pression des gaz est bénéfique, mais il est impératif de prendre en compte le rendement global du système et les coûts énergétiques de compression.



Dans tous les cas, les performances électriques du stack sont altérées par le temps du fait de la dégradation des composants. En revanche, la gestion de l'eau n'est pas affectée par ces dégradations et il a été possible de comparer de nombreux coefficients de partage pour ce système. D'une manière générale, une fraction de l'eau produite à la cathode traverse la membrane pour sortir vers le compartiment anodique. Cette quantité d'eau récupérée à l'anode représente entre 20 et 60% de l'eau produite et croît avec la densité de courant. Cela signifie que les mécanismes de diffusion sont toujours plus importants que les mécanismes de transport de l'eau par électro-osmose dans la membrane. Par contre, la diffusion est influencée par les conditions opératoires.

Lorsque le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène  $\lambda_{H_2}$  croît, plus d'eau sort à l'anode. Toutefois, le paramètre qui conditionne les bilans d'eau n'est pas  $\lambda_{H_2}$ , mais le débit d'hydrogène  $N_{H_2}$ , indépendamment de la densité de courant. En fonctionnement à température constante, le coefficient de partage  $\alpha_P$  dépend de l'hygrométrie de l'air  $HR_{Air}$  lorsque la densité de courant est fixée. Par contre, dès que le courant varie, le débit d'eau d'humidification détermine les bilans d'eau. Le coefficient de partage  $\alpha_P$  atteint un optimum lorsque la température est égale à 70°C, résultant d'un compromis entre une meilleure diffusion de l'eau à travers la membrane et un besoin d'eau plus important pour saturer les gaz. Par contre, la pression de fonctionnement n'influence pas les bilans d'eau.

Dans la plupart des cas étudiés, l'eau sort de la pile sous forme liquide. En proportion, une plus grande fraction d'eau sort sous forme liquide à l'anode qu'à la cathode. Visualiser l'eau liquide en fonctionnement et comprendre les mécanismes de son transport sont deux tâches essentielles à accomplir pour améliorer le fonctionnement des PEMFC aux faibles températures (typiquement  $T < 80^\circ\text{C}$ ).

Afin de compléter les connaissances sur les effets de la gravité (?) sur la gestion de l'eau, il serait intéressant d'effectuer des bilans d'eau pour une pile alimentée et positionnée de différentes manières (horizontale/verticale, alimentation par le haut/bas, etc.). De même, il n'existe pas d'étude comparative entre des alimentations en co- et contre-courant.

# Annexe 5.1 : *Description du montage expérimental*

## Schéma du dispositif

Le banc de test a été acquis auprès de la société HELION dans le but d'étudier le comportement en fonctionnement des piles à combustible. Ce banc d'essai a été conçu et instrumenté afin :

- ♦ d'assurer l'alimentation en gaz humide (hydrogène, air ou oxygène),
- ♦ de maîtriser les paramètres d'entrée et de sortie des gaz (température, pression, hygrométrie, débits),
- ♦ de contrôler la charge électrique, dans laquelle un courant électrique est débité,
- ♦ d'évacuer la chaleur produite par un circuit de refroidissement, et donc de contrôler la température de fonctionnement,
- ♦ de permettre l'acquisition de données physiques, en particulier les quantités d'eau recueillies à l'anode et à la cathode, ainsi que la tension délivrée par la pile.

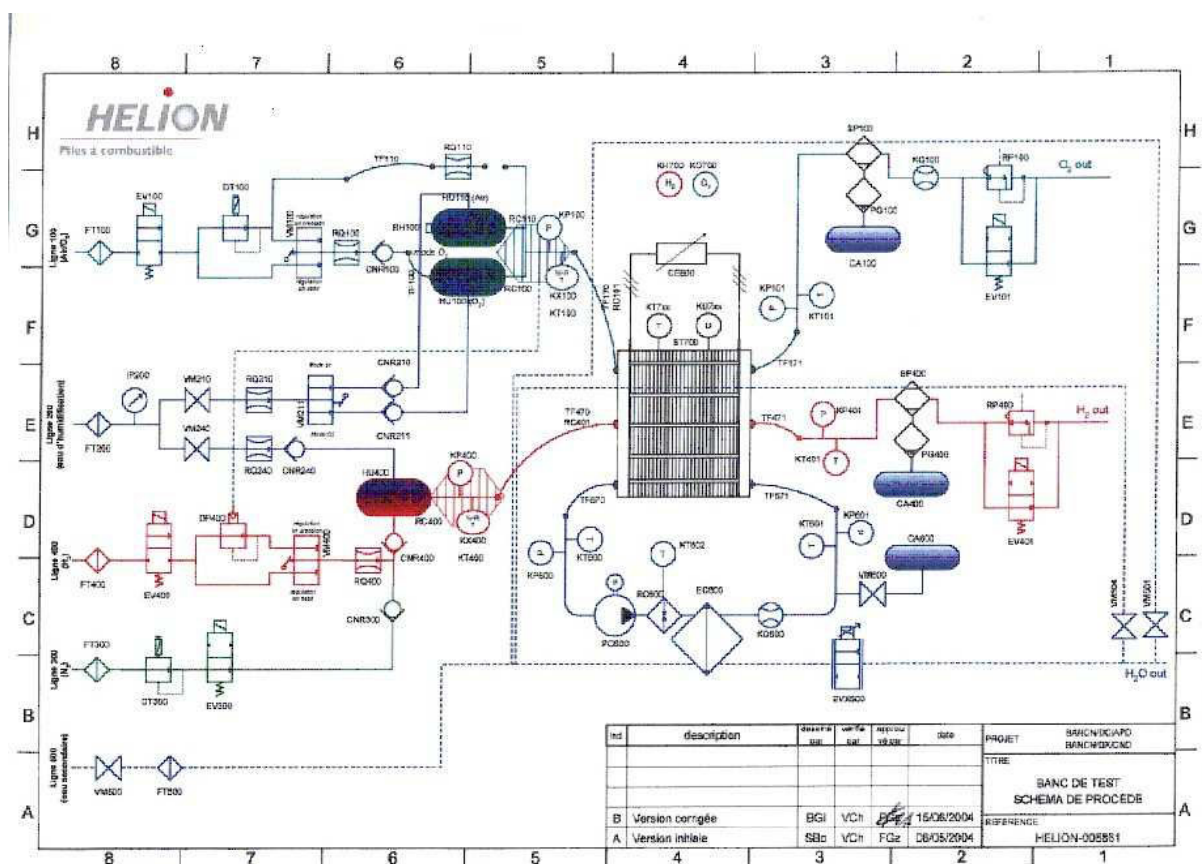


Figure 5.A : Schéma du banc d'essai.

La Figure 5.A est une représentation schématique du banc d'essai. Il est possible de distinguer :

- ♦ les réseaux d'alimentation, d'humidification et d'évacuation de l'hydrogène (ligne 400 – rouge), de l'air ou de l'oxygène (ligne 100 ou 110 – bleue) et de l'azote (ligne 300 – vert),
- ♦ le circuit de refroidissement de la pile et l'alimentation en eau de ville des échangeurs de chaleur et des humidificateurs,
- ♦ la pile à combustible et quelques éléments de l'instrumentation.

## A – Réseaux d'alimentations

L'alimentation en oxygène ou en air est quasiment identique à l'alimentation en hydrogène ; la seule différence est la mesure du débit d'air (KQ100) en sortie du stack, ce qui peut s'avérer utile pour certaines configurations de fonctionnement. L'alimentation en gaz purs est assurée par des bouteilles de 8.8 m<sup>3</sup> sous une pression de 200 bars détendue à 10 bars. Dans le cas de l'air, la mise en pression se fait à l'aide d'un compresseur associé à un système de déshuilage et de séchage de l'air. En entrée de chaque ligne, des filtres (FV 100) sont chargés de capter d'éventuelles poussières résiduelles. Le circuit d'air peut être ouvert ou isolé par l'intermédiaire de deux électrovannes en entrée (EV 100) et en sortie (EV 101). Un régulateur de pression (RP 100) en sortie permet de contrôler la pression sur toute la ligne, alors que le débit est fixé en entrée de ligne grâce au régulateur (RQ 100). Les composants en entrée de ligne sont protégés par un clapet anti-retour (CNR 100). Humidifiés et chauffés (HU 110), maintenus en température par traçage (RC 100), les gaz sont injectés dans la pile à combustible. Les pressions (KP 100 et KP 101) et les températures (KT 100 et KT 101) des gaz sont mesurées en entrée et en sortie de pile, ainsi que l'hygrométrie des gaz en entrée de pile (KX 100). Parallèlement, l'hygrométrie est calculée en continu en vue d'un contrôle de la mesure.

L'humidificateur est alimenté en eau purifiée et filtrée (FT 200) par l'intermédiaire d'un réservoir tampon mis sous pression. Le débit massique d'eau est contrôlé par le régulateur de débit (RQ 210), lui-même protégé par un clapet anti-retour (CNR 210). L'humidificateur fourni par BRONKHORST est basé sur un principe d'eau pulvérisée et mélangée au gaz dans une chambre maintenue à température élevée (140 °C). Une fois humidifiés, les gaz circulent dans des tubes tracés (RC 110) afin de les injecter dans la pile avec une température proche de la température de fonctionnement et d'assurer le maintien de l'hygrométrie des gaz à une valeur constante en entrée de pile. En sortie de pile, les gaz sont humides, voire saturés en eau. Afin de récupérer toute l'eau qu'ils contiennent, ils derniers circulent dans un condenseur de type échangeur à plaque (SP 100 – PG 100). Cet échangeur est refroidi à 5°C par un bain thermostaté LAUDA. L'eau liquide récupérée est pesée en continu (BAL1 et BAL2).

Une dernière ligne de gaz concerne l'azote. L'existence de cette ligne est justifiée par des raisons de sécurité et pour purger la ligne d'hydrogène en début et en fin d'utilisation. Comme les autres lignes, cette dernière est équipée d'un filtre (FT 300), d'un manomètre manuel (DT 300), d'une électrovanne (EV 300) et d'un clapet anti-retour (CNR 300). Dès que nécessaire, les électrovannes (EV 400 et EV 300) bloquent l'alimentation en carburant et autorisent simultanément la circulation d'azote dans le circuit. Avant sa mise en fonctionnement de l'installation, un test d'étanchéité à l'azote du stack est systématiquement réalisé.

## **B – Circuit de refroidissement**

Une régulation en température de la pile, est nécessaire. La chaleur produite par la pile est évacuée au niveau des plaques bipolaires dans lesquelles circule un fluide caloporteur. Ici, ce fluide est de l'eau déminéralisée, mis en mouvement par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge (PQ 600). Des capteurs de pression et de température (thermocouples de type T) sont situés en amont et en aval de la pile et fournissent des informations nécessaires pour la sécurité du stack. La régulation de la température de la plaque centrale du stack est faite à l'aide d'un régulateur de type PID. La chaleur récupérée par le fluide caloporteur est restituée à un fluide secondaire, ici, de l'eau de ville au niveau de l'échangeur EC 600. Cette ligne passe par une vanne à commande proportionnelle (EVX 500) qui permet de réguler le débit du fluide secondaire dans l'échangeur. Cette vanne est pilotée depuis le régulateur PID.

## **C – Pile à combustible**

Enfin, la dernière partie du banc concerne l'instrumentation de la pile. Une charge électronique pilotable (CE 800) permet d'imposer un courant constant aux bornes de la pile. Une pince ampèremétrique restitue au poste de contrôle le courant mesuré. Des thermocouples (KT7xx) et des prises de tensions (KU7xx) permettent de connaître respectivement les températures dans les plaques bipolaires et les tensions délivrées aux bornes de chaque cellule. Par mesure de sécurité, un capteur d'hydrogène (KH700) et un capteur d'oxygène (KO700) ont également été installés à l'intérieur du banc. Parallèlement, on retrouve dans la salle de manipulation des capteurs d'hydrogène et d'oxygène reliés à une centrale de contrôle. En cas de fuites, ces deux systèmes coupent les alimentations en gaz, inertent le stack à l'azote et forcent l'extraction d'air générale.

## **Acquisition, commande et sécurité**

L'acquisition des données analogiques se fait au niveau d'un PC temps réel (RT). Les cartes d'acquisition sont directement reliées au RT. Le logiciel LABVIEW permet d'effectuer la conversion des signaux analogiques en données numériques, à une fréquence de 100 Hz, moyennées et stockées toutes les 5 secondes, puis archivées toutes les 5 heures.

LEXART est un logiciel d'acquisition et de traitement des données d'essais avec, dans ce cas, le pilotage du banc depuis un PC superviseur relié au RT. Il permet l'acquisition et le traitement en temps réel de données (analogiques ou) numériques, le pilotage des moyens d'essais et le contrôle/commande. Le logiciel est composé d'une partie « configuration » et d'une partie « exécution ». La fenêtre « configuration » permet de configurer le logiciel dans son environnement physique et informatique. En particulier, il est possible de définir des informations relatives à l'équipement à tester, aux cartes d'acquisition et aux paramètres du banc et de recenser tous les capteurs présents sur le banc d'essai. Les capteurs doivent être configurés et étalonnés afin de restituer les valeurs physiques de chaque acquisition. Par ailleurs, c'est à ce niveau de l'architecture que des sécurités sont définies afin de préserver le banc et le matériel testé de tout endommagement irréversible. Le Tableau 5.A recense quelques niveaux de sécurité.

<i>Capteur</i>	<i>Unité</i>	<i>Niveau d'alarme</i>	<i>Niveau d'arrêt</i>
Tension cellule	V	0,4	0,3
Pression des gaz	bar	1,7	1,9
Température des plaques	°C	80	90

Tableau 5.A : Exemple de niveaux de sécurité.

La fenêtre « exécution » restitue le schéma complet du circuit de la pile à combustible. Elle permet de piloter le banc d'un point de vue global en contrôlant l'ouverture et la fermeture des électrovannes et toutes les autres consignes : la commande des débits de gaz et d'humidification, des températures de fonctionnement, d'humidification et du réchauffeur, des pressions des lignes de gaz ainsi que du courant à débiter s'effectue à ce niveau (cela correspond à tous les encadrés grisés sur la Figure 5.B). La fenêtre « exécution » affiche le synoptique (Figure 5.B) et l'opérateur peut contrôler les pressions, les humidités, les températures, la tension débitée aux bornes de la pile, ainsi que le procédé.

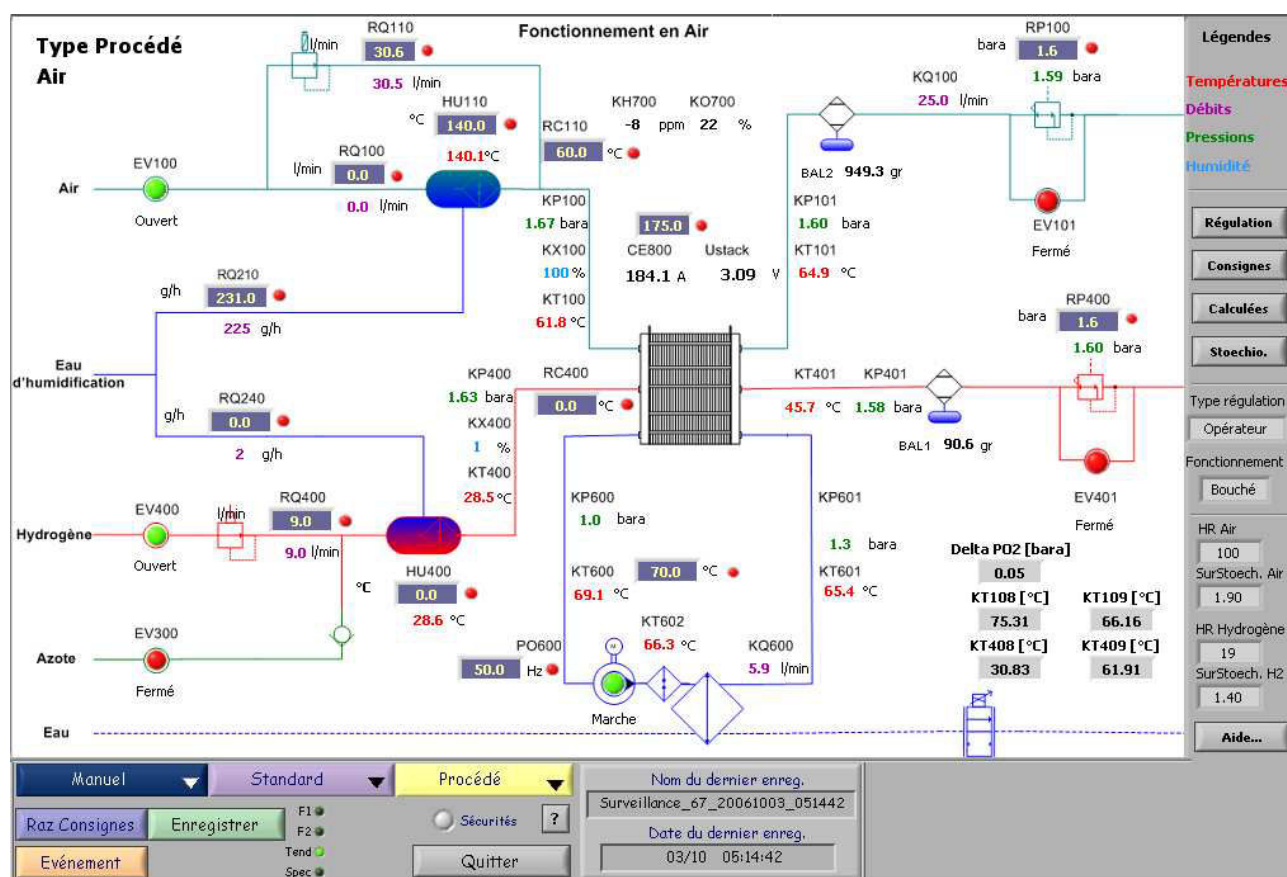


Figure 5.B : Fenêtre « exécution » du Logiciel LEXART.

Dans ce procédé, la sécurité est assurée à plusieurs niveaux. D'un point de vue hydraulique, des clapets anti-retour assurent un premier niveau de sécurité. Les capteurs sont étalonnés et configurés avec des niveaux d'alarme et d'arrêt. Enfin, l'opérateur expérimenté peut détecter d'éventuelles défaillances du système. Par ailleurs, des détecteurs d'hydrogène sont présents dans la salle de manipulation pour signaler toute fuite.

# Bibliographie

## Généralités

- [1] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, **138 (8)**, 1991, pp 2334-2342
- [2] ANR PAN-H : [www-anr-panh.cea.fr/](http://www-anr-panh.cea.fr/)
- [3] Hélion Fuel cells : [www.helion-fuelcells.com](http://www.helion-fuelcells.com)
- [4] LEMTA : [www.lemta.fr/pac.html](http://www.lemta.fr/pac.html)

## Gestion de l'eau dans les PEMFC et coefficient de partage

- [5] C. Bonnet, S. Didierjean, N. Guillet, S. Besse, T. Colinart, P. Carré, Design of an 80 kWe PEM fuel cell system: Scale up effect investigation, *Journal of Power Sources*, in Press 2008
- [6] F.N. Büchi, S. Srinivasan, Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases, *Journal of the Electrochemical Society*, **144 (8)**, 1997, pp 2767-2772
- [7] D. Picot, R. Metkemeijer, J.J. Beziau, L. Rouveyre, Impact of the water symmetry factor on humidification and cooling strategies for PEM fuel cell stacks, *Journal of Power Sources*, **75 (2)**, 1998, pp 251-260
- [8] K.H. Choi, D.H. Peck, C.S. Kim, D.R. Shin, T.H. Lee, Water transport in polymer membranes for PEMFC, *Journal of Power Sources*, **86 (1-2)**, 2000, pp 197-201
- [9] G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurement of the effective drag coefficient, *Journal of Power Sources*, **101 (1)**, 2001, pp 117-125
- [10] M. Ciureanu, M. Badita, Water balance in PEMFC Stacks – Measurements of water transport across the Nafion membrane, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **6**, 2003, pp 163-168
- [11] T. Mennola, M. Noponen, T. Kallio, M. Mikkola, T. Hottinen, Water balance in a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34 (1)**, 2004, pp 31-36
- [12] Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi, H. Zhang, Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen, *Electrochimica Acta*, **51 (28)**, 2006, pp 6361-6366
- [13] Q. Yan, H. Togiani, J. Wu, Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments, *Journal of Power Sources*, **158 (14)**, 2006, pp 316-325
- [14] T. Murahashi, M. Naiki, E. Nishiyama, Water transport in the proton exchange-membrane fuel cell: Comparison of model computation and measurements of effective drag, *Journal of Power Sources*, **162 (2)**, 2006, pp 1130-1136
- [15] S.U. Jeong, A.E. Cho, H.J. Kim, T.H. Lim, I.H. Oh, S.H. Kim, A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **159 (2)**, 2006, pp 1089-1094

- [16] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Hlliop, J. Pharoah, Experimental investigation of the role of a microporous layer an the water transport and performance of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, **170** (1), 2007, pp 111-121
- [17] K. Karan, K. Karan, A. Phoenix, E. Hlliop, J. Pharoah, B. Peppley, An experimental investigation of water transport in PEMFCs – The role of microporous layers, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10** (2), 2007, pp B34-B38
- [18] G.Q. Lu, F.Q. Liu, C.Y. Wang, An approach to measuring spatially resolved water crossover coefficient in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, **164** (1), 2007, pp 134-140
- [19] F.Q. Liu, G.Q. Lu, C.Y. Wang, Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Membrane Sciences*, **287** (1), 2007, pp 126-140
- [20] D.R. Sena, E.A. Ticianelli, V.A. Paganin, E.R. Gonzalez, Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **477** (2), 1999, pp 164-170
- [21] T. Abe, H. Shima, K. Watanabe, Y. Ito, Study of PEFCs by AC impedance, current interrupt, and dew point measurements, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (1), 2004, pp A101-A105
- [22] N. Rajalakshmi, P. Sridhar, K.S. Dhathathreyan, Idenitification and characterization of parameters for external humidification used in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **109** (2), 2002, pp 452-457
- [23] N. Rajalakshmi, T.T. Jayanth, R. Thangamuthu, G. Sasikumar, P. Sridhar, K.S. Dhathathreyan, Water transport characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29** (10), 2004, pp 1009-1014
- [24] M.V. Williams, H.R. Kunz, 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** (1-2), 2004, pp 122-134
- [25] M.G. Santarelli, M.F. Torchio, Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC, *Energy Conversion and Management*, **48** (1), 2007, pp 40-51
- [26] M.G. Stantarelli, M.F. Torchio, M. Cali, V. Giaretto, Experimental analysis of cathode flow stoichiometry on the electrical performance of a PEMFC stack, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (6), 2007, pp 710-716
- [27] S. Ge, C.Y. Wang, Liquid water formation and transport in the PEFC anode, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (10), 2007, pp B998-B1005
- [28] H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, Direct water balance analysis on a polymer electrolyte fuel cell (PEFC): effects of hydrophobic treatment and micro-porous layer addition to the gas diffusion layer of a PEFC on its performance during a simulated start-up operation, *Journal of Power Sources*, **171** (2), 2007, pp 457-463

### **Disparité des performances électriques dans un stack**

- [29] M. Boillot, Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM, Thèse de doctorat INPL, 2005

- [30] S. Kim, I. Hong, Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, in Press 2008
- [31] J.H. Jang, H.C. Chiu, W.M. Yan, W.L. Sun, Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, in press 2008

### Perméation de l'hydrogène

- [32] S.S. Kocha, J.D. Yang, J.S. Yi, Characterisation of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, *AIChE Journal*, **52** (5), 2006, pp 1916-1925
- [33] M.Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **51** (26), 2006, pp 5746-5753
- [34] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, J. Zhang, Hydrogen crossover in high temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **167** (1), 2007, pp 25-31

### Formation de peroxyde

- [35] W. Liu, D. Zuckerbrod, In situ detection of hydrogen peroxide in PEM fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (6), 2005, pp A1165-A1170
- [36] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L.V. Protsailo, Hydrogen peroxide formation rates in a PEMFC anode and cathode, *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (1), 2008, pp B50-B57

### Effets du vieillissement

- [37] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation – I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (11), 2007, pp B1106-B1114
- [38] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation – II. Influence of  $Pt^{2+}$  on membrane properties, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (11), 2007, pp B1115-B1120
- [39] C. Lee, W. Merida, Gas diffusion layer durability under steady-state and freezing conditions, *Journal of Power Sources*, **164** (1), 2007, pp 141-153
- [40] B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, M.C. Péra, D. Hissel, J.M. Kaufmann, Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (17), 2007, pp 4523-4536

### Influence des conditions opératoires sur les performances électriques

- [41] P.C. Ghosh, T. Wüster, H. Dohle, N. Kimiaie, J. Mergel, D. Stolten, Analysis of single PEM fuel cell performances based on current density distribution measurement, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, **3** (3), 2006, pp 351-357



- [42] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (6), 1994, pp 1493-1498
- [43] T.F. Fuller, J. Newman, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (5), 1993, pp 1218–1225.
- [44] M. Amirinejad, S. Rowshanzamir, M.H. Eikani, Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **161** (2), 2006, pp 872-875
- [45] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng, J. Zhang, H. Wang, PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23-120°C, *Electrochimica Acta*, **52** (15), 2007, pp 5095-5101
- [46] B. Wahdame, D. Candusso, J.M Kauffmann, Study of gas pressure and flow rate influence on a 500W PEM fuel cell, thanks to the experimental design methodology, *Journal of Power Sources*, **156** (1), 2006, pp 92-99





# *Conclusions et perspectives*

Dans ce document, on s'est intéressé à l'eau, ce constituant qui est omniprésent lors du fonctionnement d'une pile basse température, mais dont le rôle est certainement le moins compris. Cette conclusion se veut en conséquence à la fois une synthèse des informations présentées tout au long de ce document et une fenêtre ouverte sur des perspectives.

## **De l'échelle macroscopique ...**

Au niveau d'une cellule, la gestion de l'eau est une question primordiale. Principalement, elle résulte de deux effets antagonistes : les effets positifs d'une bonne humidification du conducteur protonique qu'est le Nafion et les effets négatifs d'un noyage des électrodes et du bouchage des canaux.

L'étude bibliographique du Chapitre 5 a permis de montrer que cette gestion de l'eau s'impose quelles que soient les conditions opératoires ou les matériaux utilisées. Lors d'une étude sur un système pour lequel il a été possible de mesurer des coefficients de partage, des balayages paramétriques ont permis d'obtenir de nombreuses tendances. L'originalité de ces mesures est qu'elles ont été réalisées sur un seul et même système. En dehors de l'importance qu'ont les paramètres de fonctionnement sur les performances énergétiques d'une pile et sur la gestion de l'eau, l'intérêt ici est d'alimenter la réflexion sur la connaissance et la modélisation des transferts d'eau dans le cœur de pile. Néanmoins, les résultats obtenus ne permettent en aucun cas de remonter à des informations locales, sauf si...

... sauf s'ils sont comparés à des résultats numériques. Dans ce cas, les modèles mis en place pour la simulation numérique peuvent être partiellement validés. C'est dans ce but que nous nous sommes attachés à développer un programme de simulation bi-dimensionnel des performances électriques et des transferts d'eau d'une cellule de pile à combustible. Si les résultats locaux sont en bon accord avec ceux obtenus sur la pile 2D développée au laboratoire, la comparaison des coefficients de partage déterminés numériquement avec les données expérimentales montre que la modélisation des transferts dans le cœur de pile ne tient pas compte à l'heure actuelle de tous les phénomènes significatifs. Néanmoins, ce travail, dont l'objectif idéal n'a malheureusement pas été atteint, a permis de prouver la nécessité d'une compréhension fine et détaillée des phénomènes physiques liés à l'eau, ce qui passe par leur description à l'échelle microscopique.

## **... à l'échelle microscopique.**

Pour cela, il faut d'abord se poser quelques questions sur l'eau comme :

- ◆ Où est-elle ? Et dans quel état ?
- ◆ Comment est-t-elle transportée ?
- ◆ Quelle est son influence dans le fonctionnement ?

et puis essayer d'y répondre, sachant que chaque constituant de la pile a sa spécificité !

À commencer par la membrane. Par exemple, la quantité d'eau contenue dans la membrane dépend des conditions extérieures et influence sa structure. Lorsqu'elle est suffisamment hydratée, un consensus consiste à affirmer que la membrane possède une structure poreuse et qu'elle est saturée par une solution composée d'eau et de protons. Ce consensus nous a motivé pour étudier le transport de matière et de charge dans un pore chargé uniformément en surface, sachant que des problèmes analogues sur les argiles gonflantes sont étudiés au laboratoire. Une motivation supplémentaire est venue de l'hétérogénéité des valeurs des coefficients de transport relevés dans la littérature.

À l'aide de la théorie de la double couche électrique et de Poisson-Boltzmann, il est possible de prédire la répartition spatiale des protons dans le pore. Lorsque l'on se limite aux effets électrostatiques les plus simples, le problème peut être résolu analytiquement. Le transport des espèces dans le pore est largement influencé par cette distribution locale de charge. Si on suppose que la membrane possède une structure homogène, des coefficients de transport macroscopiques peuvent être déduits de l'étude à l'échelle microscopique. En se basant sur des tailles de pore de l'ordre de quelques nanomètres, les tendances obtenues sont similaires à celles relevées dans la littérature. L'étude serait plus complète si l'élasticité de la matrice solide ou les propriétés locales des ions et du solvant étaient prises en compte.

Enfin, pour achever la modélisation du transport dans la membrane, il est primordial de bien identifier les interfaces. Le transport dans la membrane dépend des conditions qui existent au niveau des couches actives et des GDL, et qui pourraient être décrites de façon plus précise.

Lorsque l'eau se présente sous forme vapeur dans les GDL et les couches actives, son transport n'est pas limitant et elle ne semble pas influencer les demi-réactions électrochimiques. En revanche, dès qu'elle apparaît sous sa forme liquide, le problème est tout autre. Il devient nécessaire de considérer les écoulements diphasiques dans la GDL. Classiquement, la loi de Darcy est utilisée pour répondre à ce problème, même si cette loi est plutôt employée et validée pour des milieux beaucoup plus grands, des réservoirs aquifères par exemple. Peu importe le modèle, il est toujours possible de définir un profil de saturation dans la GDL. En se basant sur des paramètres expérimentaux de la littérature, on trouve que le niveau de saturation en liquide près de la couche active ne dépasse pas 30% en moyenne dans des conditions de fonctionnement d'une pile à combustible. Si cette eau ne parvient pas à bloquer de manière conséquente les réactions électrochimiques, elle suffit à limiter le transport de l'oxygène jusqu'aux sites catalytiques de réaction et à pénaliser le fonctionnement global de la pile.

Les résultats obtenus sont fonctions de la saturation dans le canal que l'on a fixé volontairement à 0. Naturellement, l'étude des écoulements, en particulier de liquide dans les canaux, doit être approfondie. Le couplage des transferts thermiques aux écoulements diphasiques offre une perspective intéressante à condition que ... l'utilisation de la loi de Darcy soit justifiée et validée. Pour cela, il serait très intéressant de pouvoir visualiser les écoulements d'eau liquide dans les GDL en fonctionnement. Enfin, une attention très particulière doit être portée à la modélisation des couches actives : dans cette étude, on s'est limité à une hypothèse d'interface, alors qu'elles possèdent bien une structure volumique.

Comme il est possible de le voir, la modélisation de l'eau, de son transport et de ses effets, dans les composants d'une pile à combustible n'est pas aisée. Une première ébauche est proposée dans ce travail et mériterait d'être poursuivie.

Dans tous les cas, si de nombreuses études cherchent à la voir de façon intime ou si d'autres cherchent à s'en débarrasser en augmentant les températures de fonctionnement, il est un constat clair comme de l'eau de roche : l'eau intrigue!

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Ned DJILALI, Professeur, University of Victoria, Canada**

**Monsieur Marc PRAT, Directeur de Recherche, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur COLINART Thibaut**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la  
membrane à la cellule"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Mécanique et énergétique** »

Fait à Vandoeuvre, le 15 septembre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX







# Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule.

## RÉSUMÉ

Cette thèse apporte des éléments sur la compréhension de la gestion de l'eau et de ses effets sur les performances électriques d'une PEMFC. L'étude porte plus spécifiquement sur la modélisation multi-échelle des transferts. Une analyse des phénomènes de transport couplés de charges et de matière dans les pores de la membrane est proposée. En s'appuyant sur la théorie de Poisson-Boltzmann, le problème électrostatique, puis l'hydrodynamique dans les pores sont résolus analytiquement. Les coefficients de transport macroscopiques sont calculés à l'aide d'une technique d'homogénéisation. La présence d'eau à l'état liquide est également prise en compte dans les couches de diffusion et les couches actives et les conséquences des écoulements diphasiques et du noyage sont étudiées. Le couplage de ces modélisations à une description des transferts de matière le long des canaux d'alimentation des plaques bipolaires permet de mettre en évidence une répartition non uniforme des concentrations en eau (liquide ou vapeur), des flux et donc de la densité de courant. Les résultats numériques sont comparés à des données expérimentales (coefficients de partage de l'eau et performances électriques locales) obtenues au laboratoire sur deux piles. Ceci permet de valider les modèles de fonctionnement du cœur de pile et d'alimenter la réflexion sur la connaissance et la modélisation des transferts d'eau dans le cœur de pile.

MOTS-CLEFS Pile à combustible, Performances électriques, Gestion de l'eau, Membrane Nafion, Transferts couplés, Milieux poreux, Simulations numériques, Etude expérimentale

---

## Water management and electrical performances of a PEM fuel cell : from the pore of the membrane to the cell

## ABSTRACT

This work contributes to the understanding of water management of polymer electrolyte membrane fuel cell and of its links with the electrical performances. More specifically, the manuscript deals with the multi-scale modelling of transport phenomena. An analysis of coupled mass and charge transfer in the pores of a polymer membrane is presented. Starting from Poisson-Boltzmann theory, the electrostatic and the hydraulic equations within the pores are solved analytically. Macroscopic transport coefficients are then deduced from micro-scale phenomena thanks to an homogenisation technique. The presence of liquid water in the gas diffusion layers and in the active layers is also considered and the consequences of two-phase flow and of electrodes/GDL flooding are scrutinized. The description of these phenomena is associated with that of gas depletion along the bipolar plate channels. This allows to emphasize the non-uniformity of water concentration (in liquid and gas phases), of the fluxes and as a consequence, of current density. The numerical results are compared with experimental data (water symmetry factor, local and global electrical performances) measured on two different fuel cells. This comparison validates at least partially the numerical models and provides further information for the analysis of water management and water transfer within PEMFC membrane-electrodes assemblies.

KEYWORDS PEM Fuel Cell, Electrical performances, Water management, Nafion membrane, Coupled transport phenomena, Porous media, Numerical simulation,