



Approche des transferts couplés dans une PEMFC

Cécile Gondrand, Joël Pauchet, Pascal Schott

CEA-Grenoble

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

Journées SFT: 04-05/04/06



Sommaire

La problématique dans les PEMFC

Modélisation des transferts diphasiques dans les poreux des AMEs

Modèle 2D transitoire de couche de diffusion

Modèle 2D transitoire fluide de couche active

Conclusion et perspectives

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

Journées SFT: 04-05/04/06



Problématique : la gestion de l'eau

- La membrane doit être hydratée pour transporter les protons
- Selon les conditions de fonctionnement :
 - L'entrée de pile peut s'assécher => humidifier les réactifs
 - La sortie de pile peut se noyer => évacuer l'excès d'eau
- Travailler en monophasique (travaux sur des membranes et des GDL plus tolérantes) réduit ces besoins
- La gestion de l'eau reste cependant à traiter, en particulier lors des phases transitoires, notamment de démarrage, d'arrêt.



Problématique : l'intérêt des modèles poreux

- Nombreux phénomènes couplés (électrochimique, fluide, thermique)
⇒ la modélisation permet de
 - ⇒ analyser qualitativement (voire quantitativement) des résultats d'essais
 - ⇒ proposer des améliorations de composants et/ou de stratégie de fonctionnement

- Pour la gestion de l'eau, nécessité de prendre en compte les écoulements diphasiques au sein du cœur de pile, assimilé à un empilement de milieux poreux : couches active et couche de diffusion



Sommaire

La problématique dans les PEMFC

Transferts diphasiques dans les AMEs

Modèle 2D transitoire de couche de diffusion

Modèle 2D transitoire fluide de couche active

Conclusion et perspectives

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

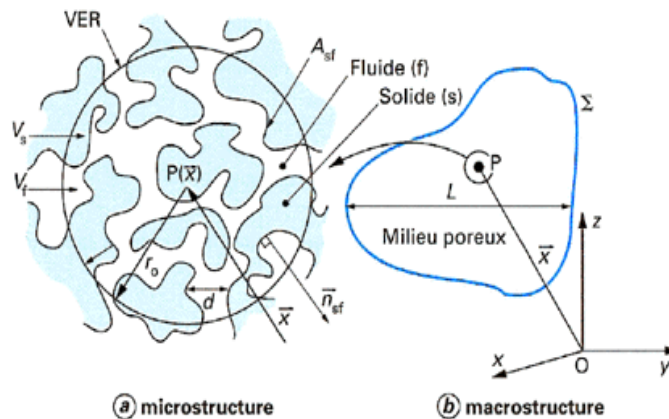
Journées SFT: 04-05/04/06



Transferts diphasiques dans les AMEs

Approche classique milieux poreux : lois de type Darcy généralisées, pression capillaire, saturation...

Représentation homogène moyennée dans un Volume Élémentaire Représentatif (VER) tel que : $d \ll r_0 \ll L$



- A_{sf} aire interfaciale solide-fluide
- V_f volume occupé par le fluide
- V_s volume occupé par le solide

Volume de prise de moyenne





Transferts diphasiques dans les AMEs

Conservation de la masse

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \nabla(\vec{j}^d + \vec{j}^c) = S^m$$

Eau liquide :

- $\omega_l = \varepsilon \rho_l s$ où s est la saturation liquide du milieu
- $\vec{j}^d_l = 0$
- $\vec{j}^c_l = \rho_l \vec{u}_l$ (vitesse de Darcy)
- $S^m_l = \dot{m}_l$ (condensation)

Espèces gazeuses i (vapeur d'eau, oxygène et azote) :

- $\omega_i = \varepsilon(1-s)c_i$ (fraction massique) où ε est la porosité du milieu
- Diffusion de Fick si mélange binaire $\vec{j}^d_i = -\rho D_i \nabla(\frac{c_i}{\rho})$ avec $\rho = \sum c_i$

de Stefan-Maxwell sinon

$$\nabla(\omega_i) = \sum \frac{\omega_i \vec{j}^d_j - \omega_j \vec{j}^d_i}{\rho D_{ij}}$$

- $\vec{j}^c_i = c_i \vec{u}_g$
- $S^m_i = -\dot{m}_l$ (pour la vapeur d'eau)
- $S^m_i = 0$ (sinon)

Conservation de la quantité de mouvement

$$\nabla(P) = \rho \vec{g} + \nabla(\mu \nabla \vec{u}) - \frac{\mu}{k} \vec{u} - C \rho \vec{u} |\vec{u}|$$

Conservation de l'énergie

$$(\rho C_p)^* \frac{\partial T}{\partial t} + ((\rho C_p \vec{u})_l + (\rho C_p \vec{u})_g) \cdot \vec{\nabla} T - \nabla(\lambda^* \vec{\nabla} T) + \dot{m}_l \Delta h_{l,v} = S_{th}$$

Transport électrique

$$-\nabla(\sigma \cdot \nabla \Phi) = S_e$$

avec

σ la conductivité électrique (S/m)

Φ le potentiel électrique local (V)

S_e la production de courant locale (A/m³)

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation



Transferts diphasiques dans les AMEs

- Perméabilité absolue $k_l = k_i k_{rl}(s)$ et $k_g = k_i k_{rg}(s)$
- Perméabilité intrinsèque $k_i = \frac{d^2}{A} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}$
- Perméabilités relatives $k_l(s) = s^n$ et $k_g(s) = (1-s)^n$
- Pression capillaire

$$P_C = P_g - P_l = \sigma \cos \theta \sqrt{\frac{\epsilon}{K}} J(s^*)$$

$$J(s^*) = [1,417(1-s^*) - 2,120(1-s^*)^2 + 1,263(1-s^*)^3]$$

$$s^* = \frac{s - s_{ir}}{1 - s_{irg} - s_{ir}} \quad (\text{saturation liquide})$$

$$\bullet \text{ Kelvin : } P_{H_2O,v} = P_{H_2O,v}^{sat}(T) e^{-\frac{P_C(s)M_{H_2O}}{\rho_{H_2O,l}RT}}$$

$$\text{et } P_{H_2O,v}^{sat}(T) = 101325 e^{13,7 - \frac{5120}{T}}$$

$$\bullet \text{ Viscosité : } \mu'_m = \frac{\mu_m}{\epsilon} \quad \text{ou } \mu'_m = \mu_m [1 + 2.5(1-\epsilon)]$$

$$\text{avec } \mu_m = \sum_{i=1}^n \left[\frac{y_i \mu_i}{y_i + \sum_{i=1, (j \neq i)}^n y_j \phi_{ij}} \right]$$

$$\phi_{ij} = \left[8 \left(1 + \frac{R_j}{R_i} \right) \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{R_i}{R_j} \right)^{1/4} \right]^2$$

$$\bullet \text{ Conductivité thermique } \lambda^* = \alpha \lambda_{//}^* + (1-\alpha) \lambda_{\perp}^* \quad \text{ou } \lambda^* = (\lambda_{//}^*)^n (\lambda_{\perp}^*)^{1-n}$$

$$\text{avec } \lambda_{//}^* = \alpha_S \lambda_S + \alpha_L \lambda_L + \alpha_V \lambda_V \quad (\text{parallèle})$$

$$\lambda_{\perp}^* = (\alpha_S / \lambda_S + \alpha_L / \lambda_L + \alpha_V / \lambda_V)^{-1} \quad (\text{série})$$



Sommaire

La problématique dans les PEMFC

Transferts diphasiques dans les AMEs

Modèle 2D transitoire de couche de diffusion

Modèle 2D transitoire fluide de couche active

Conclusion et perspectives

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

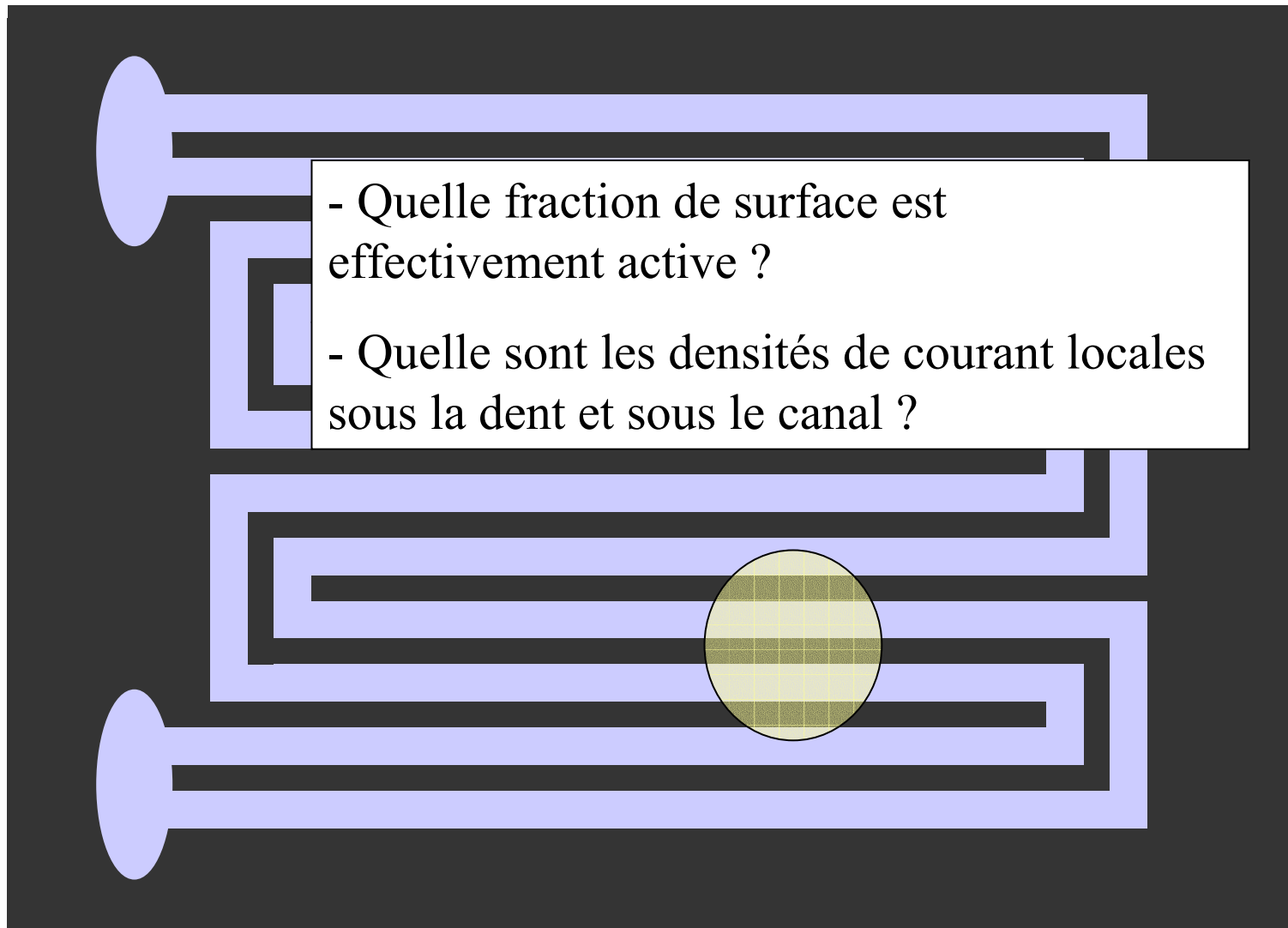
Journées SFT: 04-05/04/06



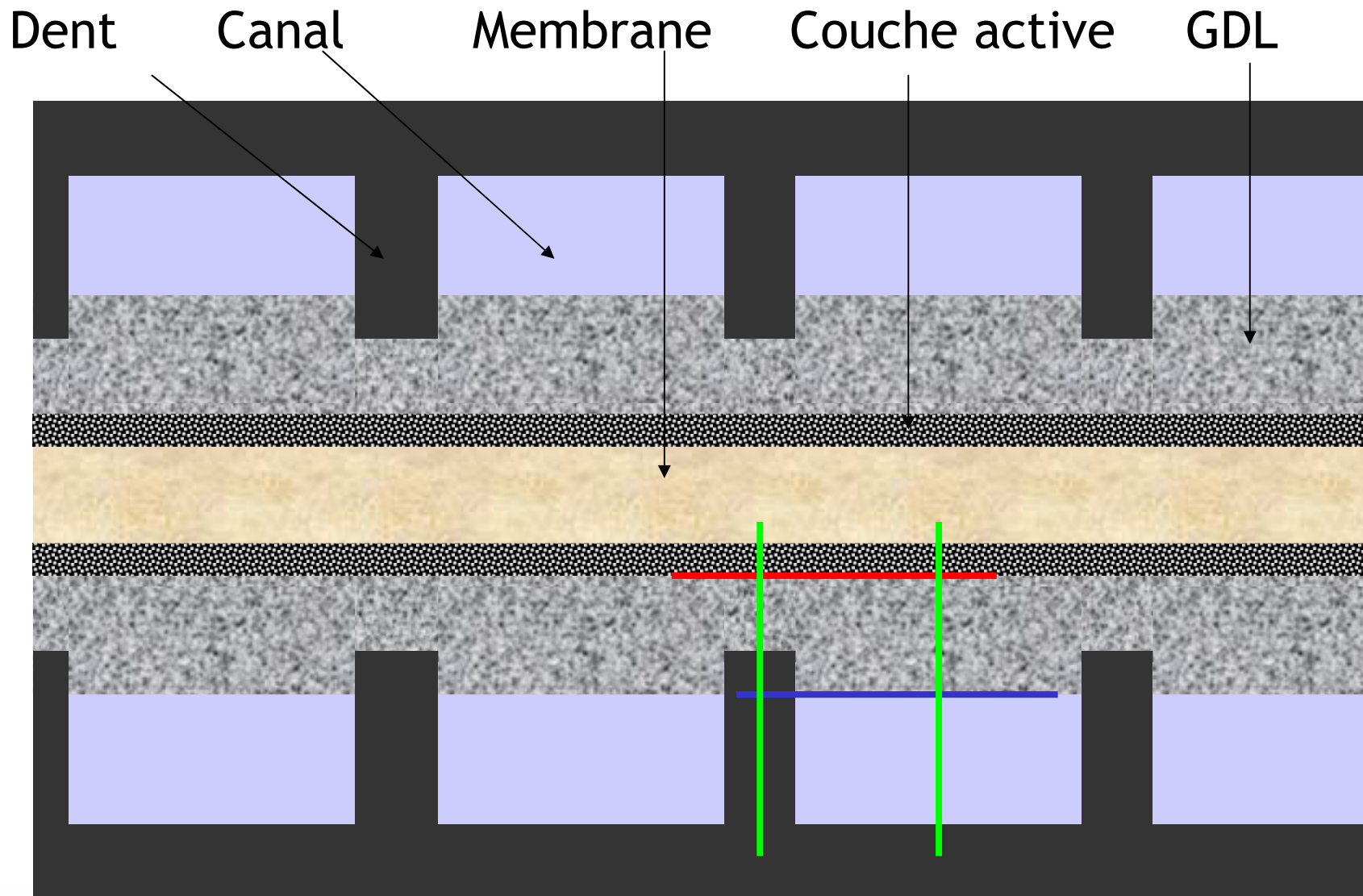
Modèle bidimensionnel d'une GDL

- Position du problème : pourquoi un modèle, quel modèle et conditions aux frontières
- Caractérisation de la GDL
- La description des transports : matière, chaleur, électricité
- Quelques résultats de simulations, GDL en papier Toray : cas monophasique et cas diphasique
- Conclusions, perspectives : limites du modèle, travaux théoriques, validation expérimentale

GDL : Position du problème



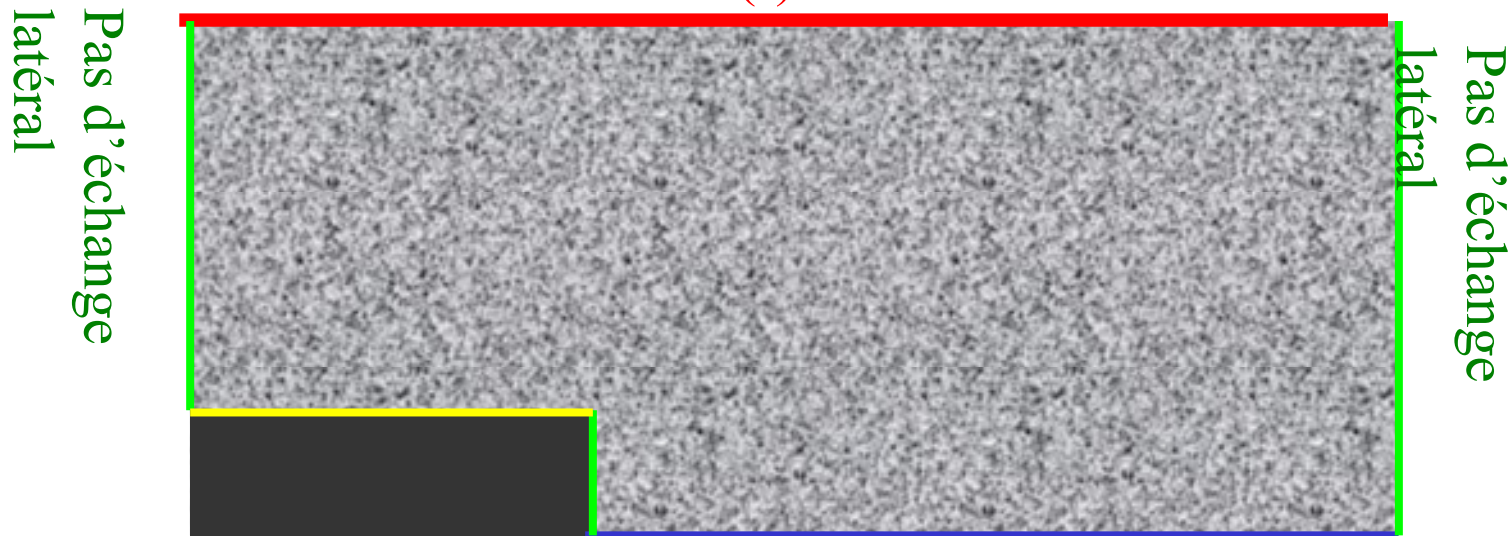
GDL : Position du problème



Les conditions aux frontières

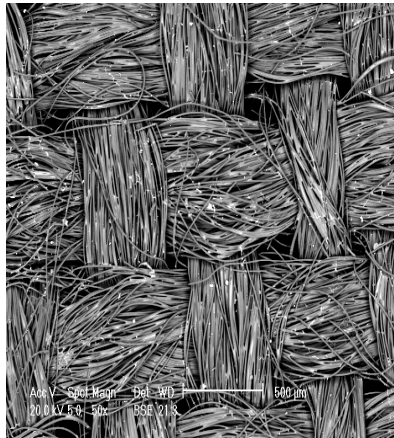
Réponse électrochimique de la couche active

- Fonction $U(I, T, P_{O_2})$
- $M_{H_2O,v}(I)$, $-M_{O_2}(I)$, $M_{N_2} = 0$, $M_{H_2O,l}=0$
- Production chaleur (I)

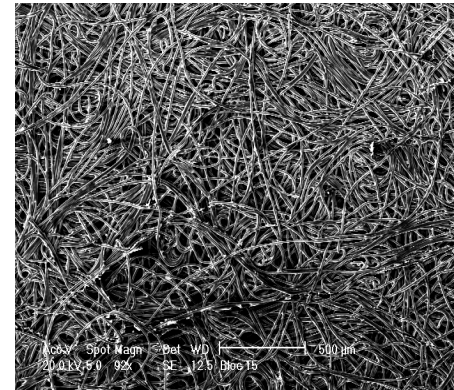
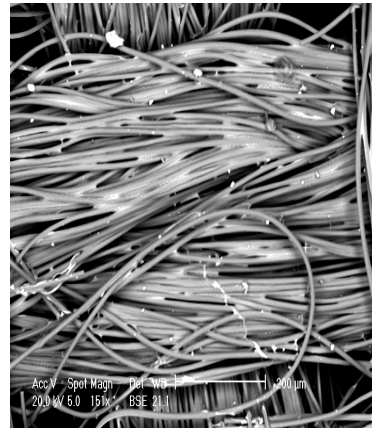


- Densité de courant
- Flux nuls
- T dent
- Flux nuls
- P_{air} , X_{O_2} , $X_{H_2O,v}$, $X_{H_2O,l}=0$, X_{N_2}
- T canal + échange convectif

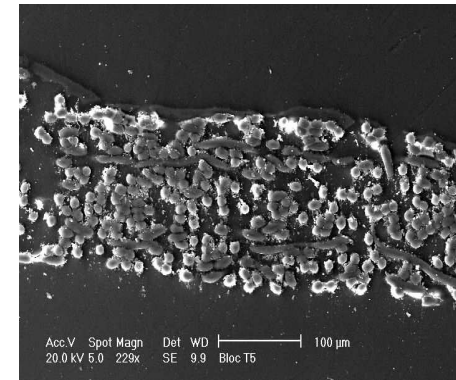
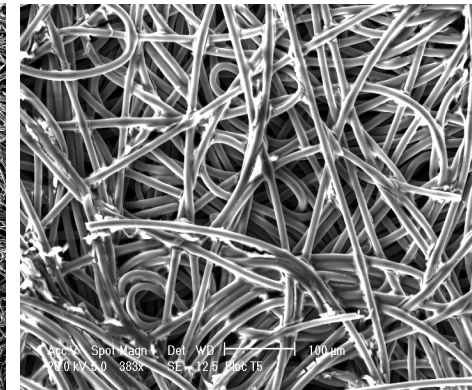
Caractérisation



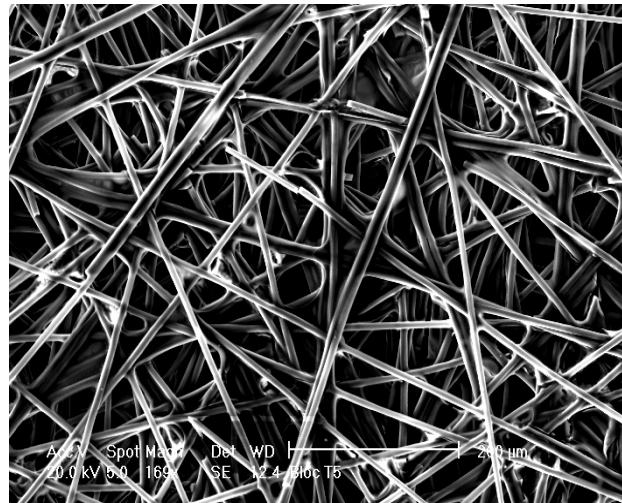
Tissus+12%PTFE :
400 microns



Feutre
100 - 300 microns



Papier
100-400 microns



Caractérisation

Toray Carbon Fiber Paper "TGP-H"

Gas Diffusion Layer



Basic Data

Properties	Unit	TGP-H-030	TGP-H-060	TGP-H-090	TGP-H-120
Thickness	mm	0.11	0.19	0.28	0.37
Bulk density	g/cm ³	0.40	0.44	0.44	0.45
Porosity	%	80	78	78	78
Surface roughness Ra	µm	8	8	8	8
Gas permeability	ml-min/(cm ² ·h·cmHg)	2500	1900	1700	1500
Electrical resistivity					
through plane	mΩcm	60	80	80	80
in plane	mΩcm	-	5.8	5.6	4.7
Thermal conductivity					
through plane (room temp.)	W/(m·K)	-	(1.7)	(1.7)	(1.7)
inplane (room temp.)	W/(m·K)	-	21	21	21
inplane (100°C)	W/(m·K)	-	23	23	23
Coefficient of thermal expansion					
in plane (35-100°C)	×10 ⁻⁶ /°C	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8
Flexural strength	MPa	40	40	40	40
Flexural modulus	GPa	8	10	10	10
Tensile strength	N/cm	-	50	70	90

*The above data are experimental values and are not guaranteed.

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation



La réponse électrochimique

- Calcul de la tension en fonction du courant

$$U = E_{rev} + \eta_{act} - R_m \cdot I$$

$$E_{rev} = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot (T - 29815) + \alpha_3 \cdot T \cdot (0.5 \cdot \ln P_{O_2} + \ln P_{H_2})$$

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \cdot \ln i + \beta_4 \cdot T \cdot \ln P_{O_2}$$

$$i = \frac{I}{1-s} \quad : \text{l'eau liquide perturbe la réaction dans la CA}$$

- Consommations et productions

$$\frac{Q}{S} = (1.2517 - U) \cdot I$$

$$N_{O_2} = -\frac{I}{4\mathcal{F}}$$

$$N_{H_2O} = \frac{I}{2\mathcal{F}}$$



Cas monophasique

- Conditions des simulations :
 - température : 80°C
 - pression : 1.5 bar
 - humidité relative : 50%
 - densité de courant : 0.8 A/cm²

- Principaux paramètres :

```
l_canal      = 2e-3/2;          % 1/2 largeur canal
l_dent       = 1e-3/2;          % 1/2 largeur dent
ep_zd        = 280e-6;         % Epaisseur électrode (hors écrasement)
ep_dent      = 50e-6;          % Ecrasement de l'électrode

Rp           = 1e-6;           % Rayon des pores
por          = 0.78;           % Porosité de la GDL non écrasée
sigma       = 6.2e-3;          % Tension de surface
theta       = 115;             % Angle de contact
rho_zd_x_ne  = 5.6e-5;         % Résistivité électrique dans le plan de la GDL non écrasée (ohm.m)
rho_zd_y_ne  = 80e-5;         % Résistivité électrique perpendiculaire de la GDL non écrasée (ohm.m)
lamda_zd_x_ne = 23;           % Conductivité thermique dans le plan de la GDL non écrasée (W/m/K)
lamda_zd_y_ne = 1.7;          % Conductivité thermique perpendiculaire de la GDL non écrasée (W/m/K)

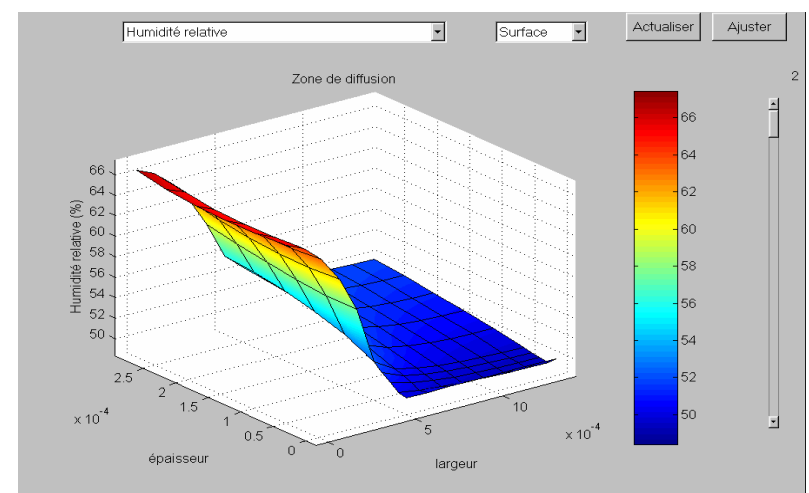
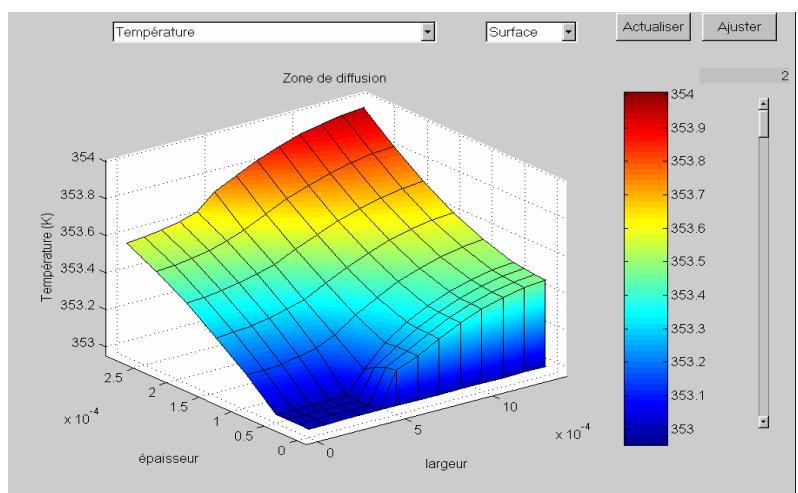
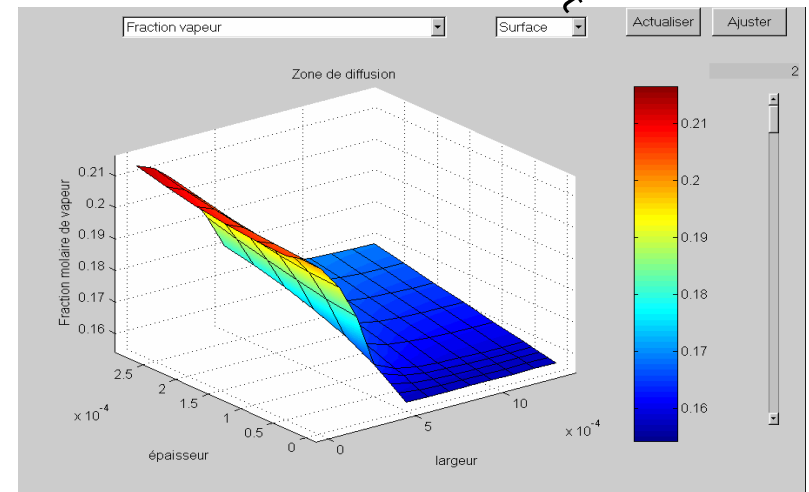
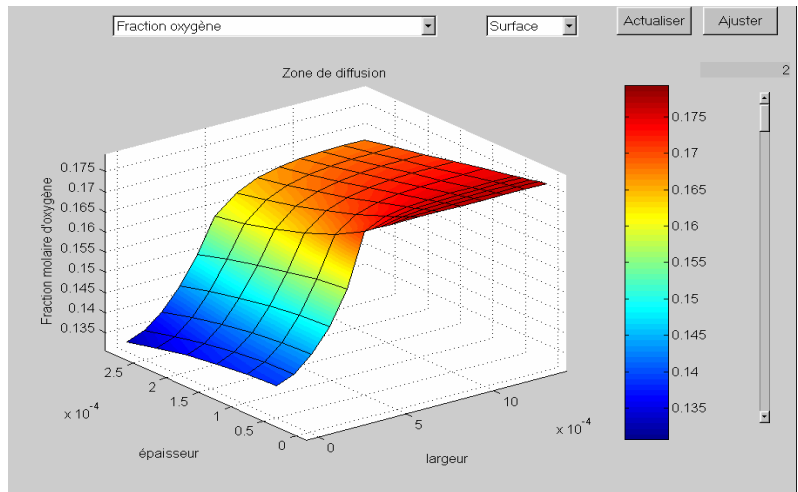
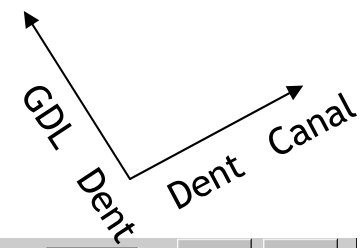
h_canal     = 100;             % Coefficient d'échange thermique GDL/canal (W/m2/K)

R_m         = 10e-6;          % Résistance de la membrane (ohm.m2)
```





Cas monophasique

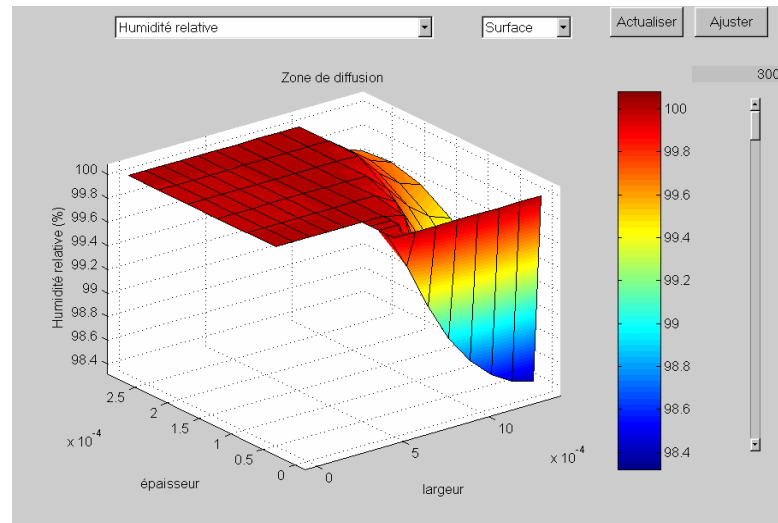
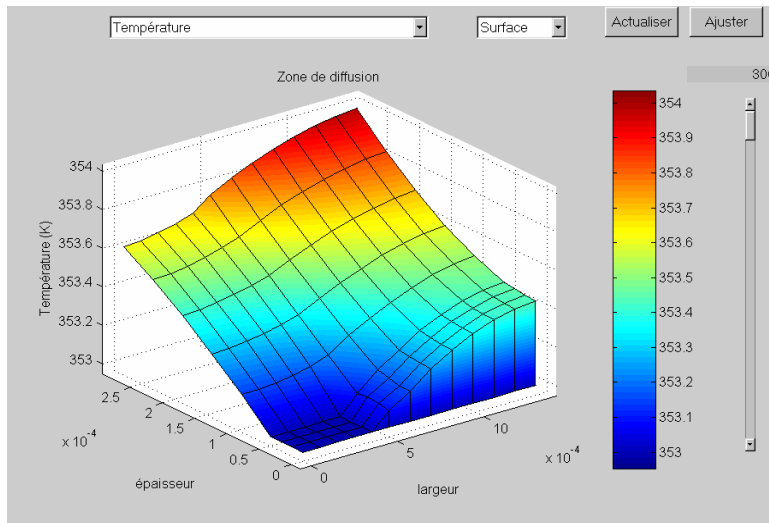
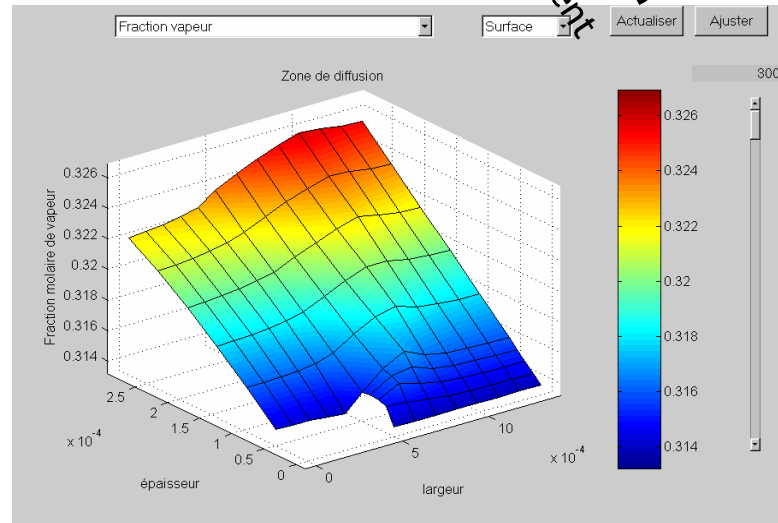
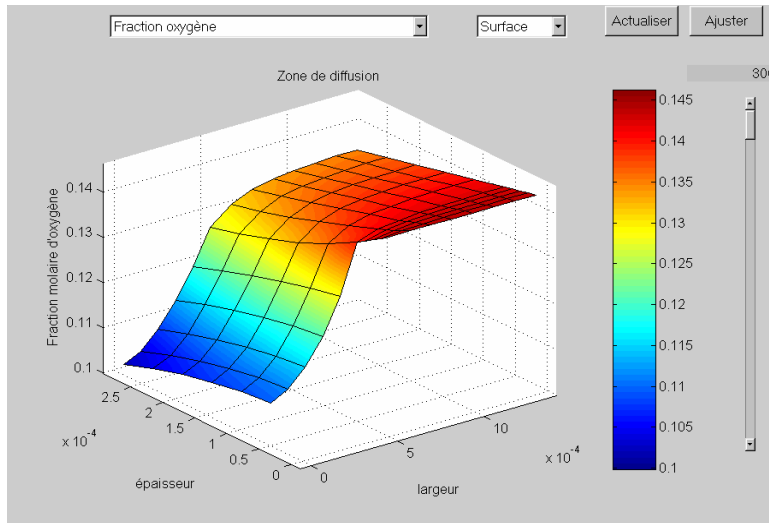
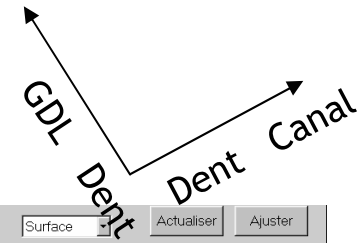




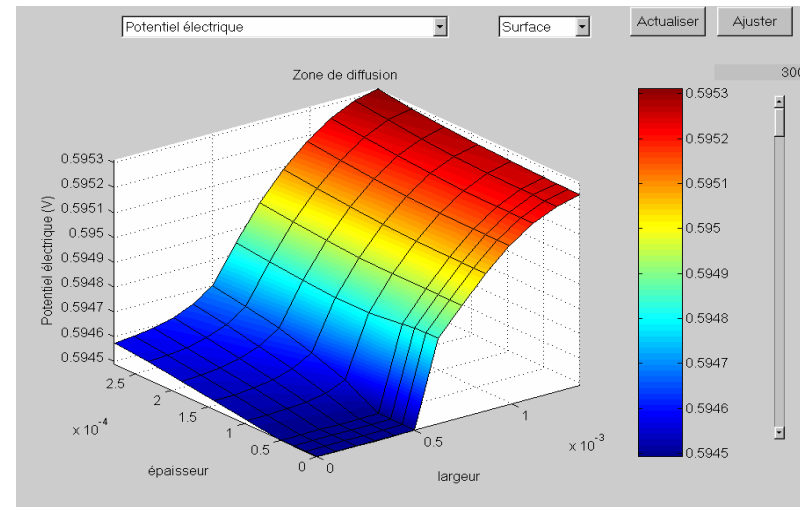
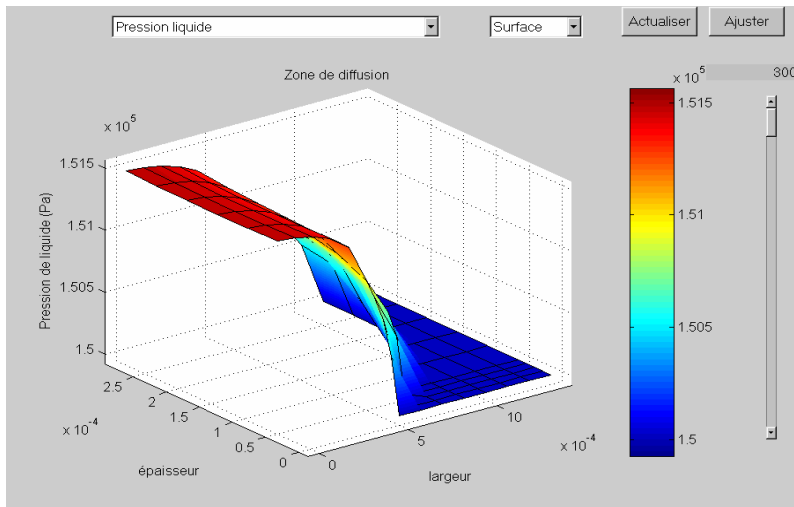
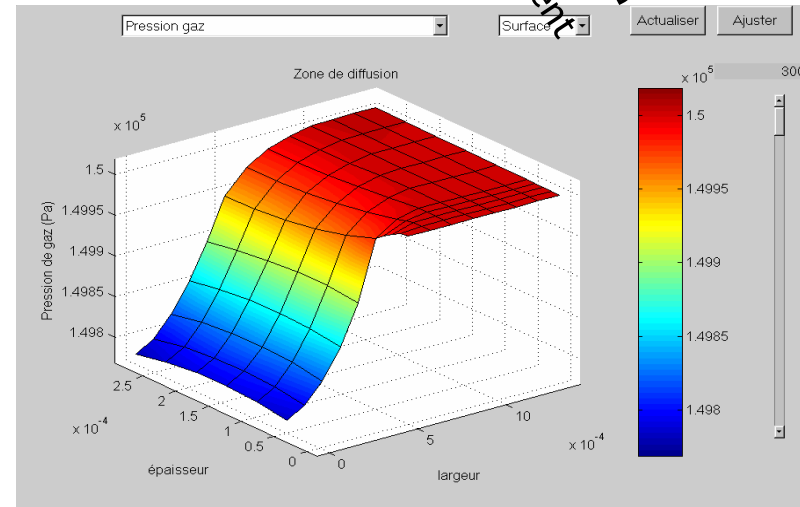
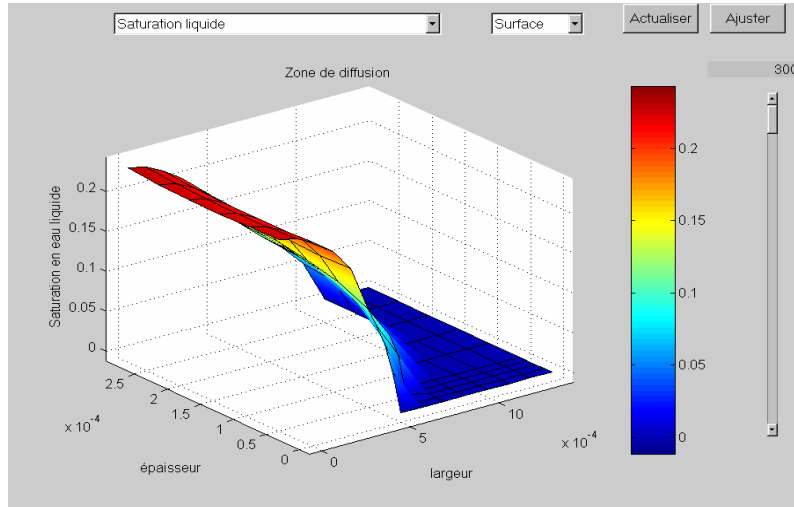
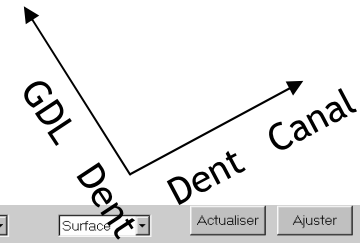
Cas diphasique

- Conditions des simulations :
 - température : 80°C
 - pression : 1.5 bar
 - humidité relative : 100%
 - densité de courant : 0.8 A/cm²
- Autres paramètres identiques au cas monophasique

Cas diphasique



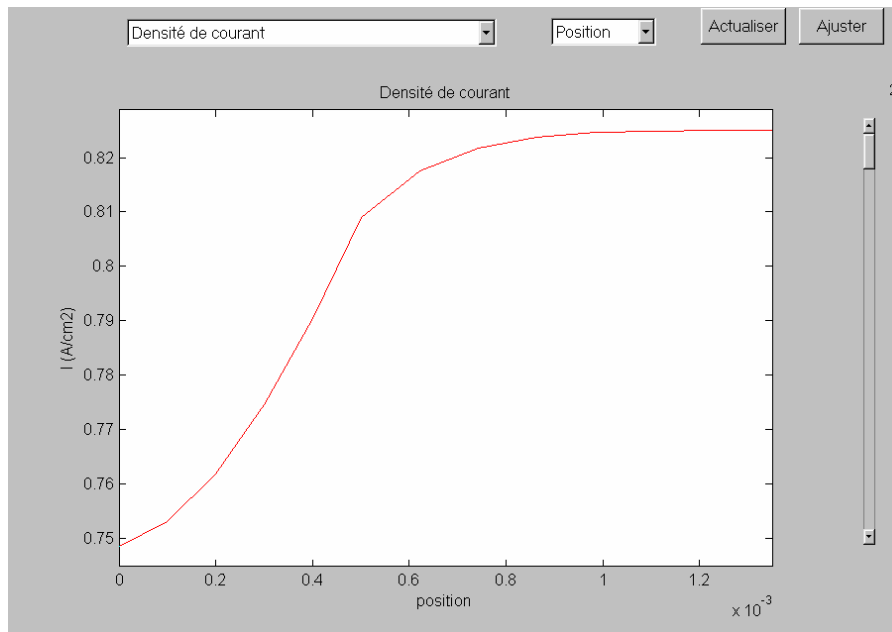
Cas diphasique



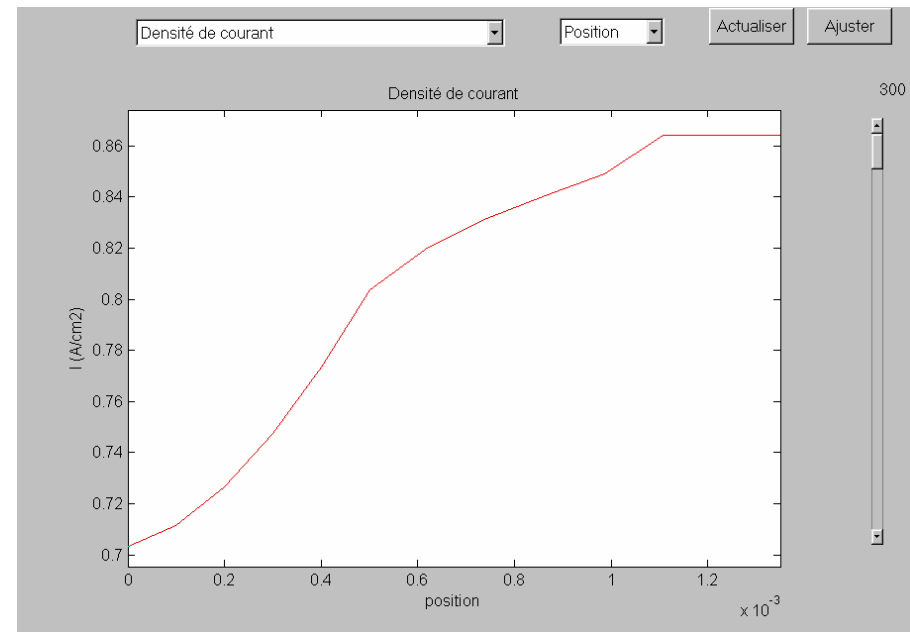
Densité de courant

Au niveau de la couche active

Cas monophasique (HR 50%)



Cas diphasique (HR 100%)



→ la présence d'eau liquide accentue la différence entre le canal et la dent



Conclusions

Les simulations réalisées montrent que :

- la partie de l'électrode sous le canal travaille mieux que la partie sous la dent, mais la contribution de la dent n'est pas négligeable
- les gradients de température sont de l'ordre du degré (entre 0.2 et 4 °C en fonction des hypothèses de fonctionnement et de conductivité de la GDL)
- la collecte du courant ne semble pas être un problème (perte de potentiel de l'ordre du mV)
- l'eau liquide s'accumule de façon prioritaire sous la dent et modifie la répartition de la densité de courant

→ outil d'aide à la compréhension et au dimensionnement.

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation



Conclusions

Mais attention aux conditions simulées :

- les conditions aux limites correspondent à un fonctionnement en entrée de cellule (air non appauvri dans le canal)
- la membrane et l'anode sont supposées homogènes (pas d'assèchement local ni de variation de la conductivité, distribution optimale de l'hydrogène)
- toute la chaleur produite par la pile est dégagée à travers la GDL de la cathode
- les conditions aux frontières côté canal peuvent être discutées (présence d'une couche limite hydraulique, continuité à l'interface...)

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation



Conclusions

et aux limites du modèle :

- la loi de réponse électrochimique de la zone active n'a pas été validée pour des pressions partielles O₂ très faibles (sous la dent)
- la prise en compte de l'effet de l'écrasement et le modèle parallèle pour le calcul des conductivités (notamment thermique) peuvent certainement être améliorés
- les lois de transport de l'eau liquide restent à valider (calcul de la pression capillaire, perméabilités relatives, légitimité d'un modèle homogène...)

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation



Perspectives

Beaucoup de choses restent à faire :

- travail théorique sur les limites évoquées ci-avant : diphasique, conductivités équivalentes, lois d'interfaces
- élargissement du problème traité en incluant notamment une description 2D de la CA et de la membrane dans le modèle
- implantation du modèle sous un code EF pour aller plus loin dans la description géométrique (écrasement non homogène, gradients de porosité)
- validation expérimentale : mesures locales de températures et de potentiel, essais de cellules avec des largeurs de canaux différentes

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation



Sommaire

La problématique dans les PEMFC

Transferts diphasiques dans les AMEs

Modèle 2D transitoire de couche de diffusion

Modèle 2D transitoire fluide de couche active

Conclusion et perspectives

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

Journées SFT: 04-05/04/06



Modélisation bidimensionnelle fluide de Couche Active

- Position du problème
- Tentative de visualisation de la production volumique d'eau
- Caractérisation de la CA
- Le modèle
- Quelques résultats de simulations
- Conclusions, perspectives

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

Journées SFT: 04-05/04/06

Position du problème : micropile à combustible

Le cœur de pile est formé de plusieurs couches:

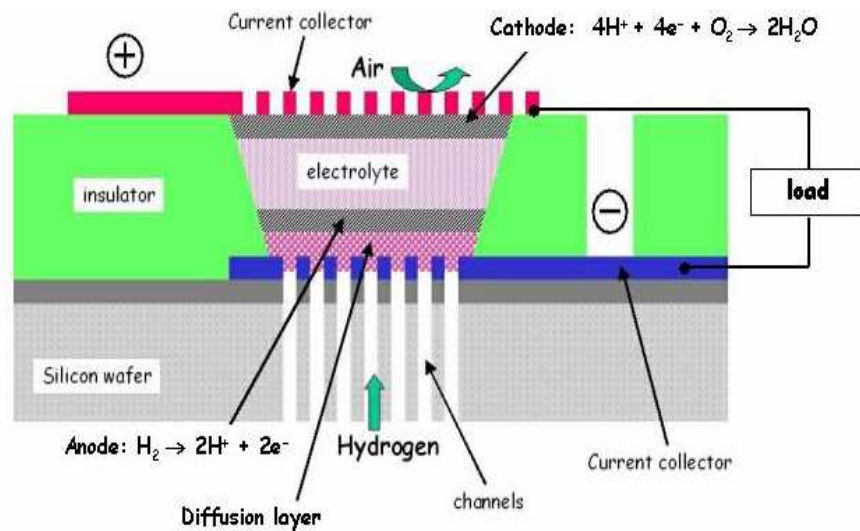
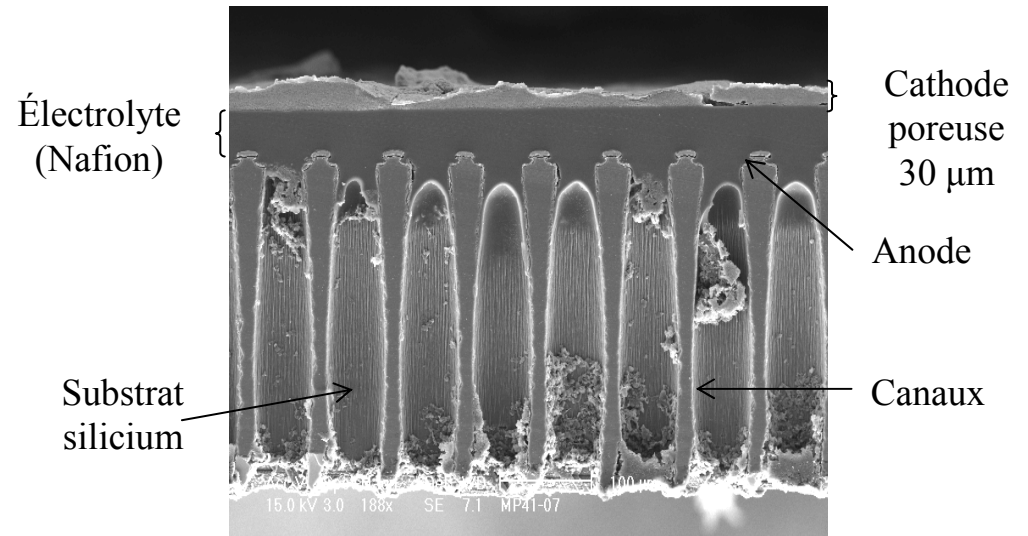


Schéma d'un cœur de micropile à combustible

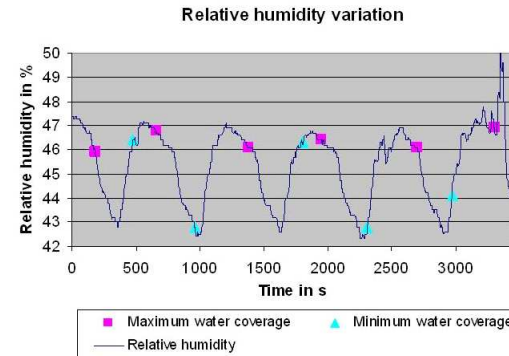


Vue au MEB d'une coupe longitudinale de micropile

Position du problème : la gestion de l'eau



Vue de dessus de la pile en fonctionnement



Influence de l'humidité relative sur la gestion de l'eau

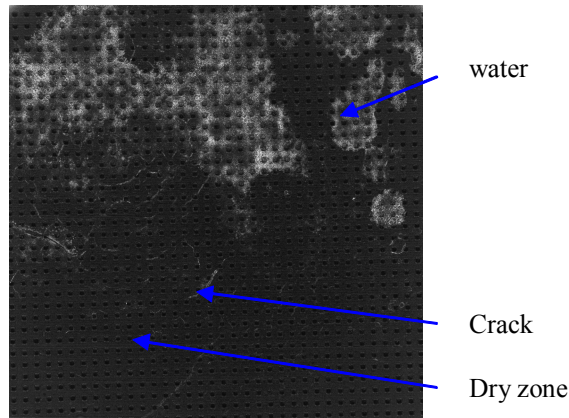
Forte influence de l'hygrométrie ambiante

Contrôler
l'assèchement/
noyage

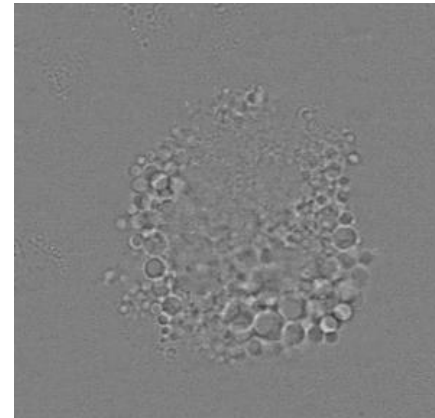
Estimer l'influence de :

- mouillabilité, porosité, perméabilité...
- en surface ou en volume

Tentative de visualisation de la production volumique d'eau



Somme des maxima d'absorption dans la cellule



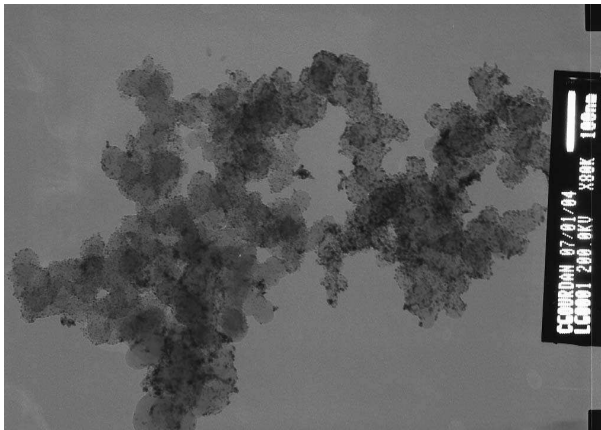
Radiographie X de la pile en fonctionnement (ESRF)

Essais à l'ESRF

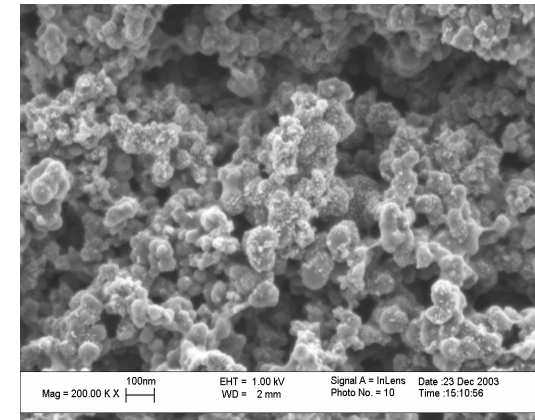
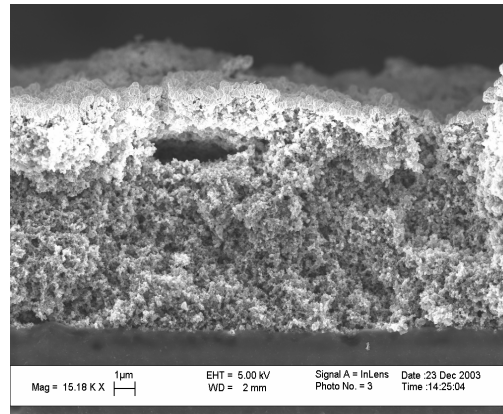
- Résolution 1.4 microns, faisceau plan
- Hétérogénéité de distribution d'eau
- Mouvement cyclique des fissures
- Gouttes superposées => détection de la présence d'eau dans le volume avant qu'elles n'atteignent la surface?

Caractérisation

- Microscopie électronique à transmission sur la poudre de carbone platiné



- Microscopie électronique à balayage sur la cathode

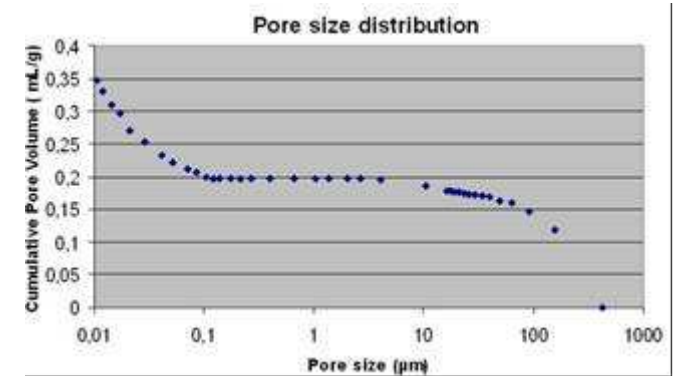


- Repérage des défauts et détermination de l'épaisseur et de la taille des différents constituants et des pores

Caractérisation

- Morphologie

- Différentes techniques utilisées :
MEB, MET, porosimètre Hg
- Taille des pores comprise entre 10 et 100 nm
- Épaisseur de la cathode entre 10 et 50 μm



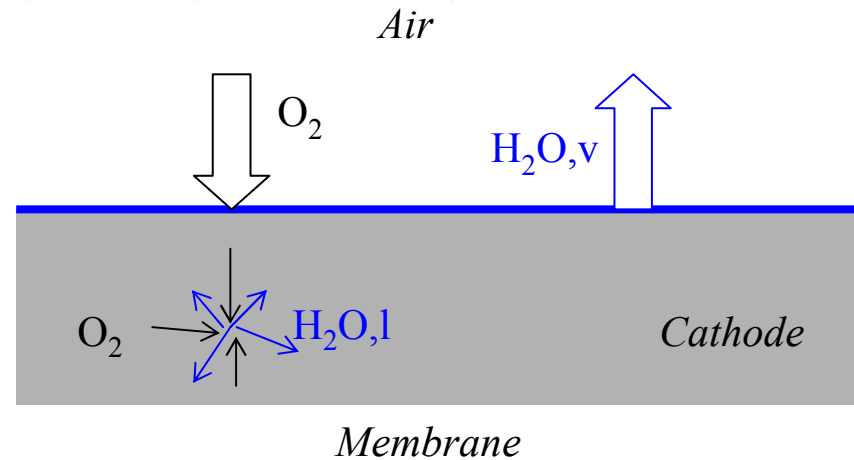
- Perméabilité

- Sans la couche d'or : $k \sim 10^{-14} \text{ m}^2$
- Avec la couche d'or : $k \sim 4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$

- Mouillabilité/angles de contact

- Essais non concluants : difficulté sur un poreux

Les principales hypothèses du modèle



- Pas d'électrochimie : sources et puits de masse uniformes
- Ecoulement transitoire, anisotherme et bidimensionnel
- Air formé d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau
- Convection pour l'eau liquide et la phase gazeuse
- Diffusion pour l'oxygène, la vapeur d'eau et l'azote
- Film équivalent pour les gouttes en surface



Le modèle traité sous Comsol

Bilan liquide

$$\varepsilon \rho_{H_2O,l} \frac{\partial s}{\partial t} - \nabla \left(\frac{kk_{H_2O}(s) \rho_{H_2O,l}}{\mu_{H_2O}} \vec{\nabla} P_{H_2O} \right) + \dot{m}_{\text{évaporation}} = \dot{m}_{H_2O}$$

Bilan gaz

$$\varepsilon(1-s) \frac{\partial \rho_g}{\partial t} - \varepsilon \rho_g \frac{\partial s}{\partial t} - \nabla \left(\frac{kk_g(s) \rho_g}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g \right) - \dot{m}_{\text{évaporation}} = -\dot{m}_{O_2}$$

Bilan Oxygène

$$\varepsilon(1-s) \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial t} - \varepsilon \rho_{O_2} \frac{\partial s}{\partial t} - \nabla \left(\rho_{O_2} \frac{kk_g(s)}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g + D_{O_2/air} \vec{\nabla} \rho_{O_2} - D_{O_2/air} \frac{\rho_{O_2}}{\rho_g} \vec{\nabla} \rho_g \right) = -\dot{m}_{O_2}$$

Bilan vapeur d'eau

$$\varepsilon(1-s) \frac{\partial \rho_{H_2O,v}}{\partial t} - \varepsilon \rho_{H_2O,v} \frac{\partial s}{\partial t} - \nabla \left(\rho_{H_2O,v} \frac{kk_g(s)}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g + D_{H_2O,v/air} \vec{\nabla} \rho_{H_2O,v} - D_{H_2O,v/air} \frac{\rho_{H_2O,v}}{\rho_g} \vec{\nabla} \rho_g \right) - \dot{m}_{\text{évaporation}} = 0$$

Bilan d'énergie

$$(\rho C_p)^* \frac{\partial T}{\partial t} - (Cp_{H_2O,l} \frac{kk_{H_2O}(s) \rho_{H_2O,l}}{\mu_{H_2O}} \vec{\nabla} P_{H_2O} + Cp_g \frac{kk_g(s) \rho_g}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g) \cdot \vec{\nabla} T - \nabla (\lambda^* \vec{\nabla} T) + \dot{m}_{\text{évaporation}} \Delta l$$

+ les relations de fermeture

liten

Direction de la Recherche Technologique

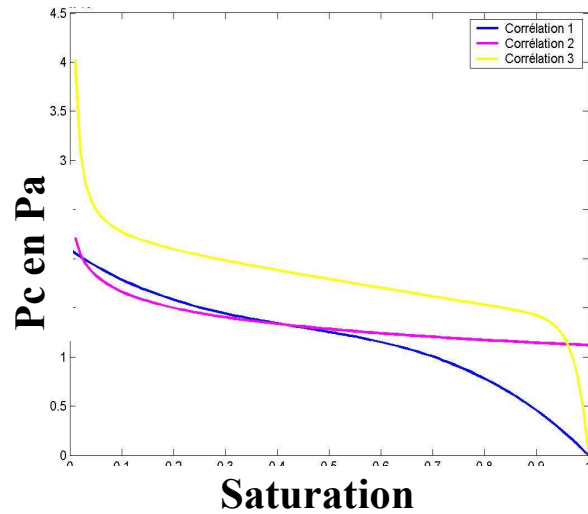
Department des Technologies de l'Hydrogène

Journées SFT: 04-05/04/06

Laboratoire Essais et Validation

Influence des lois diphasiques

Corrélations

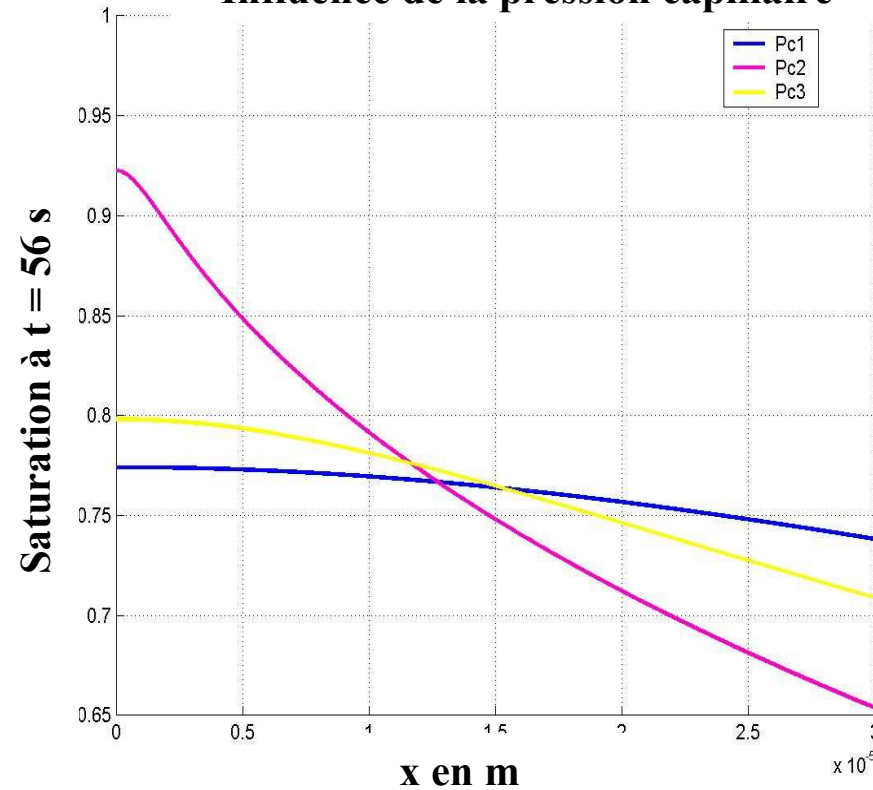


$$Pc_1 = \frac{\sigma}{\sqrt{\frac{k}{\epsilon}}} [1,417(1-s) - 2,120(1-s)^2 + 1,263(1-s)^3]$$

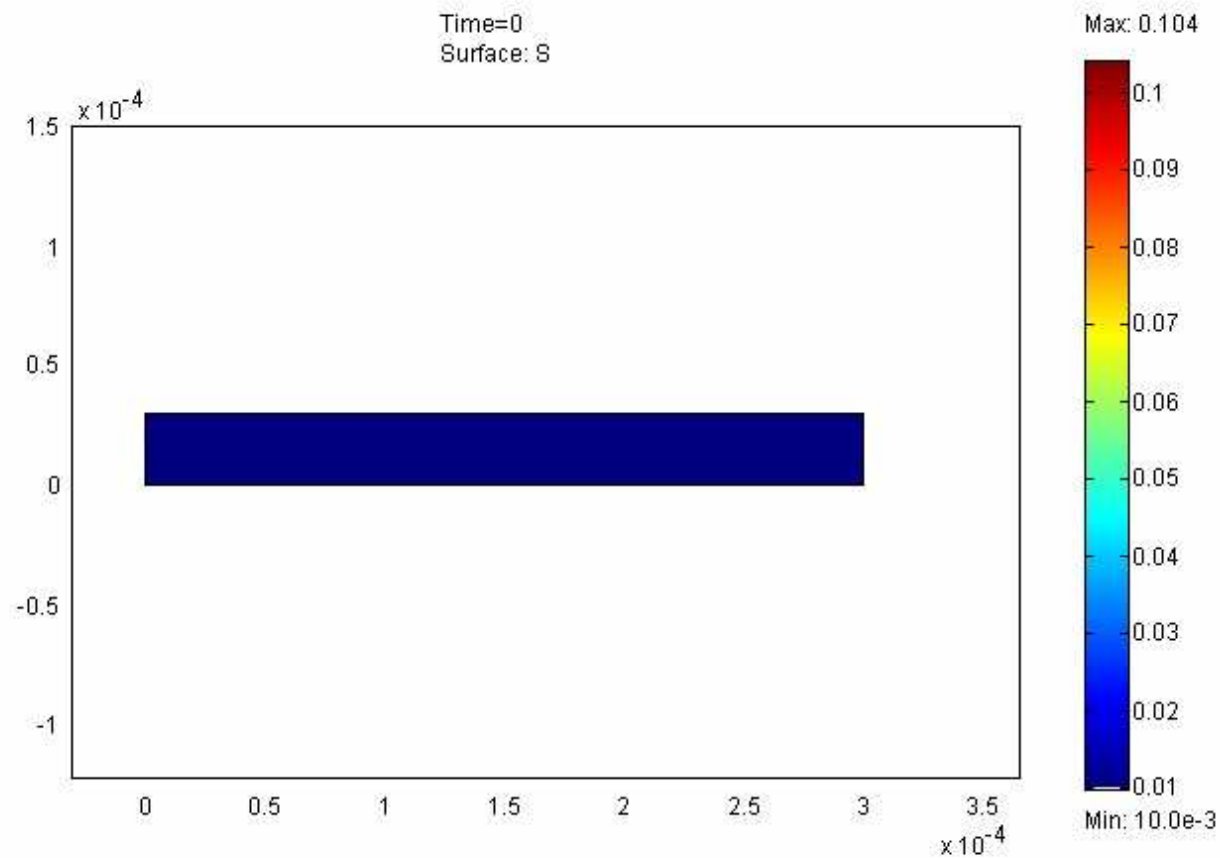
$$Pc_2 = \frac{\sigma}{\sqrt{\frac{k}{\epsilon}}} [0,30 - 0,0633 \ln s]$$

$$Pc_3 = \frac{\sigma}{\sqrt{\frac{k}{\epsilon}}} \left[0,36(1 - e^{-40(1-s)}) + 0,221(1-s) + \frac{0,005}{s} \right]$$

Influence de la pression capillaire



Résultat de simulation





Conclusions

- La répartition de l'eau en surface n'est pas homogène
- La visualisation de la production d'eau liquide est très délicate à faire dans le volume mais pourtant importante
- Les transferts fluidiques dépendent fortement des conditions ambiantes et des propriétés de la couche active
- Les propriétés sont mal connues
- L'approche VER semble plus appropriée que pour les GDL



Perspectives

Beaucoup de choses restent à faire :

- prendre en compte les gouttes en surface
- visualiser la production d'eau liquide volumique pour estimer les raisons de l'hétérogénéité vue en surface
- intégrer le transport électrique
- déterminer les propriétés de transport (thermique et électrique) de la couche active
- appliquer la démarche aux couches actives des piles « classiques »
- valider les modèles

liten

Direction de la Recherche Technologique

Department des Technologies de l'Hydrogène

Laboratoire Essais et Validation

Journées SFT: 04-05/04/06

Conclusions : ce qui a été fait

1. Caractérisation de la structure des GDL et CA
2. Début de caractérisation des propriétés de transport monophasique :
 - GDL : électrique, thermique, perméabilité
 - CA : perméabilité
3. Tentatives de visualisation de l'eau en fonctionnement sur une micropile
4. Mise en place de modèles 2D, transitoires, diphasiques en poreux
 - GDL : performances, répartition de densité de courant
 - CA : gestion de l'eau
5. Premiers enseignements issus de ces modèles
 - Performances
 - Couplage des phénomènes en jeu
 - Améliorations de composants



Perspectives

Possibilité d'intégrer de nombreux phénomènes mais :

1. Nécessité de mieux connaître les milieux considérés : localement (structure, répartition des constituants...) et globalement (géométrie, défauts, lois de transport...)
2. Nécessité de valider les modèles : visualisation de l'eau, mesures locales
3. Améliorer certains niveaux de description : GDL en particulier