

Variations de la tension d'une PEMFC en réponse à une perturbation thermique

Sophie DIDIERJEAN*, Olivier LOTTIN, Gaël MARANZANA, Thibaut COLINART, Alain CHENU

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, UMR 7563 Nancy-université CNRS - 2, avenue de la Forêt de haye - 54500 VANDOEUVRE

*(auteur correspondant : sophie.didierjean@ensem.inpl-nancy.fr)

Résumé - L'objectif est de prédire le comportement dynamique d'une pile à combustible à membrane. La température de la pile, supposée isotherme, dépend de la production interne d'énergie thermique et des échanges avec le circuit de refroidissement. A courant constant, on impose à l'instant initial une variation de la température de l'eau du circuit de refroidissement. La variation d'humidité relative des gaz avec la température entraîne une variation de la résistance protonique de la membrane. Les variations de tension obtenues théoriquement mettent en évidence les différentes échelles de temps caractéristiques du transport de matière et de chaleur.

Nomenclature

C_{pile}	capacité thermique de la pile, JK^{-1}	T	température, K
D_w	coefficient de diffusion, $m^2 s^{-1}$	U	tension, V
EW_{dry}	poids équivalent membrane, $kg mol^{-1}$	ΔH	variation d'enthalpie, $J mol^{-1}$
F	constante de Faraday, C	ΔS	variation d'entropie, JK^{-1}
H	conductance, WK^{-1}	<i>Symboles grecs</i>	
I	densité de courant, $A m^{-2}$	λ	teneur en eau de la membrane, -
l_m	épaisseur de la membrane, m	$\eta_{a,c}$	surtensions aux électrodes, V
Q	puissance thermique interne, W	ρ_{dry}	densité de la membrane sèche, $kg m^{-3}$
R	constante des gaz parfaits, $J mol^{-1} K^{-1}$	σ_{H^+}	conductivité protonique, $\Omega^{-1} m^{-1}$
R_m	résistance protonique, Ωm^2	τ	constante de temps, s
S_p	surface des électrodes, m^2		

1. Introduction

Les piles à combustible à membrane échangeuse d'ions fonctionnant à basse température sont les candidates pressenties pour l'alimentation des véhicules électriques. Dans ce contexte, l'analyse des performances énergétiques de la pile en régime transitoire est fondamentale. Au delà de l'application embarquée, la sollicitation transitoire de la pile permet de mettre en évidence les échelles de temps, et donc les paramètres, caractéristiques des phénomènes de transport de matière, de charges et de chaleur qui ont lieu dans les matériaux constituant le cœur de la pile et dont la valeur reste à préciser pour certains. Dans cette étude, on calcule la variation de tension de la pile en réponse à une perturbation thermique imposée par le système de refroidissement. La variation observée est liée d'une part à la thermodépendance de la tension à vide et des chutes de tension aux électrodes et d'autre part à l'hydratation de la membrane, laquelle dépend de l'humidité relative des gaz d'alimentation. Ce travail est une approche préliminaire mono-dimensionnelle mais représentative d'une modélisation qui doit dans la suite prendre en compte plus précisément la géométrie d'une cellule de pile à combustible.

2. Thermodépendance de la tension de la pile

Soit U la tension aux bornes de la pile qui délivre une densité de courant I . Elle est donnée par :

$$U = E^0 - \eta_a + \eta_c - R_m I. \quad (1)$$

E^0 est la tension réversible de la pile, η_a et η_c sont les surtensions respectivement à l'anode et à la cathode et R_m est la résistance ionique de la membrane. L'ensemble de ces quantités dépend de la température de la pile.

2.1. Variation avec la température de la tension réversible de la pile

La variation avec la température de la tension réversible aux bornes d'une pile à combustible H_2/O_2 fonctionnant dans les conditions standards est obtenue en considérant les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS de la réaction :



A température et pression constantes, le travail récupérable est égal à la variation d'enthalpie libre ΔG du système. Le travail électrique de la pile est donc tel que :

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{nF}, \quad (3)$$

où n est le nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction d'une mole d'hydrogène et F la constante de Faraday. La variation de E^0 avec la température, calculée à partir des variations de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction est bien représentée par une loi linéaire [1, 2] pour $273 \leq T \leq 400 K$:

$$E^0(T) = 1.23 + 910^{-4}(T - 298) \pm 210^{-3} \quad (4)$$

2.2. Conductivité ionique de la membrane

L'ensemble des propriétés de transport de charges, de matière et de chaleur sont thermodépendantes. Parmi différentes corrélations proposées dans la littérature pour la conductivité ionique de la membrane *Nafion*[®], celle donnée par Springer et al. [3] a été retenue pour cette étude :

$$\sigma_{H^+} = (0.514\lambda - 0.326) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]. \quad (5)$$

λ est le paramètre classiquement utilisé pour représenter la teneur en eau de la membrane. C'est le nombre de molécules d'eau contenues dans la membrane rapporté au nombre de sites ioniques (SO_3^- pour le *Nafion*[®]) participant au transport des protons. Pour une teneur en eau constante, la conductivité ionique augmente avec la température.

Dans une pile en fonctionnement, la teneur en eau dans l'épaisseur de la membrane (selon Oz) n'est généralement pas uniforme [4] ; La résistance ohmique R_m est alors donnée par :

$$R_m = \int_0^{l_m} \frac{dz}{\sigma_{H^+}(z)} \quad (6)$$

2.3. Chutes de tension aux électrodes

Les chutes de tension ont au moins deux origines : la cinétique des réactions électrochimiques et la diffusion des espèces vers les zones réactionnelles. Les réactions électrochimiques à l'équilibre sont bien décrites par le modèle de Nernst. Sous sa forme usuelle, l'équation qui traduit l'équilibre électrochimique des électrodes est l'équation de Butler-Volmer [5]. Formulée par Tafel dès 1905 et basée sur des observations expérimentales, la loi du même nom permet une évaluation simplifiée des surtensions aux électrodes. Cependant, pour calculer très précisément les chutes de tension, une description volumique [4] des électrodes poreuses est nécessaire.

2.3.1. Chute de tension à l'anode

L'anode est le lieu d'oxydation de l'hydrogène. C'est une réaction généralement assez rapide et peu limitante pour les performances électriques de la pile. Comme cela a été souligné par Boillot [6] la densité de courant d'échange ramenée à la surface de l'électrode est du même ordre de grandeur que la densité de courant faradique. Ainsi, la cinétique d'oxydation de l'hydrogène doit être modélisée par :

$$I = I_0^a \left[\frac{C_{H_2}(0)}{C_{H_2}(\infty)} \exp\left(\frac{\eta_a}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta_a}{b_a}\right) \right]. \quad (7)$$

La surtension η_a est positive. I_0^a est la densité de courant d'échange rapportée à la surface de l'électrode ; Elle est égale à $I_0^a = 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$. $b_a = \frac{RT}{2F}$ est la pente de Tafel. $C_{H_2}(\infty)$ et $C_{H_2}(0)$ sont les concentrations respectivement dans le canal d'alimentation (hydrogène supposé sec) et à l'électrode (hydrogène humide). Lorsque la température augmente, la surtension d'activation à l'anode augmente.

2.3.2. Chute de tension à la cathode

La réduction de l'oxygène sur le platine est une réaction beaucoup plus lente. La surtension cathodique η_c est donnée en fonction de la densité de courant faradique par la relation suivante :

$$\eta_c = b_c \ln\left(\frac{I}{I_0^c}\right), \quad (8)$$

avec $b_c = \frac{2RT}{2F}$, valeur couramment admise pour les densités de courant d'échange considérées. La variation avec la température de la densité de courant d'échange rapportée à la surface géométrique de l'électrode pour la réduction de l'oxygène peut être décrite par une loi de type Arrhénius [1] :

$$I_0^c = \gamma_c I_{0,ref}^c \exp\left[-16456\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353}\right)\right], \quad (9)$$

avec $I_{0,ref}^c = 4.4 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. La rugosité γ_c est le rapport entre la surface de platine disponible pour la réaction et la surface géométrique de l'électrode. Elle est évaluée à environ 100 pour des électrodes commerciales.

La chute de tension cathodique est beaucoup plus importante que la chute de tension anodique. Quand la température augmente, elle diminue en valeur absolue ce qui correspond à une amélioration des performances électriques de la pile.

2.4. Courbes de polarisation pour différentes températures de fonctionnement de la pile

Finalement, il est possible de tracer des courbes de polarisation pour différentes températures de fonctionnement de la pile. Comme cela a été couramment observé expérimentalement, la tension disponible aux bornes de la pile à combustible est légèrement plus grande lorsque la température de fonctionnement augmente. Cependant, une étude rigoureuse des phénomènes de transport de fluides (gaz dans les couches de diffusion et eau dans la membrane) montre que les performances de la pile sont en réalité limitées par un risque d'assèchement de la membrane à haute température et un risque de noyage des électrodes lorsqu'on fait fonctionner la pile à plus basse température.

3. Transitoire thermique de la pile et transitoire hydrique de la membrane

3.1. Transitoire thermique

Toute l'énergie chimique qui n'est pas convertie en énergie électrique est dissipée sous forme thermique dans la pile. Pour assurer un maintien en température d'une pile en fonctionnement, un circuit de refroidissement interne est généralement implanté. La température de la pile $T(t)$ supposée uniforme dans tout le volume et la température de l'eau du circuit de refroidissement $T_{eau}(t)$ sont telles que :

$$C_{pile} \frac{dT}{dt} = Q(t) - H[T(t) - T_{eau}(t)]. \quad (10)$$

La capacité thermique C_{pile} dépend des capacités thermiques des différents matériaux constituant le cœur de la pile. H est la conductance globale du circuit de refroidissement interne.

La puissance thermique instantanée $Q(t)$ est donnée par :

$$Q(t) = -[-T(t)\Delta S - \eta_a(t) + \eta_c(t) - R_m(t)I(t)]I(t)S_p. \quad (11)$$

Puisque les sources sont thermodépendantes (§2), l'équation de conservation de l'énergie thermique est résolue numériquement.

3.2. Transitoire membrane

Dans les modèles [3, 6], la membrane est assimilée à une solution électrolytique. Les auteurs proposent une approche phénoménologique faisant intervenir un coefficient de transport de l'eau par électro-osmose et un coefficient de diffusion, généralement évalués expérimentalement. La densité de flux d'eau totale dans la membrane est donc :

$$N_w = \xi \frac{I}{F} - D_w \nabla C_w. \quad (12)$$

Le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose ξ voit sa valeur varier sensiblement dans les différentes études que l'on trouve dans la littérature. Le cas où ξ varie linéairement avec λ est en général retenu [3, 7]. On pose donc : $\xi(\lambda) = \xi_0 \lambda$ avec $\xi_0 = 2.5/22$.

On considère dans cette étude que le transport de l'eau dans la membrane est mono dimensionnel. Soit z la variable d'espace dans le sens du transport des protons. L'équation de conservation de la quantité d'eau accumulée dans la membrane est :

$$\frac{\rho_{dry}}{EW_{dry}} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\xi_0 \frac{I(t)}{F} \frac{\partial \lambda}{\partial z} - D_w \frac{\rho_{dry}}{EW_{dry}} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial z^2}, \quad (13)$$

pour $0 \leq z \leq l_m$ ($l_m = 200 \mu\text{m}$). Les interfaces de la membrane en contact avec les électrodes ont une teneur en eau imposée par l'humidité relative des gaz et donnée par l'isotherme de sorption du matériau utilisé comme électrolyte [8] : en $z = 0$ (à l'anode), $\lambda(t, z = 0) = \lambda_a(t)$, en $z = l_m$ (à la cathode), $\lambda(t, z = l_m) = \lambda_c(t)$. A l'instant initial, la teneur en eau de la membrane $\lambda_0(z)$ est telle que :

$$\frac{\lambda_0(z) - \lambda_a^0}{\lambda_c^0 - \lambda_a^0} = \frac{1 - \exp(k_m z)}{1 - \exp(k_m l_m)}, \quad (14)$$

avec $k_m = \xi_0 \frac{I(t=0)}{F} \frac{EW_{dry}}{\rho_{dry}} \frac{1}{D_w}$. λ_a^0 et λ_c^0 sont les teneurs en eau initiales.

L'équation (13) est résolue par la méthode des volumes finis. Elle permet de suivre la variation spatiale et temporelle $\lambda(z, t)$ de la teneur en eau de la membrane en réponse à une variation temporelle de la densité de courant et/ou des teneurs en eau aux interfaces membrane-électrodes. De la teneur en eau, on peut déduire la valeur de la résistance ionique de la membrane conformément à la relation (6).

4. Cas d'un échelon de température de l'eau à courant constant

Le modèle proposé est appliqué au cas d'une pile à combustible soumise à une variation brutale de la température du fluide caloporteur ; la densité de courant est constante. A densité de courant constante, on fait l'hypothèse que la quantité d'eau contenue dans les gaz à l'anode et à la cathode reste inchangée. Cependant, la variation de la température de la pile entraîne une variation de la pression de vapeur saturante donc de l'humidité relative des gaz. En conséquence, λ_a et λ_c varient avec la température de la pile. Le résultat présenté correspond à une diminution de 10°C de la température de l'eau de refroidissement avec $I = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$. La température initiale de la pile est égale à 60°C ; $\lambda_a^0 = 3.5$ et $\lambda_c^0 = 4.2$.

La figure 1.a représente les variations temporelles de température et de tension ; la figure 1.b donne la variation de la résistance ionique de la membrane. La chute de tension qui accompagne la diminution de la température de la pile correspond à l'augmentation des surtensions conformément à ce qui a été vu précédemment. Pendant un intervalle de temps d'une dizaine de secondes, la résistance de la membrane augmente conformément à la thermodépendance de la conductivité ionique imposée par la loi d'Arrhénius. Puis après avoir atteint un maximum, elle diminue car lorsque la température de la pile diminue, l'humidité relative des gaz qui sont supposés être à l'équilibre thermique avec l'assemblage membrane-électrodes augmente. Ainsi, la teneur en eau de la membrane aux interfaces avec les électrodes (calculées avec une isotherme de sorption unique) augmente et la conductivité ionique augmente. Après que la température se soit stabilisée ($t \geq 100 \text{ s}$ environ), la résistance ionique de la membrane continue de diminuer de façon significative ce qui correspond à l'établissement du profil de teneur en eau dans la membrane. Le temps d'établissement de la teneur en eau dans la membrane dépend essentiellement de la valeur du coefficient de diffusion ($D_w = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) et de ξ_0 , et de la densité de courant par le terme de transport par électro-osmose. Il est plus long que le temps d'établissement du régime thermique caractérisé par la constante de temps $\tau = C_{pile}/H$. La variation de tension calculée est comparable à celle observée expérimentalement (figure 2).

5. Conclusion

Le modèle simple retenu pour cette étude fait donc intervenir deux phénomènes transitoires : le transitoire thermique pile dont la constante de temps τ intervient de façon explicite dans le modèle et le transitoire membrane dont la cinétique va dépendre des effets conjugués du transport électro-osmotique et du transport diffusif.

Références

- [1] H. Ju, H. Meng and C-Y Wang, A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 1303-1315.
- [2] T. Berning, D.M. Lu, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *Journal of power sources* 106 (2002) 284-294.
- [3] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), 2334 – 2342.
- [4] Ramousse J., Deseure J., Didierjean S., Lottin O. and Maillet D., Modelling of heat, mass and charge transfers in a PEMFC single cell, *Journal of Power Sources*, 145 (2005) 416-427.
- [5] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann (1996), 376p.
- [6] M. Boillot, validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM, Thèse de l'INPL, 2005.
- [7] T. Okada, G. Xie and S. Kjelstrup, Ion and water transport characteristics of nafion membrane as electrolyte, *Electrochem. Acta*, 43, (1998), 3741-3747.
- [8] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *J. Electrochem. Soc.* 141 (6), (1994), 1493-1498.

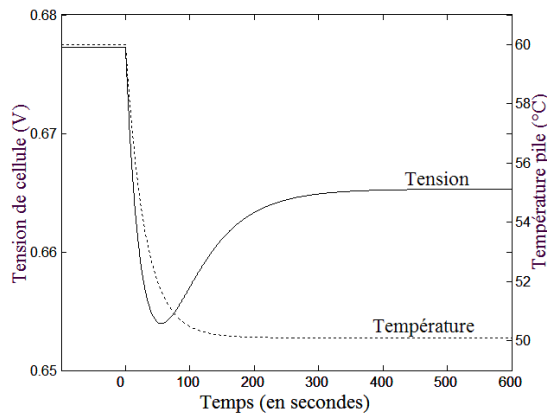


Figure 1.a. Variation de la tension et de la température.

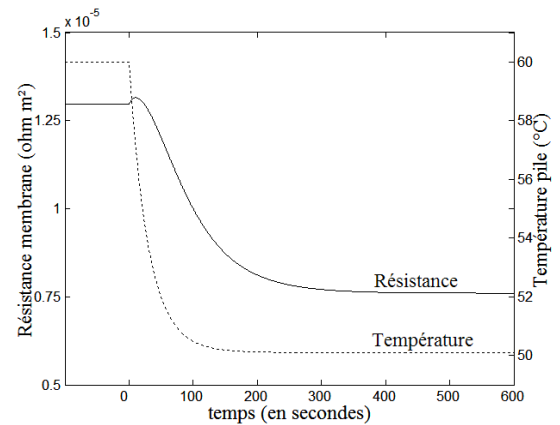


Figure 1.b. Variation de la résistance de la membrane et de la température.

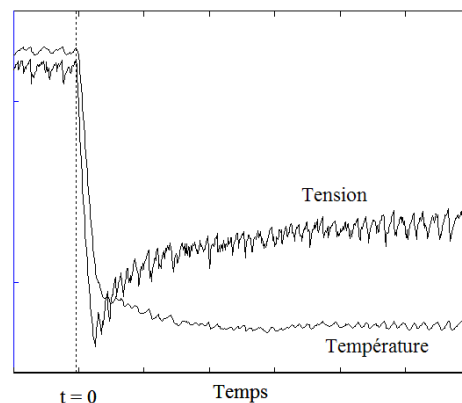


Figure 2. Résultats expérimentaux