

Modélisation pseudo-2D à du transfert d'eau dans une cellule de PEMFC. Comparaison co et contre-courant.

Sylvain CHUPIN¹, Sophie DIDIERJEAN^{1*}, Julien RAMOUSSE², Gaël MARANZANA¹, Kodjo ABGBOSSOU².

¹Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA)

2, avenue de la forêt de Haye – 54504 Vandoeuvre-lès-Nancy

²Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH)

3351, boulevard des Forges – G9A 5H7 Trois-Rivières (Québec)

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

Résumé – L'objectif de cette étude est de mettre en place un modèle simple permettant de représenter les transferts d'eau dans une cellule de pile à combustible PEMFC et de comparer les résultats obtenus pour des alimentations en gaz à co-courant ou à contre-courant. Le modèle pseudo-2D permet de décrire les échanges d'eau entre l'anode et la cathode tout le long des canaux d'alimentation en gaz. Cette modélisation prend en compte à la fois les transferts d'eau vapeur et liquide. Il est alors possible d'étudier l'influence des conditions d'alimentation en gaz sur la distribution de ces deux phases de l'eau dans la cellule.

Nomenclature

D	coefficient de diffusion, $m^2 \cdot s^{-1}$	T	température, K
e	épaisseur, m	<i>Symboles grecs</i>	
EW	poids équivalent membrane, $g \cdot mol^{-1}$	ε	porosité
F	constante de Faraday, $A \cdot s \cdot mol^{-1}$	ρ_{dry}	masse volumique, $kg \cdot m^{-3}$
HR	humidité relative	λ	teneur en eau de la membrane
I	courant, A	<i>Indices</i>	
K	perméabilité, m^2	AC	canal anodique
N	flux molaire, $mol \cdot s^{-1}$	AE	électrode anodique
S	saturation	CC	canal cathodique
SR	stoechiométrie des gaz	CE	électrode cathodique

1 Introduction

Les zones actives des piles à combustibles à membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont alimentées en gaz par des canaux creusés dans les plaques bipolaires. Ces canaux permettent également d'évacuer les gaz en excès ainsi que l'eau produite par la réaction électrochimique. Or, de l'eau dans la pile est nécessaire à une bonne humidification de la membrane. Pour tenter d'homogénéiser au mieux la répartition des gaz et de l'eau dans la pile et prévenir de possibles dysfonctionnements causés par un assèchement local de la membrane, la position, l'un par rapport à l'autre, des canaux de distribution de l'hydrogène et de l'air peut être assez complexe. Le modèle présenté ici permet de calculer les transferts d'eau entre l'anode et la cathode et de comparer les résultats obtenus pour une circulation à co et à contre-courant des gaz.

2 Transferts d'eau dans l'assemblage membrane-électrodes

Le cœur de pile est constitué de l'assemblage de deux couches de diffusion (GDL) placées de part et d'autre de l'assemblage membrane-électrodes. Les gaz, distribués par les canaux des plaques bipolaires, traversent les GDL et atteignent les électrodes lieux des demi-réactions électrochimiques. Placées de chaque côté de la membrane polymère échangeuse de proton, elles sont supposées infiniment minces et ne faisant pas obstacle au passage de l'eau. Les transferts de matière dans la pile font intervenir plusieurs composants (eau, air, hydrogène)

sous plusieurs phases (vapeur, liquide). Il s'agit ici de mettre en place un modèle réalisant un bon compromis entre la réalité physique des transferts et une méthode simple de calcul. Dans cette optique, dans une cellule de pile, seul le transfert de l'eau est étudié. Le transfert de l'air et de l'hydrogène n'est pas modélisé. Une comparaison préalable avec le modèle de diffusion multicomposants de Stefan-Maxwell a en effet montré que pour le transport de l'eau, les écarts entre les deux approches restaient faibles en dehors des cas extrêmes. La consommation des réactifs (oxygène et hydrogène) est cependant prise en compte dans le calcul des flux de matière dans les canaux d'alimentation. La température, la pression totale et la densité de courant sont supposées uniformes dans la pile.

2.1 Analogie électrique

Le modèle s'appuie sur l'utilisation d'une analogie électrique pour décrire le transport de l'eau dans chacun des éléments 1D. Les flux d'eau sont analogues aux courants en électricité et, les humidités relatives (ou saturations) sont utilisées comme des potentiels (Figure 1).

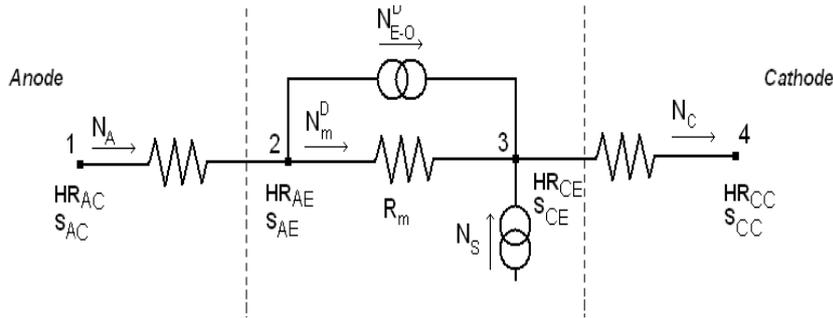


Figure 1: Transfert 1D, analogie électrique.

Ces potentiels sont définis aux quatre interfaces caractéristiques de la pile : canal anodique/GDL anodique, GDL anodique/membrane (anode), membrane/GDL cathodique (cathode) et GDL cathodique/canal cathodique. La production d'eau est symbolisée par un terme source ponctuel à l'électrode cathodique.

Il s'agit alors de calculer les flux d'eau qui traversent les deux couches de diffusion et la membrane en fonction des conditions d'hydratation des gaz dans les canaux. En l'absence d'eau liquide, les potentiels utilisés sont les humidités relatives (HR). Dans ce cas, le modèle de transfert de l'eau est linéaire et le schéma électrique de la Figure 1 est parfaitement justifié. Lorsque de l'eau liquide est présente dans les GDL, $HR=1$ et le potentiel est alors la saturation (S). Dans ce cas, le modèle de transfert n'est plus linéaire mais le schéma électrique de principe est conservé.

2.2 Transferts dans la membrane polymère

A l'intérieur de la membrane l'eau est liquide (adsorbée). La loi de Fick permet de calculer le flux d'eau en fonction de la concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être écrit en fonction des teneurs en eau λ_{AE} et λ_{AC} de chaque côté de la membrane :

$$N_m^D = D_m \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_{AE} - \lambda_{CE}}{e_m} \quad (1)$$

Il est compté positivement de l'anode vers la cathode. Les teneurs en eau λ_{AE} et λ_{AC} dépendent de l'état d'hydratation des gaz à l'interface membrane-GDL. Lorsqu'il n'y a pas d'eau liquide, elles sont données par les isothermes de sorption [1], [2]. Elles sont linéarisées de sorte que :

$$\lambda_{AE} - \lambda_{CE} = k(HR_{AE} - HR_{CE}) \quad (2)$$

Si la membrane est en contact avec de l'eau liquide, sa teneur en eau λ_{liq} atteint une valeur

bien plus grande que $\lambda_{vap-sat}$ correspondant à $HR=1$ à la même température : c'est le paradoxe de Schroeder [3]. Soit S la fraction volumique d'eau liquide à l'interface membrane-GDL. On suppose alors que lorsque la membrane est en contact avec un mélange de vapeur saturante en équilibre avec de l'eau liquide, la teneur en eau résultante est donnée par :

$$\lambda = (1-S)\lambda_{vap-sat} + S\lambda_{liq} . \quad (3)$$

S'il y a de l'eau liquide aux deux électrodes, avec $\lambda_{liq} - \lambda_{vap-sat} \approx k$, on peut écrire :

$$\lambda_{AE} - \lambda_{CE} = k(S_{AE} - S_{CE}) . \quad (4)$$

Dans tous les cas, le flux d'eau diffusif dans la membrane s'écrit :

$$N_m^D = \frac{X_{AE} - X_{CE}}{R_m} , \quad (5)$$

avec $R_m = \frac{e_m EW}{D_m \rho_{dry} k}$ la résistance au transfert de matière et $X = HR$ ou $X = S$ selon qu'il y a ou non de l'eau liquide.

Sous l'action du flux de protons, un flux d'eau est transporté à travers la membrane de l'anode vers la cathode par électro-osmose. Ce flux électro-osmotique, considéré constant pour une densité de courant I donnée, est tel que :

$$N_m^{EO} = \xi \frac{I}{F} . \quad (6)$$

ξ est le nombre de molécules d'eau transportées par proton, estimé constant et égal à 1 [4].

2.3 Transferts dans les GDL

Dans les GDL, trois modèles sont mis en place : un modèle de transport de l'eau en phase vapeur si l'humidité relative est partout inférieure à 1, un modèle d'écoulement d'eau liquide si l'humidité relative est partout égale à 1 et un modèle à deux zones si la GDL est partiellement saturée.

2.3.1 Transferts en phase vapeur

Dans le cas où l'eau est sous forme vapeur, son transport est supposé ne s'effectuer que par diffusion et il suit la loi de Fick. Cela revient à négliger le transport convectif de la vapeur d'eau par les gaz qui diffusent dans les GDL pour alimenter les électrodes. En considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait et en utilisant la définition de l'humidité relative pour une température T donnée, le flux d'eau vapeur dans la GDL s'écrit :

$$N_{GDLvap} = \frac{\Delta HR}{R_{GDL}} , \quad (7)$$

avec $R_{GDL} = \frac{e_{GDL} RT}{P_{SAT} D_{GDL}}$ et ΔHR la différence d'humidité relative entre les deux extrémités de la GDL. P_{SAT} est la pression de vapeur saturante à la température T considérée ; D_{GDL} est le coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau dans le diffuseur. Il est estimé à partir de la porosité ε de la GDL et du coefficient de diffusion de l'eau dans le gaz [5] tel que : $D_{GDL} = \varepsilon^{1.5} D_{eau \rightarrow gaz}$.

2.3.2 Écoulement d'eau liquide

Lorsque de l'eau liquide est présente de chaque côté du diffuseur poreux, le transport de

l'eau est supposé suivre la loi de Darcy. La pression totale des gaz étant constante, l'écoulement d'eau liquide dans les GDL dépend du gradient de pression capillaire. Le modèle de pression capillaire mis en place par Brooks et Corey [6] et le modèle de perméabilité de Burdine [7] ont été retenus pour cette étude. Le flux d'eau liquide s'écrit alors :

$$N_{GDL_{liq}} = \frac{A_B}{e_{GDL}} \Delta S^{\alpha_B}, \quad (8)$$

avec $A_B = \frac{\rho_w}{M_w} A \varepsilon \frac{K}{\mu_w} P_d \left(\frac{1}{1+3\lambda_B} \right)$ et $\alpha_B = \frac{1+3\lambda_B}{\lambda_B}$; P_d et λ_B sont donnés par Burdine.

ΔS^{α_B} représente l'écart de saturations portées à la puissance α_B aux extrémités de la GDL. Bien que n'étant pas linéaire, la représentation électrique du transport de l'eau liquide est maintenue pour plus de clarté.

2.3.3 GDL partiellement saturée

Dans le cas où une seule des deux extrémités de la couche de diffusion est saturée en humidité, celle-ci est coupée en deux zones : dans l'une, le transfert de l'eau se fait en phase vapeur, dans l'autre, il se fait en phase liquide. γ représente la fraction du diffuseur dans laquelle l'écoulement se fait sous forme liquide. A l'interface entre les deux zones, on a $HR=1$ et $S=0$. Que l'on ait de l'eau liquide à l'électrode ou dans le canal le problème peut être posé. Ainsi, dans le cas où par exemple, l'humidité relative de l'air dans le canal cathodique est inférieure à 1 et où de l'eau est présente sous forme liquide à l'électrode, le flux N_{GDL} et γ sont solutions de ce système de deux équations :

$$N_{GDL_{diph}} = \frac{A_B}{e_{GDL}} S_{CE}^{\alpha_B} \quad \text{et} \quad N_{GDL_{diph}} = \frac{1 - HR_{CC}}{R_{GDL}(1-\gamma)}. \quad (9)$$

L'eau liquide pouvant se former à l'un des 4 points caractéristiques, on peut dénombrer 12 cas différents de transfert 1D physiquement plausibles. En supposant connus les potentiels dans les canaux, la résolution d'un cas 1D revient toujours à la résolution d'un problème de n équations à n inconnues ($5 \leq n \leq 7$).

3 Modélisation pseudo 2D du transfert de l'eau dans la pile

La modélisation pseudo-2D consiste à discrétiser les canaux de distribution des gaz en N éléments. Perpendiculairement à chacun de ces éléments, le transfert d'eau se fait alors à travers les GDL et la membrane, entre le canal anodique et le canal cathodique suivant le modèle 1D. La deuxième dimension de ce modèle vient du bilan de matière qui est effectué dans les canaux de chaque éléments 1D. Le schéma de principe est présenté sur la Figure 2.

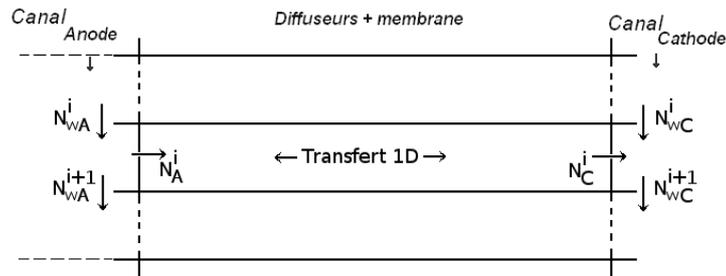


Figure 2: pseudo 2D, exemple pour une alimentation à co-courant.

On se place en régime permanent, il n'y a donc aucune accumulation d'eau dans la pile. D'un élément à l'autre le bilan de matière est tel que :

A l'anode :

$$N_{wA}^{i+1} = N_{wA}^i - N_A^i$$

$$N_{H2}^{i+1} = N_{H2}^i - \frac{1}{N} \frac{I}{2F}$$

A la cathode :

$$N_{wC}^{i+1} = N_{wC}^i + N_C^i$$

$$N_{Air}^{i+1} = N_{Air}^i - \frac{1}{N} \frac{1}{0,21} \frac{I}{4F}$$
(10)

Où N_{wA}^i et N_{wC}^i sont les flux d'eau dans les canaux. N_{H2}^i et N_{Air}^i sont les flux de gaz d'alimentation consommés d'un élément à l'autre. La connaissance des flux d'eau et de gaz dans les canaux permet d'y calculer les potentiels (HR ou S). Les modèles 1D sont alors appliqués pour calculer les flux et autres potentiels.

Plusieurs types d'écoulement des gaz peuvent être traités : co-courant (les canaux des plaques bipolaires sont parallèles et les deux gaz entrent par la même extrémité), contre-courant (les canaux des plaques bipolaires sont parallèles mais l'entrée d'un gaz correspond à la sortie d'un autre), courants croisés avec même entrée (les canaux des plaques bipolaires sont perpendiculaires et les deux gaz entrent par la même extrémité) ou entrée opposée (l'entrée d'un gaz correspond à la sortie d'un autre). Les écoulements co-courant et contre-courant sont modélisés ici. L'influence de ces configurations de canaux d'alimentation sur la répartition de l'eau dans la pile peut être étudiée.

4 Comparaison des résultats à co et contre-courant

La pile alimentée avec de l'hydrogène sec et de l'air humidifié à 70% produit une densité de courant égale à 0.5 A cm^{-2} . On représente sur la Figure 3 des résultats obtenus à co-courant. Dans cette configuration, la variation de l'humidité relative des gaz (Figure 3(a)) est telle que, pour les paramètres retenus pour cette étude, 35,4% de la pile ne contient que de l'eau en phase vapeur. En suivant l'écoulement des gaz de l'entrée vers la sortie, de l'eau liquide apparaît successivement à l'électrode cathodique puis à l'électrode anodique ensuite dans le canal anodique et finalement dans le canal cathodique. A la sortie de la pile, la saturation à l'électrode anodique atteint presque 8% (Figure 3(b)).

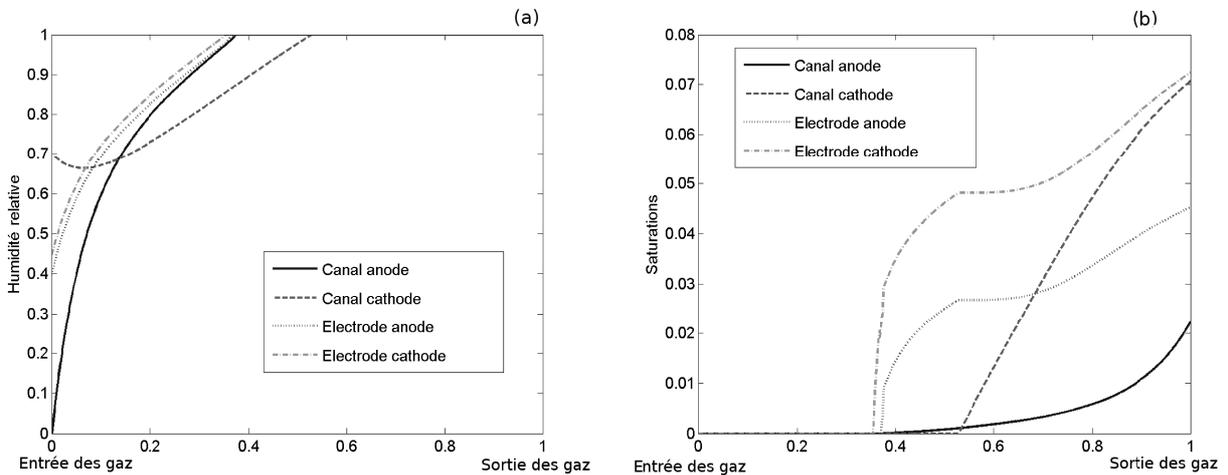


Figure 3: Évolution des humidités relatives et des saturations le long de l'écoulement à co-courant.
 $T = 70^\circ\text{C}$, $P = 1.6 \text{ bar}$, $SR_{H2} = 1.2$, $SR_{Air} = 2$, $I = 0.5 \text{ A cm}^{-2}$.

La fraction d'eau sortant du canal anodique par rapport au total de l'eau qui sort de la pile est égale à 19,2%. L'eau sort majoritairement du canal cathodique.

La distribution de l'eau le long des canaux est complètement différente quand les gaz circulent à contre-courant (Figure 4). Les gaz plus secs entrant font alors face aux gaz sortant plus humides. La variation de l'humidité relative dans la configuration à contre-courant (Figure 4(a)) montre que pour les mêmes paramètres de simulation qu'à co-courant, de l'eau liquide est présente dans 98% de la pile en au moins un des quatre points caractéristiques. Les humidités relatives étant partout plus élevées la configuration à contre-courant homogénéise donc mieux la distribution de l'eau dans la pile.

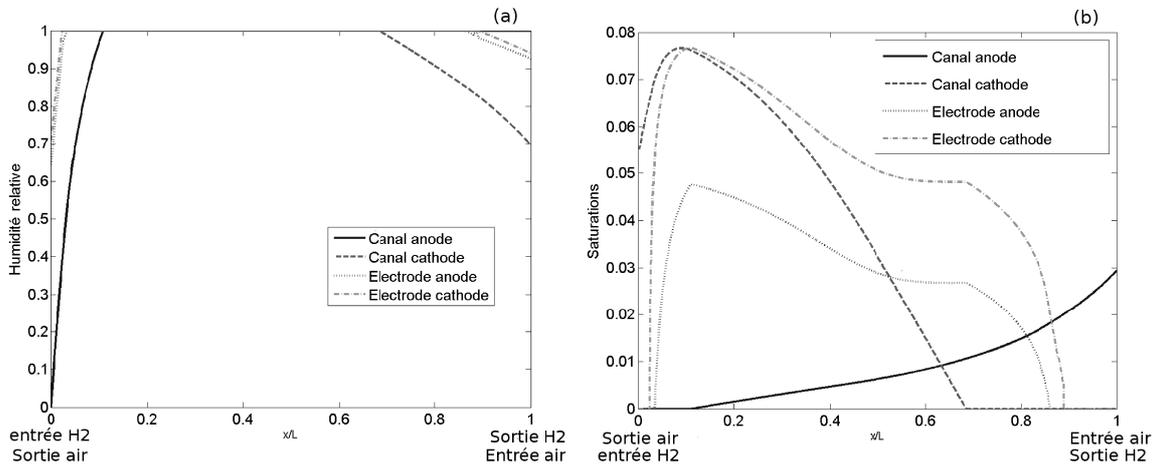


Figure 4: Évolution des humidités relatives et des saturations le long de l'écoulement à contre-courant.

$$T = 70^{\circ}\text{C}, P = 1.6 \text{ bar}, SR_{H_2} = 1.2, SR_{Air} = 2, I = 0.5 \text{ A cm}^{-2}.$$

En suivant séparément les deux canaux d'alimentation en gaz, on note que l'hydrogène à l'anode est humidifié très rapidement puis, faisant face à l'air entrant plus sec, il s'assèche et sort finalement sans eau liquide. L'air quand à lui est humidifié plus lentement et bien qu'il s'assèche aussi à la fin de son parcours, de l'eau liquide est présente en sortie de pile (Figure 4(b)). La saturation à l'électrode cathodique atteint au maximum 8%.

La fraction d'eau sortant du canal anodique par rapport au total de l'eau qui sort de la pile est égale à 24,4%. Comme à co-courant, l'eau sort principalement à la cathode. Cette dissymétrie est atténuée à contre-courant et l'eau est mieux répartie dans la pile.

5 Conclusion

Un modèle a été développé permettant de rendre compte de l'évolution de la répartition de l'eau liquide et vapeur le long des canaux d'alimentation d'une pile PEMFC. Le modèle permet entre autre, de comparer deux configurations d'alimentation en gaz : co-courant et contre-courant. La modélisation à contre-courant des gaz d'alimentation permet de mieux homogénéiser la répartition de l'eau dans la pile que le modèle d'écoulement à co-courant. Les géométries réelles des piles ayant pour but principal cette homogénéisation, ce modèle permet donc de rendre compte d'une manière approchée de la réalité la distribution de l'eau dans une PEMFC. D'autres types de configurations (courant croisés) sont actuellement à l'étude, ainsi que l'implémentation d'un modèle permettant de calculer l'évolution de la densité de courant le long des circuits d'écoulement des gaz dans la pile à combustible.

Références

- [1] : Hunatsu, Mizuhata and Takenaka, *Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor*, J. Electrochem. Soc, 141(6) (1994), 1493-1498.
- [2] : Springer, Zawodzinski and Gottesfeld, *polymer electrolyte fuel cell model*, J. Electrochem. Soc., 1388 (1991), 2334-2342.
- [3] : P. Schroeder, *Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine*, Z. Phys. Chem., 45 (1903), 57.
- [4] : T.A.Zawodzinski, J.Davey, J.Valero and Gottesfeld, *The water content dependance of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes*, Electrochemical Acta, 403 (1995), 297-302.
- [5] : A.Souto, *Diffusion-dispersion en milieux poreux : étude numérique du tenseur de dispersion pour quelques arrangements périodiques bidimensionnels ordonnés et désordonnés*, (1993) , PhD thesis, LEMTA - INPL..
- [6] : R.J Brooks and A.T. Corey, *Hydraulic properties of porous media*, Hydrol. Pap., 3 (1964), .
- [7] : N.T. Burdine, *Relative permeability calculations from pore size distribution data*, Trans.of the Am. Inst. of Min. and Metal. eng., 198 (1953), 71-78.