

# Mesure de la température des électrodes, des flux de chaleur et d'eau dans une pile à combustible à membrane : Conclusions sur les mécanismes de transfert

Anthony THOMAS<sup>1\*</sup>, Gaël MARANZANA<sup>1</sup>, Sophie DIDIERJEAN<sup>1</sup>, Jérôme DILLET<sup>1</sup>, Olivier LOTTIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée  
2 Avenue de la Forêt de Haye, TSA 60604, 54518 - Vandœuvre-lès-Nancy  
\* (auteur correspondant : anthony.thomas@univ-lorraine.fr)

**Résumé** – Au cours de ce travail, des mesures expérimentales de la température des électrodes, de flux de chaleur et d'eau ont été réalisées au sein d'un assemblage de pile à combustible à membrane (PEMFC). Une métrologie adaptée utilisant des fils de platine placés aux électrodes et des capteurs de flux positionnés sur les plaques d'alimentation permet une analyse du transfert thermique en cœur de pile. Les résultats montrent que la chaleur est transférée par conduction dans les couches poreuses et que l'eau produite par la réaction électrochimique condense au niveau des plaques d'alimentation. L'élévation importante de la température des électrodes de 7°C pour une densité de courant de 1.5 A cm<sup>-2</sup> permet un transport de l'eau sous forme vapeur à travers les couches poreuses, des zones les plus chaudes (électrode) vers les plus froides (plaque d'alimentation), sous l'effet du gradient de pression de vapeur saturante.

## 1. Introduction

Utilisant comme combustible de l'hydrogène, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent de fournir de l'énergie électrique dans une large gamme de puissance. Malgré de récentes avancées technologiques, leur commercialisation à grande échelle est toujours tempérée par des problèmes de coûts et de durabilité laquelle est, en partie, liée à la gestion de l'eau au sein de la pile (corrosion des électrodes, dissolution du platine, obstruction des pores). L'étude du transport de l'eau et de l'influence du champ de température dans une pile à combustible est donc fondamentale.

En 2002, Djilali et Lu [1] montrent par le calcul qu'il pourrait exister une différence de température de l'ordre de 1 à 5°C, entre la plaque bipolaire et l'électrode, dépendant de la densité de courant et des propriétés thermo-physiques des matériaux. Weber et Newman [2] ainsi que Wang et Wang [3] considèrent qu'un phénomène de condo-évaporation (heat pipe effect) à travers la couche poreuse (GDL) pourrait avoir un effet significatif à fortes densités de courant. Erkeling [4] démontre d'ailleurs qu'à 1 A cm<sup>-2</sup>, le taux d'évaporation à l'électrode est suffisant pour évacuer toute l'eau produite en phase vapeur. Les travaux de Kim et Mench [5, 6], Fu et al. [7] ou encore Hatzell et al. [8] mettent en évidence un déplacement privilégié de l'eau vers le côté le plus froid de la pile. Ainsi, il est important d'obtenir des mesures précises de température dans toutes les parties qui composent une pile.

En 2004, Vie and Kjelstrup [9] sont les premiers à mesurer une température locale proche des électrodes en utilisant des thermocouples. Zhang et al. [10, 11] placent plusieurs thermocouples de diamètre 100 µm à l'interface GDL/électrode pour mesurer la variation de température entre l'entrée et la sortie de l'écoulement d'air à la cathode. Pour différents débits, ils observent une corrélation entre la température et la densité de courant. Une

différence de 5°C est mesurée entre l'électrode et la plaque bipolaire pour une densité de courant de 1 A cm<sup>-2</sup>. La relation entre la mesure locale de température, la densité de courant et la présence d'eau liquide a aussi été observée par Maranzana et al. [12], grâce à une pile segmentée et transparente. Dans cette expérience, la mesure de température se fait à l'aide de thermocouples insérés le long des canaux alimentés en air.

L'objectif de cet article est de présenter les conclusions sur les mécanismes de transfert d'eau et de chaleur dans une PEMFC. Pour cela, la discussion s'appuie sur les mesures de la température des électrodes et des flux de chaleur au sein d'une PEMFC présentées dans un précédent article [13, 14].

## 2. Dispositif expérimental

La pile étudiée est constituée d'un assemblage membrane électrodes (AME) de 25 cm<sup>2</sup> formé d'une membrane perfluoro-sulfonée d'épaisseur 30 µm et deux électrodes de 10 µm d'épaisseur ayant un chargement en platine de 0.2 mg cm<sup>-2</sup> à l'anode et 0.6 mg cm<sup>-2</sup> à la cathode. Les gaz (hydrogène à l'anode et air à la cathode) s'écoulent dans des plaques bipolaires dans lesquelles 28 canaux parallèles de 50 mm de long, de 1 mm de large et de 0.4 mm de profondeur sont gravés. Afin d'assurer la diffusion des gaz sur toute la surface des électrodes, des couches poreuses carbonées sont placées entre les plaques et les couches actives. Elles sont constituées d'un milieu poreux partiellement hydrophobe (5% de PTFE) appelé GDL (Gas Diffusion Layer) d'épaisseur 375 µm et d'un milieu microporeux (MPL) fortement hydrophobe (30% de PTFE) de 45 µm d'épaisseur.

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 1. En entrée de pile, l'hydrogène et l'air sont préchauffés et humidifiés à l'aide de bulleurs dont les températures sont contrôlées à l'aide de thermocouples de type K.

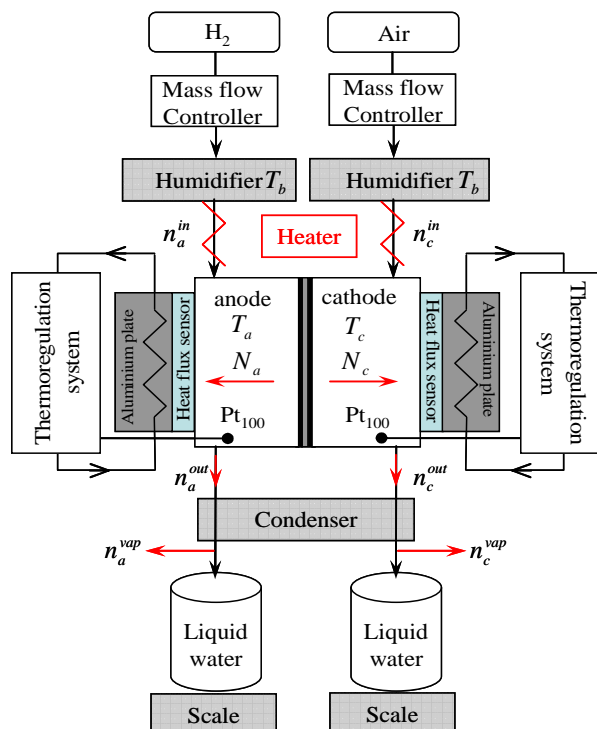


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental

En sortie de pile, les gaz passent à travers un condenseur maintenu à 8°C. L'eau condensée est pesée à l'aide de balances précises à  $\pm 0.01$  g près. Les bilans d'eau entre l'entrée et la sortie de la pile permettent de calculer les densités de flux d'eau traversant les couches poreuses  $N_a$  côté l'anode et  $N_c$  côté cathode :

$$N_a = \frac{n_a^{out} - n_a^{in}}{S} \text{ et } N_c = \frac{n_c^{out} - n_c^{in}}{S}, \quad (1)$$

avec  $S$  l'aire de la surface active. Les débits entrant  $n_a^{in}$  et  $n_c^{in}$ , sont calculés en supposant que les gaz sont saturés en humidité. Les débits sortant  $n_a^{out}$  et  $n_c^{out}$ , sont déduits de la quantité d'eau condensée et pesée, et des débits d'eau non condensée  $n_a^{vap}$  et  $n_c^{vap}$  sortant de la pile avec les gaz en excès saturés à la température du condenseur (figure 1).

La mesure des flux de chaleur traversant la pile est réalisée à l'aide de deux fluxmètres (capteurs de flux à gradient tangentiel développés par Captec® de 36 cm<sup>2</sup>) placés entre les plaques en aluminium thermorégulées et les plaques bipolaires (figure 1). Pour obtenir les flux de chaleur traversant les couches poreuses, une correction est faite sur les mesures brutes qui prend en compte la chaleur échangée avec l'extérieur (isolation imparfaite) et les flux traversant les éléments nécessaires au montage de la pile, hors surface, active lorsque les plaques bipolaires ont une température différente [13, 14].

Pour la mesure de la température aux électrodes, 8 fils de platines de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre isolés par une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  en Kapton sont insérés aux interfaces électrode/MPL, 4 par électrode [13, 14]. Ils donnent la température moyenne de l'AME dans le sens perpendiculaire à l'écoulement. Ils sont placés manuellement tous les centimètres. La mesure de température est basée sur la thermo-dépendance de la résistance électrique du platine. En faisant circuler dans les fils un courant continu d'intensité égale à 25 mA, la mesure de la tension aux bornes du fil permet via une courbe d'étalonnage d'obtenir la température moyenne du fil.

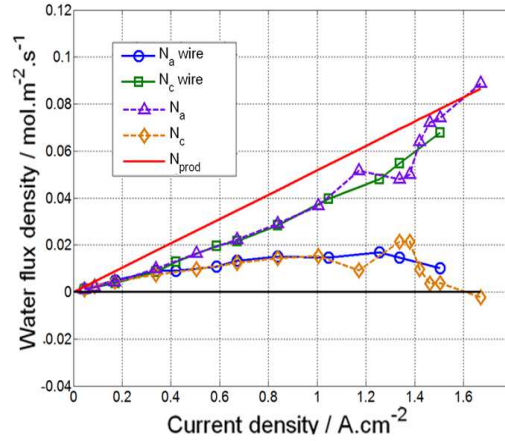
### 3. Résultats et Discussions

Toutes les mesures présentées ci-dessous ont été obtenues avec une stœchiométrie de 1.4 pour l'hydrogène et 3 pour l'air et des densités de courant comprises entre 0.04 A cm<sup>-2</sup> et 1.5 A cm<sup>-2</sup>. Trois configurations thermiques sont étudiées :

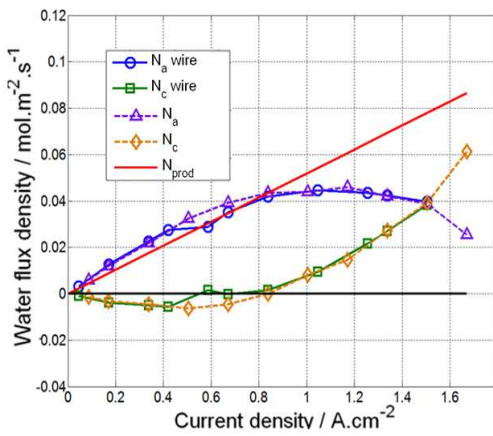
- (i) les températures des plaques bipolaires ( $T_a$  à l'anode et  $T_c$  à la cathode) sont égales à 60°C
- (ii) la température de la plaque coté cathode est imposée à 62.5°C et celle coté anode à 57.5°C.
- (iii) et inversement, la température de la plaque bipolaire coté anode est égale à 62.5°C, et celle coté cathode à 57.5 °C.

#### 3.1 Mesure des flux d'eau à travers les couches poreuses

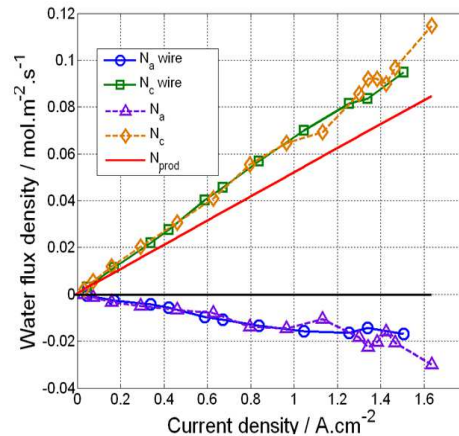
Les résultats concernant les flux d'eau  $N_a$  et  $N_c$  ont déjà été publiés [15] et les conclusions principales sont rappelées ici. Les flux sont positifs lorsqu'ils sont dirigés de l'électrode vers la plaque correspondante. Comme on peut le voir sur la figure 2, la configuration thermique a une forte influence sur le transport de l'eau.



(i)  $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$



(ii)  $T_a = 57.5^\circ\text{C} < T_c = 62.5^\circ\text{C}$



(iii)  $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 2. Flux d'eau mesurés à l'anode et à la cathode avec et sans fils de platine pour trois configurations thermiques.

- Pour  $T_a = T_c$  (figure 2i),  $N_a$  et  $N_c$  sont positifs, dirigés de l'électrode vers la plaque d'alimentation.  $N_a$  augmente jusqu'à  $j = 1.2 \text{ A cm}^{-2}$  et diminue jusqu'à zéro. Globalement, entre 60 et 100% de l'eau produite sort côté cathode.
- Pour  $T_a < T_c$  (figure 2ii),  $N_a$  est toujours positif et environ deux fois plus important que dans le précédent cas. Quand la densité de courant augmente (au-delà de  $0.7 \text{ A cm}^{-2}$ ), le flux d'eau côté cathode qui était négatif devient positif.
- Pour  $T_a > T_c$  (figure 2iii),  $N_a$  est toujours négatif et diminue lorsque le courant augmente. Dans ce cas, le flux d'eau qui sort côté cathode est égal à l'eau produite par la réaction électrochimique plus la fraction d'eau introduite par l'hydrogène saturé en entrée.

D'un point de vue global, ces résultats suggèrent que les flux d'eau sont orientés vers la plaque la plus froide. Dans l'article [15] il a aussi été montré que le fort impact de la température sur les flux d'eau ne modifie pas les performances électriques de la pile. Par ailleurs on peut observer que l'insertion des fils de platine n'a pas d'effet sur les flux d'eau.

### 3.2 Mesure des flux de chaleur et de la température des électrodes : Mécanisme de transfert de la chaleur et conductivité thermique

Les résultats de mesure de températures des électrodes et de flux de chaleur en fonction de la densité de courant [13, 14], permettent une analyse des modes de transfert de la chaleur à travers les couches poreuses qui est présentée dans cette partie.

Pour résumer les précédents articles, une élévation de la température moyenne des électrodes de 7°C pour  $j = 1.5 \text{ A cm}^{-2}$  a été mesurée. Cela implique que la différence de température de 5°C imposée au sein des plaques d'alimentation ( $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$  et inversement) n'est pas suffisante pour obtenir un flux de chaleur dirigé de la cathode vers l'anode lorsque  $T_c > T_a$  (resp. anode vers la cathode lorsque  $T_a > T_c$ ) pour toutes les densités de courant.

En effet, on observe côté chaud (à la cathode lorsque  $T_c > T_a$  et à l'anode lorsque  $T_a > T_c$ ), une inversion du flux de chaleur pour  $j > 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ , correspondant à une inversion du gradient de température. Les mesures de température montrent en effet qu'au-delà de  $0.8 \text{ A cm}^{-2}$ , la température de l'électrode devient supérieure à la température de la plaque chaude (c'est-à-dire supérieure à  $62.5^\circ\text{C}$ ) due à l'augmentation de la production de chaleur au sein de l'AME de la pile.

Puisque les données expérimentales sont des valeurs moyennes sur la surface de l'AME, l'analyse des mécanismes de transfert de la chaleur à travers les couches poreuses est unidirectionnelle, dans le sens perpendiculaire au plan des électrodes. Soit  $T_e$ , la température moyenne de l'assemblage membrane-électrode déduite des mesures expérimentales à l'anode et à la cathode.

Le calcul du nombre de Péclet thermique montre que, à travers une GDL, le transfert de chaleur par advection associée au mouvement du gaz est négligeable devant le transfert par conduction [16].

Les sources de chaleur au sein de la pile correspondent aux irréversibilités (surtensions des électrodes, effet Joule dans la membrane) et aux entropies de réaction localisées aux électrodes. Leur somme  $\phi^{vap}$  peut être calculée. Si l'eau est produite en phase vapeur, l'enthalpie de réaction correspondant à la consommation d'une mole d'hydrogène à  $60^\circ\text{C}$  est égale à  $\Delta H^{vap} = 242.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La puissance totale disponible au sein d'une pile produisant un courant d'intensité  $i$  est alors donnée par :

$$\phi_{tot}^{vap} = \Delta H^{vap} \frac{i}{2F} . \quad (3)$$

Avec  $\phi^{elec} = U i$ , la puissance électrique fournie par la pile, la quantité totale de chaleur produite par la pile est alors :

$$\phi^{vap} = \Delta H^{vap} \frac{i}{2F} - \phi^{elec} . \quad (4)$$

$\phi^{vap}$  est la quantité de chaleur minimale produite par la pile. Une source de chaleur supplémentaire peut exister si l'eau produite condense ; notée  $\phi_a^{cond}$  à l'anode et  $\phi_c^{cond}$  à la cathode, elle est donnée par :

$$\phi_{a,c}^{cond} = \begin{cases} N_{a,c} S L_v & \text{si } N_{a,c} > 0 \\ 0 & \text{si } N_{a,c} \leq 0 \end{cases} . \quad (5)$$

$S$  est la surface active,  $L_v$  est la chaleur latente de l'eau égale à  $41.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $N_a$  et  $N_c$  sont les densités de flux d'eau mesurés expérimentalement (paragraphe 3.1).

On considère que l'AME est isotherme (à une température  $T_e$ ) et par conséquent que la source de chaleur  $\phi^{vap}$  est localisée à l'interface des deux GDLs. La localisation exacte de la source de chaleur correspondant à la condensation de l'eau n'est pas connue *a priori* mais peut se situer :

- (1) aux interfaces entre les GDLs et les plaques, ce qui veut dire que l'eau est transférée en phase vapeur dans les couches poreuses,
- (2) aux électrodes, l'eau est alors transportée en phase liquide dans les GDLs,
- (3) au sein des GDLs ; le transport de l'eau se fait donc en phase liquide et vapeur à travers la couche poreuse.

Ces trois cas sont représentés schématiquement figure 3 pour un côté de la pile.

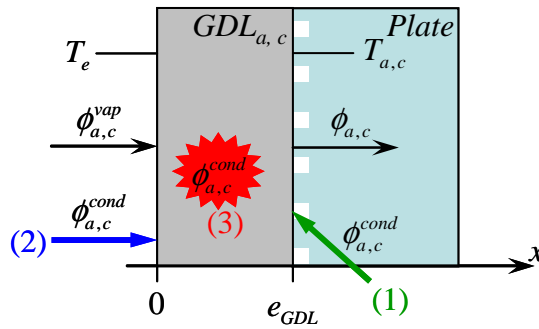


Figure 3. Trois localisations possibles de la condensation de l'eau. (1) à l'interface GDL/plaque; (2) à l'électrode; (3) au sein de la GDL.

$\phi_{a,c}$  correspond au flux de chaleur ( $\phi_a$  ou  $\phi_c$ ) déduit de la mesure des fluxmètres et  $\phi_{a,c}^{cond}$  est la chaleur apportée par la condensation de l'eau.  $\phi_{a,c}^{vap}$  est la partie de la chaleur produite  $\phi^{vap}$  qui traverse la pile côté anode ou cathode. Dans chaque cas les flux de chaleur et source vérifient :

$$\phi_{a,c}^{vap} + \phi_{a,c}^{cond} = \phi_{a,c} \quad (6)$$

En considérant un transfert de chaleur par conduction unidirectionnel en régime permanent dans un milieu homogène pour les différentes localisations de la source de chaleur apportée par la condensation de l'eau, il est facile de calculer le champ de température et de relier  $(T_e - T_{a,c})$  aux flux de chaleur :

- (1) L'eau condense à l'interface GDL/plaque :

$$T_e - T_{a,c} = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} (\phi_{a,c} - \phi_{a,c}^{cond}) \quad (7)$$

- (2) L'eau condense à l'électrode :

$$T_e - T_{a,c} = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} \phi_{a,c} \quad (8)$$

- (3) L'eau condense au sein de la GDL ; en supposant une source uniforme on obtient :

$$T_e - T_{a,c} = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} \left( \phi_{a,c} - \frac{\phi_{a,c}^{cond}}{2} \right) \quad (9)$$

La figure 4 représente, pour les trois configurations thermiques, la variation des flux de chaleur pour les trois scénarios de condensation de l'eau (1)  $(\phi_{a,c} - \phi_{a,c}^{cond})$ , (2)  $\phi_{a,c}$  et (3)  $(\phi_{a,c} - \frac{\phi_{a,c}^{cond}}{2})$ , déduits des résultats expérimentaux, en fonction de la différence de température mesurée entre l'AME ( $T_e$ ) et la plaque correspondante ( $T_a$  ou  $T_c$ ) :

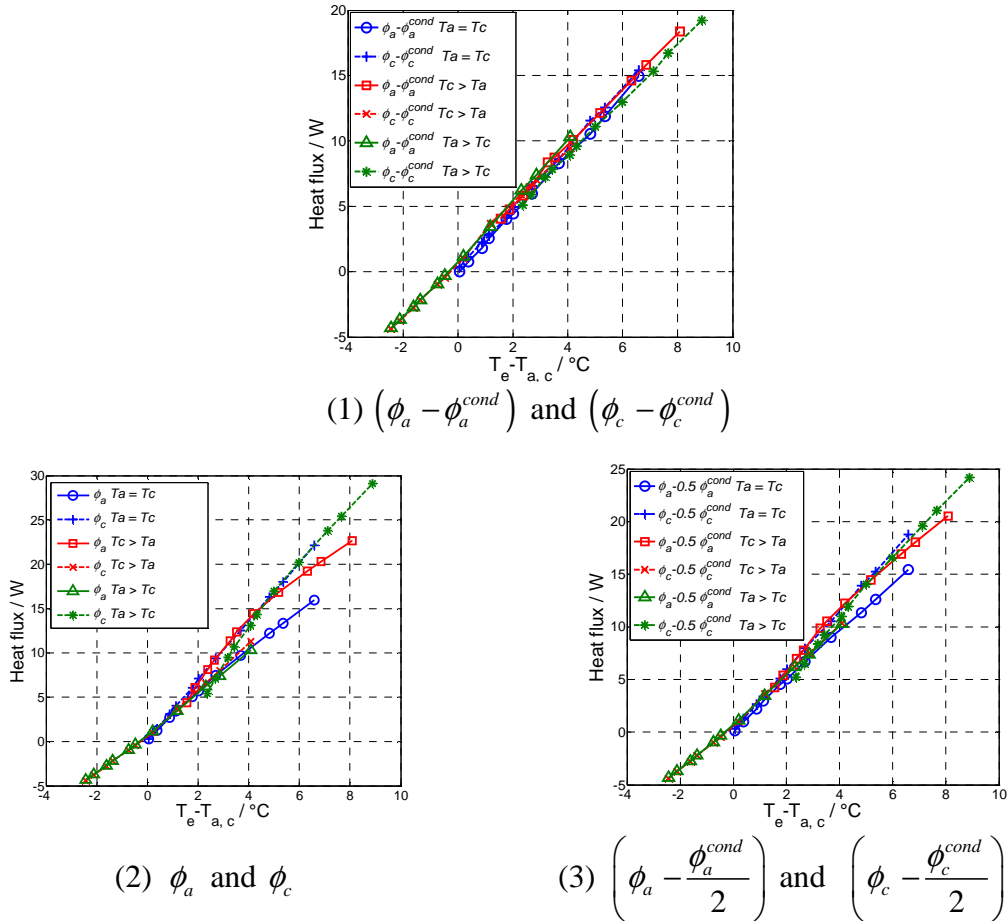


Figure 4. Variation des flux de chaleur expérimentaux en fonction de la différence de température mesurée entre l'AME ( $T_e$ ) et la plaque ( $T_a$  ou  $T_c$ ) pour les trois scénarios de condensation de l'eau.

Sur la figure 4, on observe que seul le cas (1) donne une relation linéaire entre la différence de température et le flux de chaleur. Ce résultat suggère trois conclusions :

- Premièrement que la relation linéaire entre  $(\phi_{a,c} - \phi_{a,c}^{cond})$  et  $(T_e - T_{a,c})$  observée figure 4(1) tend à prouver qu'il n'y a pas de source de chaleur due à un changement de phase de l'eau à l'électrode ou au sein de la GDL, ce qui signifie que l'eau est transporté sous forme vapeur à travers la GDL et condense à l'interface entre la couche poreuse et la plaque ou dans les canaux. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Kim et al. [5, 6] concernant le transport d'eau dans les couches poreuses.
- Deuxièmement, il confirme la production de chaleur due aux irréversibilités et aux réactions  $\phi^{vap}$  est transférée par conduction à travers les GDLs.
- Troisièmement, la conductivité thermique effective des couches poreuses semble être la même côté anode et cathode ; elle est donc évaluée *in-situ* à  $\lambda = 0.25 \pm 0.04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (calculée avec  $e_{GDL} = 290 \text{ }\mu\text{m}$ ). Une valeur *ex-situ* similaire est obtenue par Burheim et al. [17].

## 4. Conclusion

Pour comprendre les transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane, un dispositif expérimental a été développé permettant la mesure simultanée de la température des électrodes, des flux d'eau et de chaleur en fonction de la densité de courant. La forte influence du profil de température sur le transport de flux d'eau à travers la pile a été démontrée. Les mesures des flux de chaleur et de température permettent une analyse du transfert de chaleur au sein des couches poreuses qui requière l'investigation suivant plusieurs scénarios de la localisation de la condensation de l'eau produite par la réaction électrochimique. Il a été trouvé, pour les matériaux et les conditions expérimentales utilisés, que le transfert de chaleur se fait par conduction au sein des GDLs avec une source de chaleur supplémentaire obtenue par condensation de l'eau au niveau des plaques d'alimentation. Le transport de l'eau s'effectue donc sous forme vapeur dans les couches poreuses. Les variations de la température des électrodes suggèrent que les flux d'eau sont dirigés vers les parties les plus froides de la pile. En accord avec la différence de température entre les électrodes et les plaques d'alimentation, la variation de la pression de vapeur saturante semble être le mécanisme moteur du transport de l'eau au sein de la pile. De plus, la conductivité thermique effective des GDLs, paramètre clé pour l'analyse du transfert de chaleur au sein de la pile, a été estimée *in situ*, à  $0.25 \pm 0.04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en accord avec la littérature. L'influence de paramètres comme l'humidité relative des gaz, l'épaisseur des GDLs, la présence d'une couche microporeuse ou l'épaisseur de la membrane sont en cours d'investigation.

## Références

- [1] N. Djilali, D. Lu, *Int. J. Therm. Sci.*, 41 (2002), 29-40.
- [2] A Z. Weber, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006), A2205-A2214.
- [3] Y. Wang, C-Y. Wang, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006), A1193-A1200.
- [4] M. Eikerling, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006), E58-E70.
- [5] S. Kim, M. M. Mench, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009), B353-B362.
- [6] S. Kim, M. M. Mench, *Journal of Membrane Science*, 328 (2009), 113-120.
- [7] R.S. Fu, J. S. Preston, U. Pasaogullari, T. Shiomi, S. Miyazaki, Y. Tabuchi, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011), B303-B312.
- [8] M. C. Hatzell, A. Turhan, S. Kim, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. M. Mench, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011), B717-B726.
- [9] P. J. S. Vie, S. Kjelstrup, *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 1069–1077.
- [10] G. Zhang, L. Guo, L. Ma, H. Liu, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 3597-3604.
- [11] G. Zhang, S. Shen, L. Guo, H. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.120.
- [12] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin, S. Didierjean, *Journal of Power Sources*, 180 (2008), 748-754.
- [13] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet et O. Lottin, *Mechanics & Industry*, (2012), DOI: 10.1051/meca/2012021.
- [14] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet et O. Lottin, *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2): F191-F204; doi:10.1149/2.006303jes
- [15] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, O. Lottin, *Fuel Cells*, 12, (2011), 212–224.
- [16] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean and D. Maillet, *Journal of Power Sources*, 145, (2005), 416.
- [17] O. Burheim, P.J.S. Vie, J.G. Pharoah and S. Kjelstrup, *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 249.