

Transport d'eau et de charges dans un milieu poreux Application à une membrane de pile à combustible

Thibaut COLINART^{1*}, Sophie DIDIERJEAN¹, Olivier LOTTIN¹, Christian MOYNE¹,
Gaël MARANZANA¹

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée – UMR 7563 Nancy-université
CNRS – 2, avenue de la Forêt de Haye – 54500 Vandoeuvre Cedex

*(auteur correspondant : Thibaut.Colinart@ensem.inpl-nancy.fr)

Résumé - Un modèle est proposé pour évaluer les propriétés de transport des membranes dans les piles à combustible de type PEM. La membrane est considérée comme un milieu poreux homogène, composé de microcanaux tortueux chargés en surface dans lesquels s'écoule une solution électrolytique (eau + protons). La charge effective de surface est déterminée par la théorie de la double couche électrique. La résolution analytique des équations de Poisson-Boltzmann, de Nernst-Planck et de Navier-Stokes dans le pore, suivie d'un changement d'échelle, conduit à l'expression des paramètres de transport macroscopique. La conductivité ionique et le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose sont comparés avec les données de la littérature dans le cas des membranes Nafion[®].

Nomenclature

$\langle \cdot \rangle^f$	Moyenne sur la phase fluide, $mol.m^{-3}$	u	Vitesse, $m.s^{-1}$
c_{H^+}	Concentration en protons, $mol.m^{-3}$	<i>Symboles grecs</i>	
C_f	Concentration en charges fixes, $mol.m^{-3}$	ϵ_0	Permittivité du vide, $F.m^{-1}$
D_{eH^+}	Coefficient de diffusion des protons, $m^2.s^{-1}$	ϵ_r	Permittivité relative de l'eau, -
F	Constante de Faraday, C	ϵ_m	Porosité de la membrane, -
K_ϕ	Perméabilité électrocinétique, m^2	λ	Teneur en eau de la membrane, -
L_{PP}^*	Coefficient hydraulique, $m^4.N^{-1}.s^{-1}$	μ_e	Viscosité dynamique, $N.s.m^{-2}$
$L_{PE}^* = L_{EP}^*$	Coefficient électro-osmotique, $m^2.V^{-1}.s^{-1}$	ξ	Coefficient électro-osmotique, -
L_{EE}^*	Conductivité ionique, $S.m^{-1}$	ρ_e	Masse volumique de l'eau, $kg.m^{-3}$
M_e	Masse molaire de l'eau, $kg.mol^{-1}$	σ_{eff}	Densité surfacique de charge effective, $C.m^{-2}$
R	Constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	τ	Tortuosité, -
r_0	Rayon des pores, m	φ	Potential électrostatique, V
T	Température, K	Ψ	Potential électrique extérieur, V

1 Introduction

Les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sont des convertisseurs d'énergie, dite propre, permettant d'exploiter la génération électrochimique de l'eau. Une cellule de base est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydo-réduction. L'électrolyte est une membrane polymère, imperméable aux gaz, qui doit assurer la migration des protons de l'anode vers la cathode. Actuellement, le matériau le plus utilisé est le Nafion[®], polymère formé d'un squelette fluoro-carboné et de groupements acides sulfonates SO_3^- . De nombreuses études portent sur sa caractérisation morphologique. Pour une membrane hydratée à température ambiante, Gierke [1] suppose que des agrégats de sites ioniques solvatés (cluster) de 40 Å de diamètre se forment dans la matrice polymère ; au delà d'un seuil de percolation, ils sont reliés entre eux par des canaux de 10 Å de diamètre, permettant ainsi la diffusion des espèces.

Récemment, cette structure de cluster a été confirmée par Gebel [2] pour des faibles teneurs en eau lors d'une étude sur le gonflement des membranes.

De nombreux modèles existent pour décrire le transport des protons et de l'eau. A l'échelle macroscopique, la membrane peut soit être vue comme la coexistence d'une phase solide et d'une phase liquide [3,4], soit être assimilée à une seule phase homogène [5]. Dans ce cas, les paramètres de transport dépendent en premier lieu de la teneur en eau dans la membrane. Les modèles microscopiques se fondent sur des études de mécanique statistique ou de dynamique moléculaire. Au moyen de méthodes numériques, il est possible de déterminer la répartition des particules dans des pores cylindriques chargés. Enfin, la membrane peut être considérée comme un milieu poreux homogène supposé continu. Compte tenu de phénomènes physiques complexes, tels l'hydratation des protons ou la non uniformité de la permittivité relative, les paramètres de transport dans les membranes sont quantifiés numériquement.

Dans ce modèle, la membrane est vue comme un milieu poreux homogène, composé de microcanaux tortueux chargés en surface dans lesquels s'écoule une solution électrolytique (eau + protons). La théorie de la double couche électrique permet de déterminer la charge de surface. La résolution analytique des équations de Poisson-Boltzmann et de transport dans le pore, suivie d'un changement d'échelle, conduit aux coefficients de transport macroscopique. Ces derniers sont comparés aux données de la littérature pour des membranes Nafion®.

2 Double couche électrique et densité surfacique de charge

A partir du modèle structural de Gierke, la membrane peut être vue comme un ensemble de pores cylindriques possédant une surface chargée négativement, caractérisée par sa densité surfacique de charge σ . Une solution acide composée d'eau et de protons s'écoule au sein de ces pores chargés. Or, lorsqu'un solide chargé est plongé dans une solution aqueuse d'électrolyte, il se produit un réarrangement des ions de la solution pour former une double couche électrique (DCE). La DCE trouve son origine dans les forces électrostatiques (interactions de type coulombiennes) entre les ions et la surface chargée et constitue un système électriquement neutre. En 1924, Stern suppose que la DCE est divisée en deux couches (Figure 1). Dans la couche dense (dite de Stern), des ions immobiles sont adsorbés à la paroi. Cette couche peut être assimilée à un condensateur (Helmholtz – 1853). Dans la couche diffuse (dite de Gouy-Chapman – 1913), les mécanismes diffusionnels sont pris en compte. Les ions obéissent alors à la distribution statistique de Boltzmann :

$$c_{H^+} = c_b \cdot \exp\left(-\frac{F \cdot \varphi}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

L'adsorption des protons dans la couche de Stern n'est pas étudiée ici ; néanmoins elle est prise en compte. Ces ions adsorbés vont ainsi diminuer la charge qui agit sur les protons mobiles présents dans la couche diffuse. La notion de densité surfacique de charge effective σ_{eff} , qui tient compte de l'existence de la couche de Stern est un paramètre du modèle.

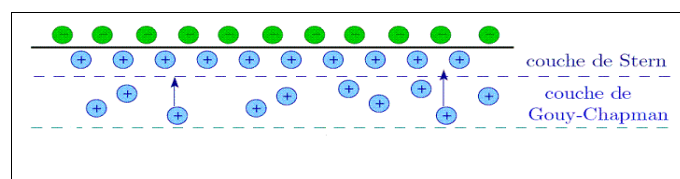


Figure 1 : Représentation schématique de la couche de Stern

3 Résolution analytique du problème physique

Les équations de Poisson-Boltzmann, de Navier-Stokes et de Nernst-Planck sont résolues analytiquement dans un capillaire de rayon r_0 possédant une densité surfacique de charge effective σ_{eff} constante et uniforme. Les propriétés de la solution électrolytique, assimilées à celles de l'eau, sont supposées constantes dans le pore.

3.1. Equation de Poisson – Boltzmann

La distribution de potentiel électrostatique est donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann, associée à une condition limite de symétrie au centre du pore et à la loi de Gauss en paroi :

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

$$\text{en } r=0 \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0 \quad \text{et} \quad \text{en } r=r_0 \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{\sigma_{eff}}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3)$$

Une méthode de résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann existe dans la littérature [6] pour des solutions électrolytiques symétriques. Dans cette étude, la solution contient majoritairement des ions positifs : les ions HO^- ont été négligés. Toutefois, la méthode de résolution reste valable. Le potentiel électrostatique s'exprime analytiquement par :

$$\varphi = - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(16 \cdot \frac{B \cdot r_0^2 \cdot L_D^2}{(r^2 - r_0^2 \cdot B)^2} \right) \quad (4)$$

$$\text{avec} \quad B = 1 - \frac{4 \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot R \cdot T}{r_0 \cdot F \cdot \sigma_{eff}} \quad \text{et} \quad L_D^2 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot R \cdot T}{2 F^2 \cdot c_b} \quad (5)$$

L'équation de Boltzmann donne la distribution des protons dans le pore et l'électroneutralité de la DCE relie la densité surfacique de charge effective à la valeur moyenne sur la phase fluide de la concentration en protons. Cette valeur moyenne est fonction de C_f , paramètre dépendant de la capacité d'échange ionique et de la masse volumique de la membrane.

$$\langle c_{H^+} \rangle^f = - \frac{2 \cdot \sigma_{eff}}{F \cdot r_0} \quad (6)$$

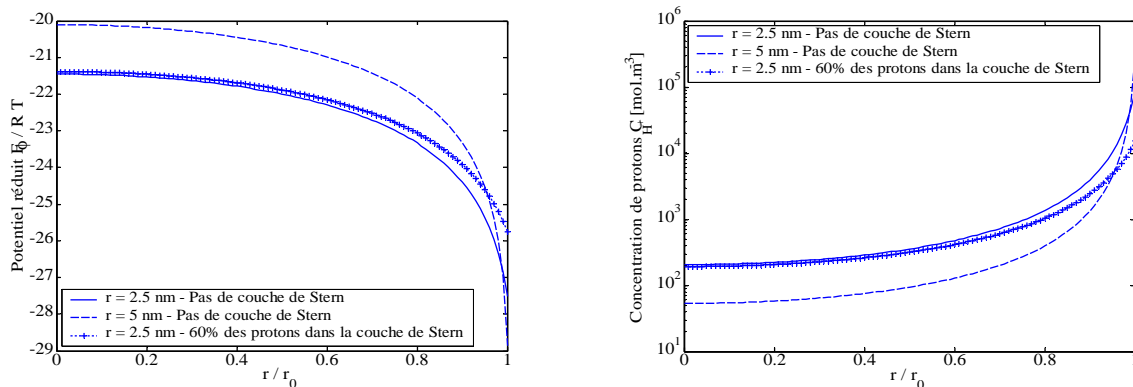


Figure 2 : Potentiel réduit et concentration en protons – Variations avec la taille des pores et la densité surfacique de charge effective

On constate sur la Figure 2 que le potentiel électrostatique est élevé près de la paroi. Dans la couche diffuse, les protons sont attirés vers la surface chargée, expliquant ainsi les concentrations fortes à la paroi et plus faibles au centre du pore.

3.2. Equation de transport

Les vitesses spécifiques de la solution électrolytique dans la membrane sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ [4]. De fait, l'écoulement de la solution électrolytique dans le pore peut être décrit par les équations de Stokes en tenant compte des forces électriques dues à l'action d'un champ électrique $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$ sur les protons. En régime permanent, cela donne :

$$0 = -\vec{\nabla} p_l + F \cdot c_{H^+} \cdot \vec{E} + \eta_l \cdot \vec{\nabla}^2 u \quad (7)$$

Moyne et al. [7] montrent que le potentiel électrique total Φ peut être décomposé en la somme d'un potentiel électrostatique relatif à la double couche $\varphi(r)$ et d'un potentiel électrique associé à l'application d'un champ électrique extérieur $\Psi(x)$:

$$\Phi(r, x) = \varphi(r) + \Psi(x) \quad (8)$$

Par ailleurs, il est possible de faire apparaître la pression de l'eau liquide p_b , dite de bulk, qui relie la pression de la solution électrolytique p_l à la pression osmotique de Donnan :

$$p_b = p_l - R \cdot T \cdot c_{H^+} \quad (9)$$

Compte tenu de la linéarité du problème, la vitesse moyenne de la solution électrolytique est la somme d'un écoulement de type Poiseuille $\langle u_p \rangle^f$ et d'un écoulement d'électro-osmose $\langle u_E \rangle^f$ généré par le gradient de potentiel macroscopique. Ceci permet d'introduire les perméabilités hydraulique K_p et électro-osmotique K_E :

$$\langle u \rangle^f = -\frac{K_p}{\mu_e} \cdot \frac{d p_b}{d x} - \frac{K_E}{\mu_e} \cdot \frac{d \psi}{d x} \quad (10)$$

$$\text{avec } K_p = \frac{r_0^2}{8} \quad \text{et} \quad K_E = \frac{r_0 \cdot \sigma_{eff}}{2} \cdot (1-B) \cdot [B \cdot \ln\left(\frac{B}{B-1}\right) - 1] \quad (11)$$

Le transport des protons est assuré par deux mécanismes : par convection à la vitesse de l'électrolyte et par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électro-chimique. La densité de flux molaire de protons N_{H^+} est donnée par la relation de Nernst-Planck :

$$\vec{N}_{H^+} = c_{H^+} \cdot \vec{u} - D_{eH^+} \cdot \left(\vec{\nabla} c_{H^+} + \frac{F \cdot c_{H^+}}{R \cdot T} \cdot \vec{\nabla} \Phi \right) \quad (12)$$

En valeur moyenne sur une section droite du capillaire, le flux axial de protons est donné par :

$$\langle N_{H^+} \rangle^f = -\langle c_{H^+} \cdot u_p^* \rangle^f \cdot \frac{K_p}{\mu_e} \cdot \frac{d p_b}{d x} - \left[\langle c_{H^+} \cdot u_E^* \rangle^f \cdot \frac{K_E}{\mu_e} - 2 \cdot \frac{\sigma_{eff}}{r_0} \cdot \frac{D_{eH^+}}{R \cdot T} \right] \cdot \frac{d \psi}{d x} \quad (13)$$

$$\text{avec } u_p^*(r) = \frac{u_p(r)}{\langle u_p \rangle^f} \quad \text{et} \quad u_E^*(r) = \frac{u_E(r)}{\langle u_E \rangle^f} \quad (14)$$

La densité de courant est simplement déduite du flux de protons par :

$$\langle I \rangle^f = F \cdot \langle N_{H^+} \rangle^f \quad (15)$$

3.3. Homogénéisation

Les relations établies précédemment sont valables pour des pores cylindriques. Pour un milieu poreux de porosité ϵ_m et des pores de tortuosité τ , les valeurs moyennes macroscopiques $\langle \cdot \rangle$ sont alors déduites des valeurs moyennes intrinsèques $\langle \cdot \rangle^f$ en utilisant la relation suivante : $\langle \cdot \rangle = \epsilon_m / \tau^2 \cdot \langle \cdot \rangle^f$. Les relations de transport dans la membrane faisant apparaître les coefficients de transport macroscopique se mettent sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \langle u \rangle \\ \langle I \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{PP}^* & L_{PE}^* \\ L_{EP}^* & L_{EE}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_x p_b \\ \nabla_x \psi \end{pmatrix} \quad (16)$$

Les coefficients caractérisant le transport de matière et de charges dans une membrane ne dépendent que de la géométrie du pore (r_0) et de ses propriétés électriques (σ_{eff}).

4 Comparaison avec la littérature

4.1. Comparaison avec le modèle hydraulique de Bernardi - Verbrugge

Suite à des travaux théoriques et expérimentaux sur la compréhension du transport dans les membranes sulfonées, Bernardi et Verbrugge [3] ont développé un modèle de membrane qu'ils ont adapté aux piles à combustible. L'équation de Nernst-Planck macro-homogène fournit la densité courant, tandis que la vitesse moyenne de la solution électrolytique se déduit de l'équation de Schlögl. Cette dernière fait intervenir une perméabilité électrocinétique K_ϕ qui peut être reliée au coefficient L_{EP}^* du modèle capillaire par la relation suivante :

$$K_\phi = \frac{\mu_w \cdot L_{EP}^*}{C_f \cdot F} \quad (17)$$

Afin de comparer le modèle capillaire avec les résultats de Bernardi – Verbrugge, on suppose que les perméabilités hydrauliques sont identiques égales à $1,58 \cdot 10^{-18} m^2$ ce qui, avec $\epsilon_m = 0,28$ et $\tau^2 = 2,5$, fixe le rayon des pores à $r_0 = 10,6 \cdot 10^{-9} m$. Les résultats obtenus à $T = 80^\circ C$ sont présentés dans le tableau 1 pour deux valeurs de σ_{eff} .

On observe un bon accord sur l'ordre de grandeur de la perméabilité électrocinétique donnée par Bernardi et Verbrugge et calculée par le modèle capillaire. La conductivité ionique du modèle capillaire prend en compte deux contributions : une contribution diffusive, tout comme Bernardi et Verbrugge, et une contribution convective.

		<i>Bernardi - Verbrugge</i>	<i>Pas de couche de Stern</i>	<i>60% des protons dans la couche de Stern</i>
Densité surfacique de charge	[C.m ⁻²]	-	- 2,19	-0,87
Perméabilité électrocinétique	[m ²]	$1,13 \cdot 10^{-19}$	$1,55 \cdot 10^{-19}$	$1,26 \cdot 10^{-19}$
Conductivité ionique	[S.m ⁻¹]	17	17,1	6,85
Conductivité « globale »	[S.m ⁻¹]	-	21,39	8,5

Tableau 1 : Comparaison des coefficients de transport avec Bernardi et Verbrugge

4.2. Comparaison avec le modèle diffusif de Springer

Les modèles diffusifs donnent l'évolution des paramètres de transport des membranes Nafion® en fonction de leur teneur en eau λ , définie comme le rapport des molécules d'eau contenues dans la membrane sur le nombre de groupements sulfonates. On suppose ici que le volume des pores évolue linéairement en fonction de la teneur en eau et que la concentration en protons de la phase fluide demeure constante. Les maxima sont fixés pour une membrane au contact de vapeur saturante. Selon l'équation (6), la densité surfacique de charges s'annule lorsque la teneur en eau devient nulle.

$$r_0(\lambda) = r_0(\lambda_{max}) \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda_{max}}} \quad (18)$$

Springer et al. [5] définissent le coefficient électro-osmotique ξ comme le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton lors de son transport. Ce coefficient s'écrit :

$$\xi = \frac{\rho_w}{M_w} \cdot F \cdot \frac{L_{EP}^*}{L_{EE}^*} \quad (19)$$

La conductivité ionique et le coefficient électro-osmotique sont comparés aux résultats de la littérature sur la Figure 3 pour deux températures. Le rayon maximal des pores vaut 2,5 nm et 60 % des protons présents dans le pore sont adsorbés dans la couche de Stern. On constate que le modèle capillaire corrèle bien les données expérimentales de la littérature. Dès que la teneur en eau croît, la conduction des protons est meilleure et une quantité plus importante d'eau est transportée par les protons. Par ailleurs, la diffusion des protons, donc la conductivité ionique, est plus efficace pour des températures élevées, alors que le coefficient électro-osmotique demeure quasiment inchangé.

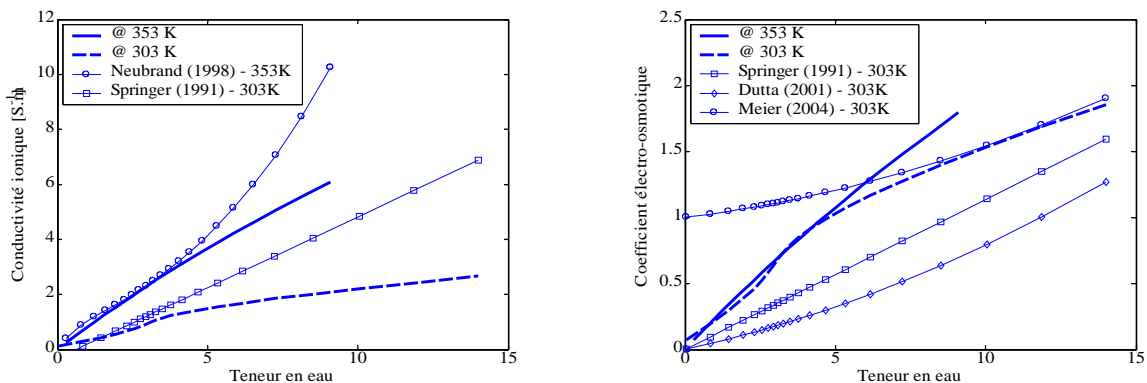


Figure 3 : Conductivité ionique et Coefficient électro-osmotique en fonction de la teneur en eau

5 Conclusion

Le calcul analytique des coefficients de transport d'eau et de charge dans les membranes ionomères fournit des résultats similaires aux données de la littérature. Outre les propriétés physiques de la membranes et de la solution électrolytique, le modèle ne nécessite la connaissance que de deux paramètres : le rayon des pores et la densité surfacique de charge effective. Afin de finaliser l'étude, il est nécessaire d'étudier la mécanique de la membrane, en particulier le gonflement, et l'adsorption des ions dans la couche de Stern pour déterminer les deux paramètres inconnus du modèle.

Références

- [1] T.D. Gierke et al., The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by Wide- and Small-Angle X-ray studies, *J. of Polymer Science* 19 (1981), 1687 -
- [2] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer* 41 (2000), 5829 – 5838
- [3] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal* 37 (1991), 1151 – 1163.
- [4] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), 2477 – 2491.
- [5] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), 2334 – 2342.
- [6] J.R. Philip, R.A. Wooding, Solution of the Poisson-Boltzmann equation about a cylindrical particle, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 953 – 959
- [7] C. Moyne, M.A. Murad, Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure, *Int. J. Solids and Structures* 39 (2002) 6159 – 6190