

# Mesure de températures internes et de flux de chaleur dans une pile échangeuse de protons

Anthony THOMAS<sup>1\*</sup>, Gael 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, 54504 - Vandoeuvre-lès-Nancy

\* (auteur correspondant : anthony.thomas@ensem.inpl-nancy.fr)

**Résumé** - Des mesures expérimentales de températures aux électrodes et de flux de chaleur au sein d'une pile à membrane échangeuse de protons ont été réalisées à l'aide de fils de platine et de capteurs de flux à gradient tangentiel. Une élévation de 4°C de la température des électrodes par rapport à celles des plaques bipolaires a été observée pour une pile fonctionnant à une densité de courant de 1.5 A.cm<sup>-2</sup>. Ces mesures montrent une très forte non-uniformité du champ de température au sein de la pile que les futurs modèles phénoménologiques doivent prendre en compte.

## Nomenclature

$j$	densité de courant, A.cm <sup>-2</sup>	<i>Indices et exposants</i>	
$T$	température, °C	$a$	anode
<i>Symboles grecs</i>		$c$	cathode
$\lambda$	conductivité thermique, W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		
$\Phi$	flux de chaleur, W		

## 1. Introduction

A l'heure actuelle, les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont présentées comme un système de conversion d'énergie chimique en énergie électrique prometteur. Utilisant comme combustible de l'hydrogène, elles permettent de fournir de l'énergie électrique dans une large gamme de puissance sans émission de gaz à effet de serre, le produit de la réaction étant de l'eau. Au niveau des applications, la PEMFC est actuellement retenue pour l'équipement des véhicules à traction électrique, les applications électroniques portables et la cogénération de petite et moyenne puissance.

Malgré de récentes avancées technologiques, leur commercialisation à grande échelle est toujours tempérée par des problèmes de coûts (prix du catalyseur platine, de la membrane polymère) et de durabilité 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 dans une pile à combustible à membrane est donc fondamentale.

50% à 70% de l'énergie étant produite par la pile sous forme de chaleur, de récents travaux ont donc étudié l'impact du champ de température sur le transport de l'eau dans le cœur des piles à combustible [1-10]. En 2002, Djilali et Lu [1] développent un modèle qui se focalise sur les effets non isothermes et non isobares. Ils 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] montrent, en considérant un fonctionnement non isotherme de la pile, qu'un phénomène de condo-évaporation (heat pipe effect) à travers la couche poreuse pourrait avoir un effet significatif à fortes densités de

courant. Erkeling [4] démontre d'ailleurs qu'à une densité de courant de  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ , le taux d'évaporation à l'électrode est suffisant pour évacuer toute l'eau produite en phase vapeur.

Pour visualiser ce phénomène, Hickner et al. [5,6], Kim et Mench [7,8] ainsi que Fu et al. [9], utilisent la radiographie aux neutrons et mettent en avant l'importance de l'évaporation aux fortes densités de courant. L'influence de la température sur l'eau est donc réelle, à la fois sur son état mais aussi sur son transport. En effet, les travaux de Kim et Mench, Fu et al. ou encore Hatzell et al. [10] mettent en évidence que l'eau se dirige préférentiellement vers le côté froid de la pile. Du fait de cet impact, il est donc important d'obtenir des mesures précises de température dans toutes les parties qui composent une pile.

Au cours des dernières années, des mesures expérimentales de température au sein d'une pile à combustible ont donc été réalisées. En 2004, Vie and Kjelstrup [11] sont les premiers à mesurer une température locale proche des électrodes en utilisant des thermocouples (diamètre  $120 \mu\text{m}$ ). En mesurant la température à l'interface membrane/électrode et à l'interface canal/GDL ils calculent la conductivité thermique de la membrane et de l'électrode+GDL. Zhang et al. [12,13] utilisent eux, plusieurs thermocouples de diamètre  $100 \mu\text{m}$  qu'ils placent à l'interface GDL/électrode pour mesurer la différence de température à la cathode entre l'entrée et la sortie de l'écoulement d'air. Pour différents débits de gaz, ils observent une corrélation entre la mesure locale de température et la mesure locale de densité de courant. Une différence de  $5^\circ\text{C}$  est mesurée entre l'électrode et la plaque bipolaire côté cathode pour une densité de courant de  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ . 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. [14], 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.

Afin de compléter ces études et d'apporter des données aux futurs modèles, une approche expérimentale a été développée dans ce travail. Elle consiste à mesurer les températures internes, à l'aide de fils de platine et les flux de chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane.

## 2. Dispositif expérimental

Une pile à hydrogène est une pile au sein de laquelle la production d'énergie électrique est obtenue par une oxydation de l'hydrogène à l'anode et une réduction de l'oxygène à la cathode. Un électrolyte sous forme de polymère (membrane) est utilisé pour séparer les électrodes. Ce polymère conduit les protons (formés lors de la réaction d'oxydation) tout en bloquant les électrons. Contraint de passer par un circuit extérieur, les électrons vont générer un courant électrique. Les protons migrent à travers l'électrolyte et se recombinaient avec de l'oxygène à la cathode pour former de l'eau.

L'assemblage membrane électrode (AME) permettant le fonctionnement de la pile utilisée dans cette expérience, est fourni par Johnson Matthey Technology. Il est constitué d'une membrane perfluoro-sulfonée d'épaisseur  $30 \mu\text{m}$  et deux électrodes de  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur ayant un chargement en platine, catalyseur des réactions, de  $0.2 \text{ mg.cm}^{-2}$  à l'anode et  $0.6 \text{ mg.cm}^{-2}$  à la cathode. La surface de l'AME est de  $25 \text{ cm}^2$ . Les gaz utilisés par la pile (hydrogène côté anode et air côté cathode) s'écoulent dans des plaques bipolaires composées de 28 canaux parallèles de  $50 \text{ mm}$  de long, de  $1 \text{ mm}$  de large et de  $0.4 \text{ mm}$  de profondeur. Afin d'obtenir une diffusion des gaz sur toute la surface des électrodes, des couches poreuses carbonées sont placées entre les plaques et les couches actives. Ces couches poreuses sont développées par Sigracet® et sont constituées d'un milieu poreux partiellement hydrophobe

(5% de PTFE) appelé GDL (Gas Diffusion Layer) d'épaisseur 375  $\mu\text{m}$  et d'un milieu microporeux (MPL) fortement hydrophobe (30% de PTFE) de 45  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

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

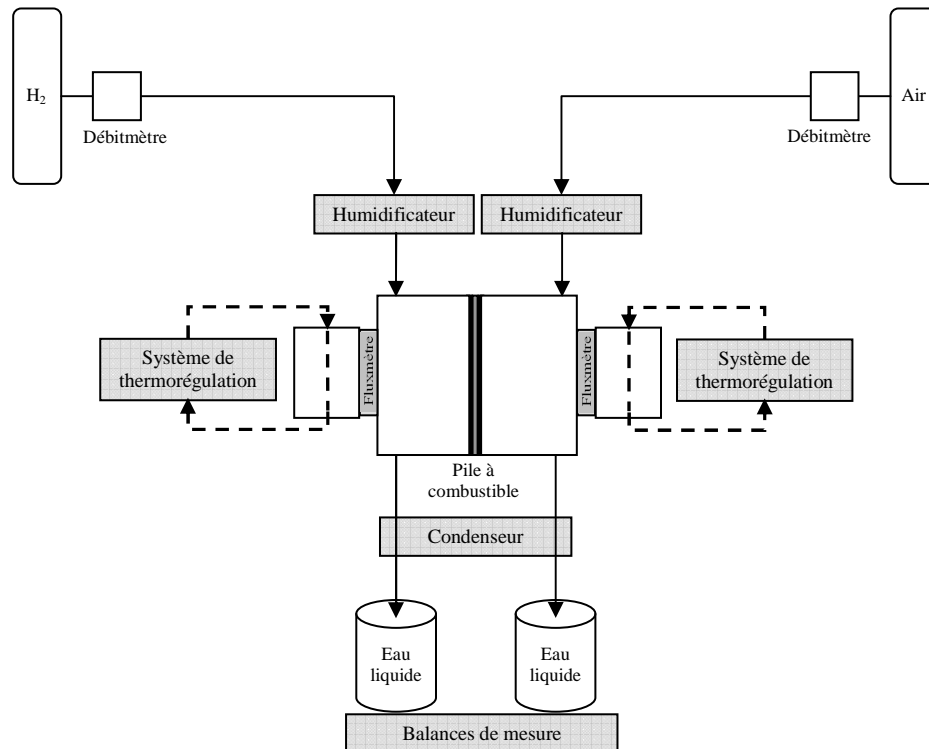


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental

En sortie de pile, les gaz passent à travers un condenseur refroidi à 8°C à l'aide d'un élément à effet Peltier. L'eau condensée est pesée à l'aide de balances précises à 0.01g près. Le bilan d'eau entre l'entrée et la sortie de la pile permet de calculer les flux d'eau traversant les couches poreuses et la membrane et de les corrélérer à la mesure de température.

Une mesure simultanée des flux de chaleur traversant la pile est réalisée à l'aide de deux fluxmètres placés entre des plaques en aluminium thermostabilisées et les plaques bipolaires. Les fluxmètres utilisés sont des capteurs de flux à gradient tangentiel développés par Captec®.

Pour la mesure de la température aux électrodes, 8 fils de platines isolés sont insérés aux interfaces électrode/MPL (Fig. 2). Les fils conducteurs de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre sont isolés par une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  en Kapton. Le diamètre total des fils est donc de 35  $\mu\text{m}$ , soit 2 à 3 fois plus grand que le diamètre moyen des fibres de carbone qui constituent les GDLs.

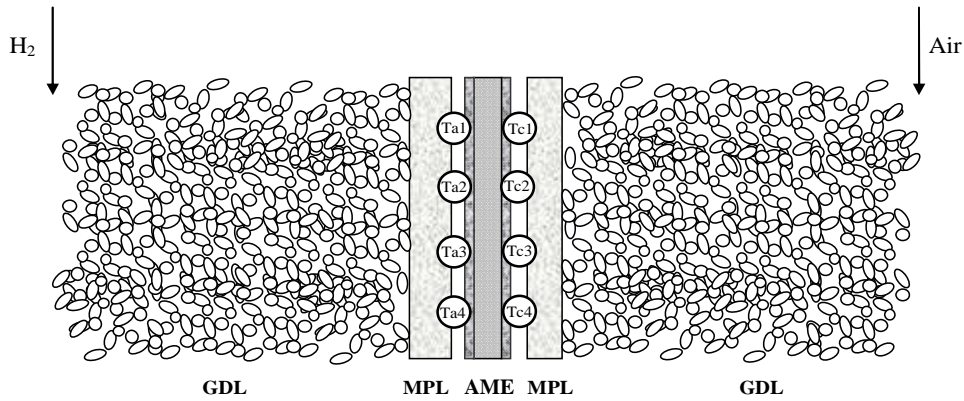


Figure 2 : Emplacement des fils de platine à l'interface Electrode/MPL. L'écoulement de gaz se fait du haut vers le bas

L'insertion des fils de platine permet de mesurer la température moyenne le long de l'AME dans le sens perpendiculaire à l'écoulement. Ils sont placés manuellement tous les centimètres. La mesure de température est donc une mesure de température moyenne dans le sens de largeur mais locale dans le sens de la hauteur.

### 3. Protocole de mesure

#### 3.1. Protocole de mesure pour la température

La mesure de température est basée sur la thermodépendance 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 (présentée figure 3) d'obtenir la température moyenne du fil. Le courant choisi, 25mA, est faible pour limiter l'effet d'auto-échauffement des fils via l'effet Joule. Le biais de mesure engendré par l'effet Joule, de l'ordre de 0.2°C, est pris en compte lors de la calibration.

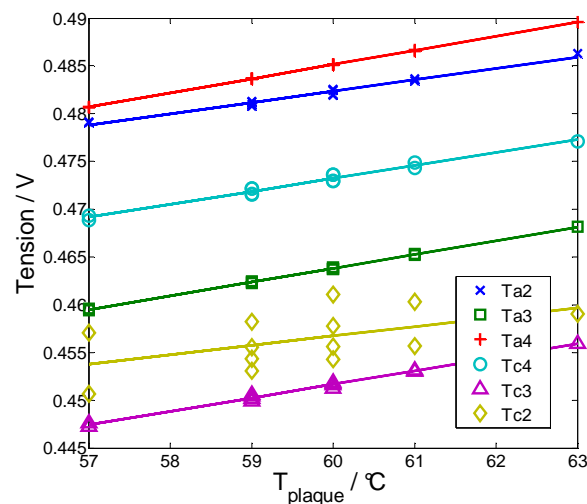


Figure 3 : Mesure de la tension des fils de platine au cours de l'étalonnage

La figure 3 montre la variation de la tension de 6 des 8 fils de platine en fonction de la température des plaques bipolaires, 2 fils (Ta1 et Tc1) ayant été rompus lors de la mise en compression et/ou de la mise en température (leur très petit diamètre les rend très fragiles). On constate que l'évolution de la tension est linéaire et que la reproductibilité de la mesure est

bonne pour 5 fils ( $Ta2$   $Ta3$   $Ta4$   $Tc3$  et  $Tc4$ ). Cet étalonnage permet donc d'associer une température à chaque valeur de la tension aux bornes des fils.

### 3.2 Protocole de mesure pour les flux de chaleur

Les capteurs de flux à gradient tangentiel délivrent une tension proportionnelle au flux de chaleur incident. Le coefficient de proportionnalité, appelé sensibilité du capteur, est égal à  $27.8 \pm 3\% \mu V/(W/m^2)$  coté anode et  $23.2 \pm 3\% \mu V/(W/m^2)$  coté cathode. La surface des capteurs est égale à  $36 \text{ cm}^2$ . Pour obtenir le flux de chaleur traversant les couches poreuses, une correction est faite sur les mesures de flux brutes. Elle prend en compte la chaleur dissipée vers l'extérieur (isolation imparfaite) et les flux traversant les autres parties de la pile (hors couche active/GDL) lorsque les plaques bipolaires ont une température différente.

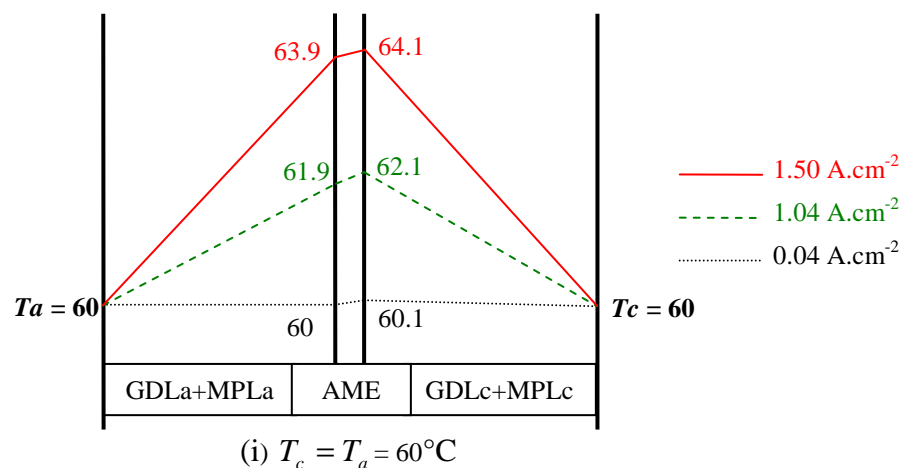
## 4. Résultats et Discussions

Toutes les mesures présentées ci-dessous ont été effectuées pour une stœchiométrie de 1.4 pour l'hydrogène et 3 pour l'air. Les résultats sont donnés pour des densités de courant comprises entre  $0.04 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $1.5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Trois configurations thermiques sont étudiées :

- (i) les températures des plaques bipolaires ( $Ta$  à l'anode et  $Tc$  à la cathode) sont égales à  $60^\circ\text{C}$
- (ii) la température de la plaque coté cathode est imposée à  $62.5^\circ\text{C}$  et celle coté anode à  $57.5^\circ\text{C}$ .
- (iii) et inversement, la température de la plaque bipolaire coté anode est égale à  $62.5^\circ\text{C}$ , et celle coté cathode à  $57.5^\circ\text{C}$ .

### 4.1 Mesure de la température aux électrodes

Les températures mesurées aux électrodes sont présentées figure 4. Les croquis représentent l'élévation de température à l'anode et à la cathode pour 3 densités de courant  $0.04$ ,  $1.04$  et  $1.5 \text{ A.cm}^{-2}$  et 3 configurations thermiques des plaques bipolaires. Pour chaque électrode, les valeurs de températures sont la moyenne des valeurs mesurées par chaque fil.



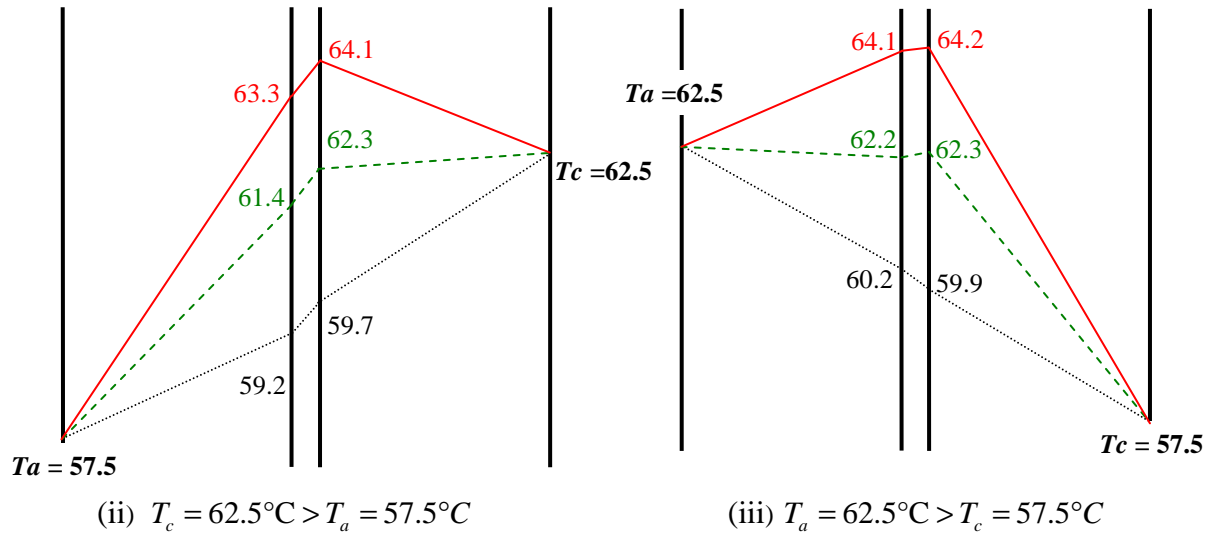


Figure 4 : Mesures de température ( $^\circ\text{C}$ ) aux électrodes en fonction de la densité de courant

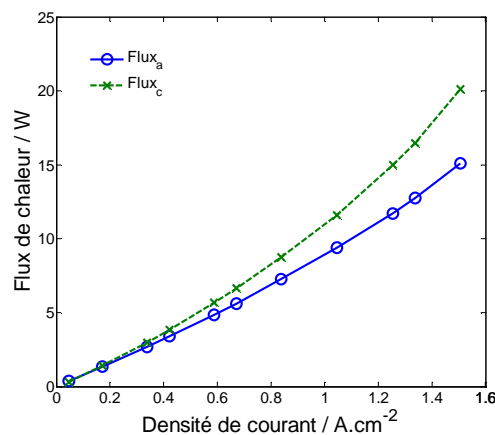
Pour les 3 configurations, on observe une élévation de température aux électrodes de  $4^\circ\text{C}$  pour une densité de courant  $j$  égale à  $1.5 \text{ A.cm}^{-2}$ , soit un gradient de température d'environ  $10^4 \text{ K.m}^{-1}$ . La même élévation de température est observée par Weber et Hickner [15] dans le cas de température de plaques bipolaires égales. Ils mesurent une température à l'électrode de  $6^\circ\text{C}$  à  $1.25 \text{ A.cm}^{-2}$  pour des épaisseurs de membrane et de couches poreuses équivalentes.

Une inversion du gradient de température est observée pour  $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$  lorsque les plaques bipolaires ont une température différente (cas (ii) et (iii)). Une différence de  $5^\circ\text{C}$  entre  $T_a$  et  $T_c$  n'est pas suffisante pour obtenir un flux de chaleur dirigé de la plaque la plus chaude vers la plus froide sur toute la gamme des densités de courant. De plus, on peut remarquer que la température au niveau de l'AME est quasi uniforme (exceptée dans le cas (ii)).

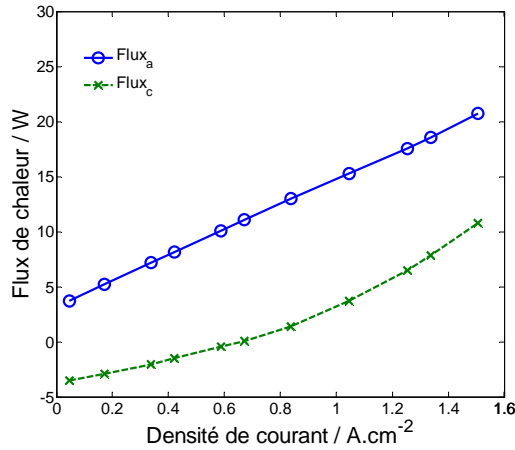
Ces mesures mettent en évidence une forte non uniformité de la température au sein de la pile. Considérer son fonctionnement comme isotherme n'est donc pas justifié.

#### 4.2 Mesure des flux de chaleur traversant les couches poreuses

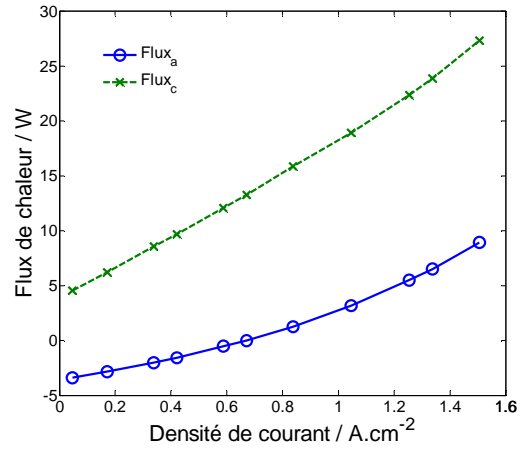
La figure 5 présente les mesures de flux de chaleur traversant les couches poreuses,  $\phi_a$  coté anode et  $\phi_c$  coté cathode. Les flux sont considérés positifs lorsqu'ils sont dirigés du terme source (AME) vers l'extérieur.



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



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



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

Figure 5 : Mesures des flux de chaleur à l'anode et à la cathode en fonction de la densité de courant

Pour les 3 configurations thermiques, on observe une augmentation du flux de chaleur en fonction de la densité de courant. En effet plus le courant augmente plus les irréversibilités sont grandes. Plus précisément, lorsque  $T_c = T_a$  (Fig 5(i)), les deux flux sont positifs, dirigés de l'AME vers l'extérieur. On observe que le flux de chaleur mesuré coté cathode est plus important que celui coté anode. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un flux d'eau plus important traverse la couche poreuse coté cathode et se condense au point froid c'est-à-dire dans le canal. Le flux d'eau condensée étant plus important à la cathode qu'à l'anode, la source de chaleur y est donc plus grande.

Lorsque  $T_c > T_a$  (Fig 5(ii)),  $\phi_a$  est toujours positif, car la température à l'anode est toujours supérieure à celle de la plaque bipolaire ( $T_a = 57.5^\circ\text{C}$  (Fig 4(ii))) tandis que  $\phi_c$  est d'abord négatif, dirigé de la plaque vers l'AME puis devient positif du fait de l'inversion du gradient de température. En effet, la température à la cathode devient supérieure à celle de la plaque bipolaire ( $T_c = 62.5^\circ\text{C}$ ), pour une densité de courant supérieure à  $1.04 \text{ A.cm}^{-2}$  (Fig 4(ii)).

Inversement lorsque  $T_a > T_c$  (Fig 5(iii)),  $\phi_c$  est toujours positif tandis que  $\phi_a$  change de signe, ceci étant dû à l'inversion du gradient coté anode, pour une densité de courant supérieure à  $1.04 \text{ A.cm}^{-2}$  également (Fig 4(iii)).

### 4.3 Calcul des conductivités thermiques apparentes des couches poreuses

Les mesures simultanées des températures aux électrodes et des flux de chaleur permettent d'obtenir *in-situ* la mesure de la conductivité thermique apparente des couches poreuses (MPL+GDL). En effet à l'aide d'une analogie électrique et en considérant un transfert de chaleur par conduction dans le sens de l'épaisseur, on relie par une résistance thermique, le flux de chaleur traversant la couche poreuse à l'écart de température aux bornes de celle-ci :  $\Delta T = R\Phi$ . La résistance dépendant de la conductivité du matériau, de son épaisseur et de sa surface ( $R = e/(\lambda S)$ ), il est ainsi possible de remonter à la conductivité thermique  $\lambda$ . Le calcul montre que la conductivité apparente des couches poreuses varie en fonction des flux d'eau les traversant [16]. Coté anode la conductivité varie de  $0.28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à faible flux d'eau, jusqu'à  $0.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à forts flux d'eau. Coté cathode, elle est comprise entre  $0.25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

## 5. Conclusion

Des mesures de température à l'électrode ont été effectuées à l'aide de fils de platine mis en place à l'interface MPL/électrode. La variation de la température des électrodes en fonction de la densité de courant a été mesurée pour 3 configurations thermiques. Une élévation de température de 4°C aux électrodes a été mesurée pour une densité de courant de 1.5 A.cm<sup>-2</sup>, démontrant les forts gradients de température existant au sein d'une pile en fonctionnement. Une modélisation de pile à combustible ne peut donc pas se faire en la considérant isotherme, la prise en compte de la variation spatiale de température est primordiale. Les mesures simultanées de température à l'électrode, de flux d'eau et de flux chaleur ont permis de mettre en lumière le caractère non isotherme de la pile.

## 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] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008), B294-B302.
- [6] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008), B427-B434.
- [7] S. Kim, M. M. Mench, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009), B353-B362.
- [8] S. Kim, M. M. Mench, *Journal of Membrane Science*, 328 (2009), 113-120.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] P. J. S. Vie, S. Kjelstrup, *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 1069-1077.
- [12] G. Zhang, L. Guo, L. Ma, H. Liu, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 3597-3604.
- [13] G. Zhang, S. Shen, L. Guo, H. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.120.
- [14] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin, S. Didierjean, *Journal of Power Sources*, 180 (2008), 748-754.
- [15] A.Z. Weber, M.A. Hickner, *Electrochimica Acta*, 53 (2008), 7668-7674.
- [16] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, O. Lottin, *Fuel Cells* (accepté pour publication le 7 novembre 2011).