

Une pile à combustible au design thermique optimisé

Gaël MARANZANA, Jérôme DILLET, Anthony THOMAS, Sophie DIDIERJEAN, Olivier LOTTIN

LEMETA - UMR 7563 CNRS – Université de Lorraine
2 avenue de la forêt de Haye – 54504 Vandoeuvre-les-Nancy
(Auteur correspondant : gael.maranzana@univ-lorraine.fr)

Résumé - Les performances électriques des piles à combustible sont fortement couplées aux transferts d'eau et de chaleur dans l'« assemblage membrane-electrode » (AME). Suite à une étude récente[5] qui a démontré qu'un gradient de température imposé entre les plaques anodique et cathodique pouvait améliorer les performances, une pile à combustible optimisée a été conçue et réalisée. L'objet de cet article est de présenter cette nouvelle géométrie et quelques règles qui ont permis sa conception.

Nomenclature

T	température, °C	U	tension, V
e	épaisseur, m	I	courant, A
L_v	chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau, $J.mol^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
F	Constante de Faraday	λ	conductivité thermique $W.m^{-1}K^{-1}$
N	densité de flux molaire de gaz, $mol.m^{-2}s^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
PCI	pouvoir calorifique inférieur, $Jmol^{-1}$	a	anode
S	surface, m^2	c	cathode
T	température, K	GDL	gaz diffusion layer

1. Introduction

Le fonctionnement du cœur des piles à combustible de type PEMFC est très sensible à la température. Une température élevée permet d'accélérer la cinétique des réactions chimiques et de faciliter l'évacuation de l'eau produite sous forme de vapeur. A l'opposé, une température basse est synonyme d'une bonne humidification de la membrane électrolyte. Il existe une température optimale de fonctionnement. On parle d'« une » température optimale parce qu'en pratique la pile à combustible est très compacte et faite de matériaux bons conducteurs de la chaleur. Mais de récents travaux ([1-5]) tendent à montrer que les gradients de températures établis dans le cœur de pile ont une influence non négligeable sur les transferts couplés de matière et de charge. Il n'existe pas seulement « une » température optimale mais plutôt « un champ » de température optimal. La thèse d'Anthony Thomas [5] a contribué à la compréhension des phénomènes couplés de transfert de chaleur, de matière et de charge en établissant entre autres qu'un gradient de température entre la cathode et l'anode d'une cellule de pile à combustible pouvait améliorer les performances électriques, en permettant une meilleure gestion des flux d'eau.

Suite à ces travaux de nature assez fondamentale, une géométrie de pile à combustible pourvue d'un système de refroidissement [6] qui permet l'établissement d'un gradient de température entre la cathode et l'anode a été imaginée. L'objectif de cette communication est de présenter cette pile à combustible au design thermique optimisé.

2. Transport couplé de chaleur et de matière dans le cœur des piles à combustible.

Comme le montre la figure 1, une cellule de pile à combustible est constituée d'une membrane électrolytique (d'épaisseur 20 à 100µm) prise en sandwich entre deux électrodes poreuses chargées en catalyseur (d'épaisseur 5 à 10µm). Le rôle de la membrane est de séparer les compartiments anodique alimenté en hydrogène et cathodique alimenté en oxygène. A l'anode, sur les sites catalytiques, l'hydrogène est dissocié en protons et en électrons. Les électrons vont travailler dans le circuit électrique extérieur alors que les protons vont pouvoir traverser la membrane pour rejoindre la cathode, où ils vont s'associer à l'oxygène et aux électrons pour former de l'eau. La réussite de cette conversion d'énergie chimique en énergie électrique est conditionnée par une bonne « gestion de l'eau ». En effet, la conductivité protonique de la membrane électrolytique est une fonction croissante de son humidité. Il est donc important de permettre sa bonne humidification, soit par l'apport de vapeur d'eau avec les gaz réactifs, soit par l'intermédiaire de l'eau produite par la réaction. A l'inverse, une trop grande quantité d'eau liquide se traduit par le noyage des sites catalytiques et donc l'arrêt de la réaction électrochimique.

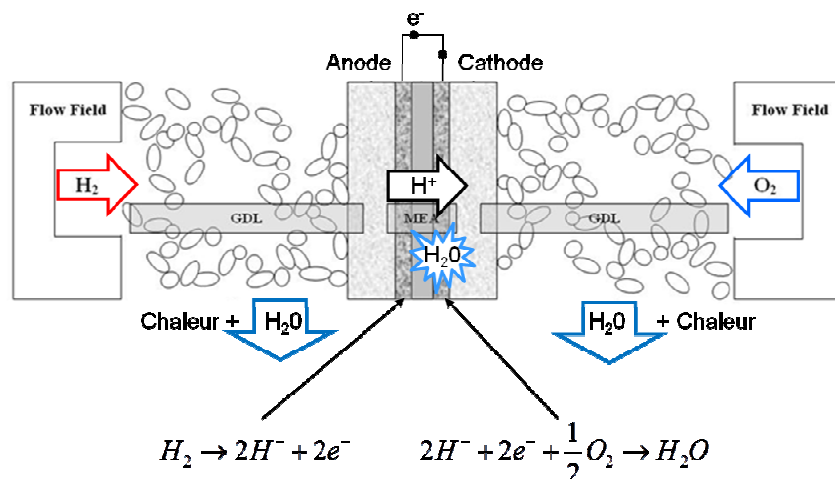


Figure 1 : principe d'une cellule de pile à combustible

Les mécanismes de transport de l'eau dans le cœur des piles à combustible sont essentiellement la diffusion et l'electro-osmose dans la membrane et la diffusion à travers les couches poreuses (GDL-Gaz Diffusion Layer) qui font le lien électrique et thermique entre les électrodes et les plaques d'alimentation – voir figure 1. Le phénomène de diffusion de la vapeur d'eau à travers les GDL est fortement couplé aux transferts de chaleur. Plus le gradient de température entre l'électrode et le canal d'alimentation est important, plus le gradient de concentration en eau est également important du fait de l'évolution exponentielle de la pression de vapeur saturante avec la température. Dans sa thèse, Anthony Thomas a bien démontré que le flux d'eau vapeur évacué à travers les GDLs était la conséquence directe du gradient de température. Ainsi on peut envisager de « piloter » le partage de l'eau produite entre la cathode et l'anode en « jouant » sur le gradient de température.

Comme le montre la figure 2, qui regroupe les courbes de polarisation d'une cellule pour différentes températures des plaques anodiques et cathodique, une cellule de pile à

combustible fonctionne mieux lorsque qu'un gradient de température est imposé entre les plaques cathode et anode. Le meilleur résultat est obtenu lorsque l'anode est plus froide que la cathode. Dans ce cas, la majeure partie de l'eau produite à la cathode traverse la membrane pour être évacuée coté anode. Les meilleures performances électriques obtenues peuvent s'expliquer par un noyage limité de la cathode et/ou une meilleure humidification de l'anode qui a tendance à s'assécher aux forts courants du fait du mécanisme d'electro-osmose.

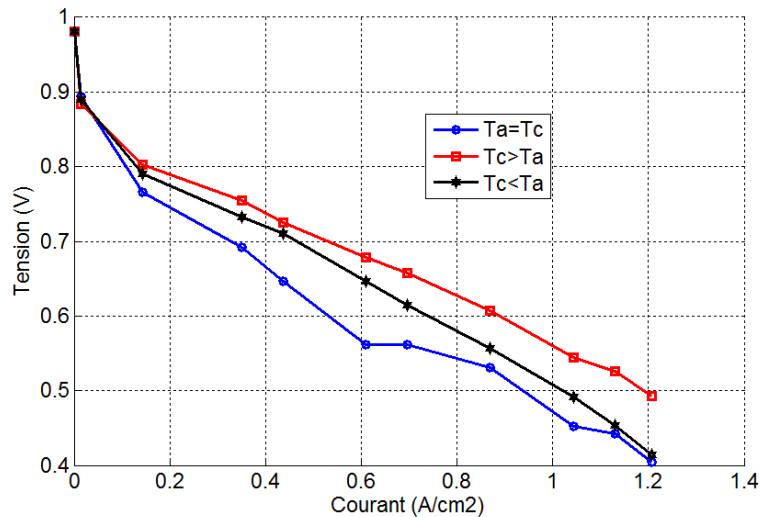


Figure 2 : courbes de polarisation pour une cellule de pile à combustible alimentée en gaz sec ($RH(H_2)=0\%$ $RH(air)=40\%$). La température moyenne est de 60°C . Un gradient de température de 5°C peut être imposé entre les plaques d'alimentation anodique et cathodique (cas $T_c > T_a$ ou $T_c < T_a$).

En pratique, le point de fonctionnement d'une telle cellule se situe autour $0.6-0.7\text{ V}$, et la densité de courant produite est de l'ordre de $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. De façon à pouvoir augmenter la puissance électrique, plusieurs cellules sont empilées et connectée en série pour augmenter la tension. On obtient alors une pile dont la géométrie est schématisée sur la figure 3.

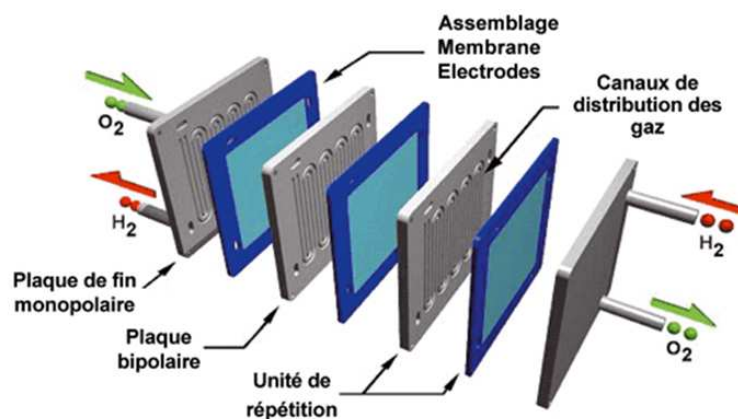


Figure 3 : empilement de 3 cellules

Les plaques bipolaires insérées entre deux cellules consécutives permettent l'alimentation en air d'une cathode d'un côté et en hydrogène d'une anode de l'autre côté. Par construction, les anodes et les cathodes sont donc couplées d'un point de vue thermique par l'intermédiaire de la plaque bipolaire qui est bonne conductrice de la chaleur. Cette géométrie classique ne permet donc pas en pratique de créer un gradient de température entre l'anode et la cathode.

3. Géométrie de pile à la conception thermique optimisée

3.1. Découplage thermique des anodes et cathodes

De façon à pouvoir bénéficier de l'effet positif du gradient de température, un empilement original pour lequel chaque plaque insérée entre deux cellules consécutives alimentera soit deux anodes, soit deux cathodes a été conçu. Ainsi, les anodes seront découplées des cathodes sur le plan thermique. Il sera alors possible de refroidir uniquement les anodes pour générer le gradient de température. Comme le montre la figure 4, une plaque bipolaire est constituée de deux anodes ou de deux cathodes. Ces électrodes n'étant pas au même potentiel électrique, il est nécessaire d'isoler électriquement les deux côtés de la plaque bipolaire. Ici, la plaque bipolaire est composée de deux plaques monopolaires, de deux demi ailettes de refroidissement isolées électriquement par une feuille isolante et de deux joints d'étanchéité.

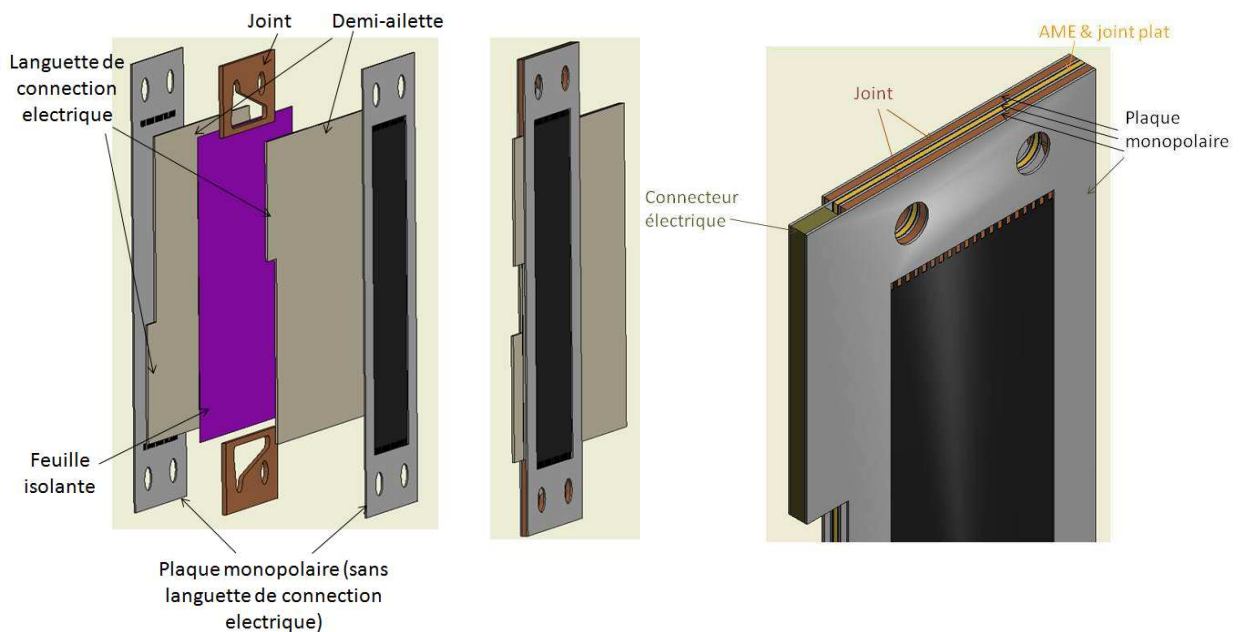


Figure 4 : a) plaque bipolaire avec ailette de refroidissement : cette plaque permet d'alimenter deux anodes ou deux cathodes. b) assemblage d'une cellule entre deux plaques bipolaires (sans ailette de refroidissement)

Le courant électrique n'étant plus en mesure de traverser la plaque bipolaire d'une cathode à l'anode adjacente, il est nécessaire de l'extraire dans le plan de la cellule par l'intermédiaire de la languette de connexion électrique. Une pièce supplémentaire appelée connecteur électrique permet alors le lien électrique entre les cathodes et anodes consécutives. Le schéma électrique équivalent au système est représenté sur la figure 5

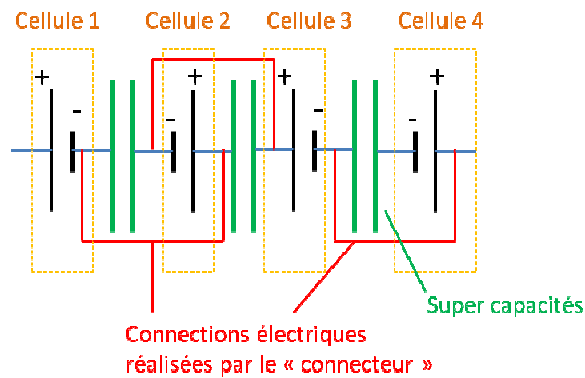


Figure 5 : schéma électrique de l'empilement. Ici, la feuille isolante est remplacée par une supercapacité plane, ce qui permet la construction d'un hybride « pile à combustible-super capacité ».

La photo du démonstrateur réalisé sur ce principe est présentée ci-dessous :

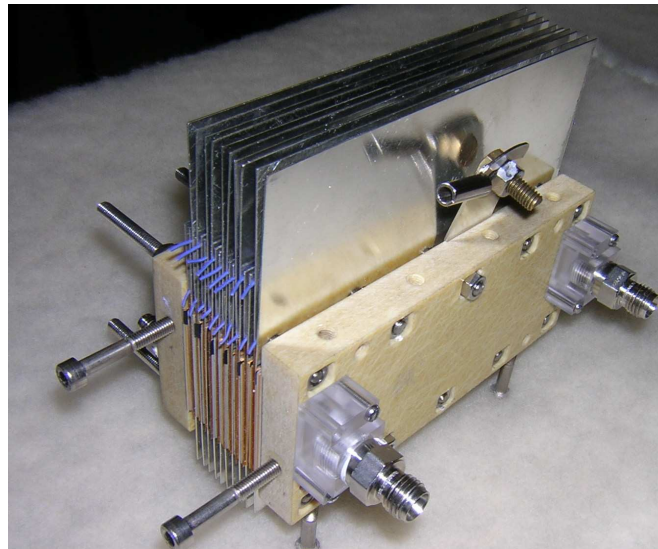


Figure 6 : photo du démonstrateur

3.2. Evaluation du gradient de température effectif

En pratique, le gradient de température est créé parce que seules les anodes sont refroidies par des ailettes. Le gradient n'existera donc pas pour les faibles densités de courant lorsque la puissance thermique dissipée sera faible. Les températures des plaques anodes et cathodes ne peuvent pas être régulées comme dans le cas d'une mono-cellule instrumentée. De plus il existe un court-circuit thermique entre l'anode et la cathode d'une même cellule du fait du pourtour de la surface active qui sert à l'étanchéité : le joint d'étanchéité présent sur la circonférence de la surface active crée un contact thermique direct entre l'anode et la cathode d'une même cellule. La question qu'on se pose ici est donc de savoir si la géométrie proposée est réellement à même d'engendrer un gradient de température entre l'anode et la cathode ?

Anthony Thomas a montré au cours de sa thèse [5] que les transferts thermiques dans le cœur de pile avaient lieu par conduction et changement de phase selon le schéma électrique équivalent de la figure 7. La température de l'assemblage membrane-électrode T_m est

uniforme du fait de sa forte conductivité thermique comparée à celle des GDL. Les températures des plaques anode et cathode sont notées T_a et T_c . Le transfert thermique à travers les GDL est bien représenté par une résistance au transfert de chaleur par conduction en parallèle à une source de chaleur relative au transfert de chaleur par changement d'état de l'eau. Cela signifie que l'eau s'évapore à l'électrode, traverse la GDL sous forme vapeur, et condense dans le canal d'alimentation.

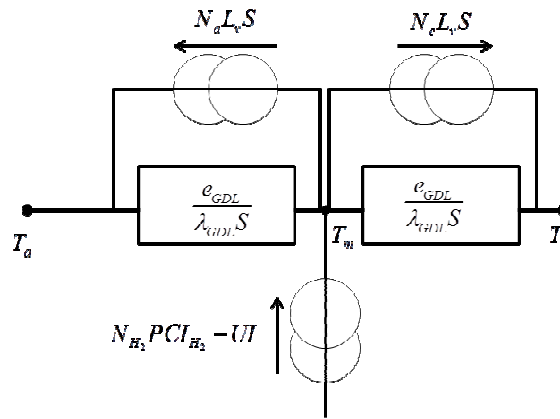


Figure 7 : schéma électrique équivalent au transfert thermique dans le cœur de pile

Le flux de vapeur d'eau en $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ est noté N_a à l'anode et N_c à la cathode. L_v est la chaleur latente de vaporisation molaire de l'eau et S la surface active de la cellule. Le flux de chaleur total dissipé au niveau de l'assemblage membrane-électrode est égal au débit molaire d'hydrogène consommé multiplié par son pouvoir calorifique inférieur (PCI) moins la puissance électrique produite (UI). La conductivité thermique effective des GDL utilisées ici a été mesurée in situ par Anthony Thomas ($\lambda=0.25\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : elle est la même à l'anode et à la cathode (la conduction a lieu essentiellement dans les fibres des GDLs et les contacts thermiques entre fibres sont bons)

Dans le cas où seule l'anode est refroidie et si on considère le court-circuit thermique du au joint sur le pourtour de la surface active, le schéma équivalent de la cellule devient celui de la figure 8.

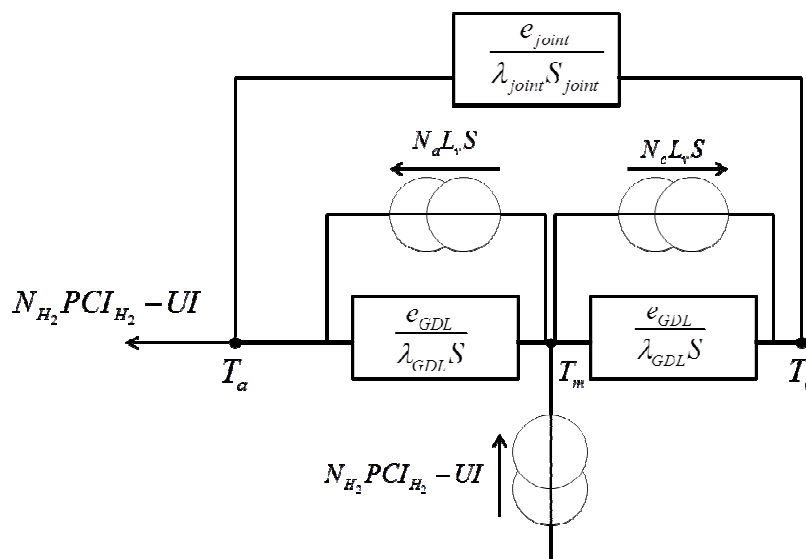


Figure 8 : schéma électrique équivalent au transfert thermique dans une cellule de la pile à la conception optimisée (seule la plaque anodique est refroidie)

La différence de température entre l'anode et la cathode va donc dépendre de la répartition des flux d'eau N_a et N_c . Il est possible de calculer cette répartition en se donnant les coefficients de diffusion de l'eau dans les GDL et la membrane ainsi que le coefficient d'électro-osmose [5]. Cependant cela demanderait quelques compléments à propos du modèle de transport de l'eau qu'on ne peut développer ici. Considérons donc deux cas extrêmes : soit toute l'eau est évacuée à l'anode ($N_c=0$), soit le contraire ($N_a=0$), avec $N_a+N_c=I/2F$.

Les performances électriques de la cellule ($U.I$) seront approchées par l'expérience de la figure 2 pour $T_a < T_c$. Il est possible de modéliser le transfert de charges couplé au transfert de chaleur et de matière mais ce n'est pas le sujet de cet article.

On déduit du schéma de la figure 8, l'écart de température entre la plaque anode et cathode :

$$T_c - T_a = \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}S} \frac{N_{H_2} PCI_{H_2} - UI + N_c L_v S - N_a L_v S}{2 \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}S} \left/ \frac{e_{joint}}{\lambda_{joint}S_{joint}} + 1 \right.}$$

Cet écart de température est représenté sur la figure 9 en fonction de la densité de courant produit pour les deux cas envisagés ($N_a=0$ ou $N_c=0$). La figure 9 présente également l'hypothèse sur les performances électriques, choisies égales au cas de la figure 2 pour $T_c > T_a$. Cette hypothèse permet de calculer le terme source de chaleur.

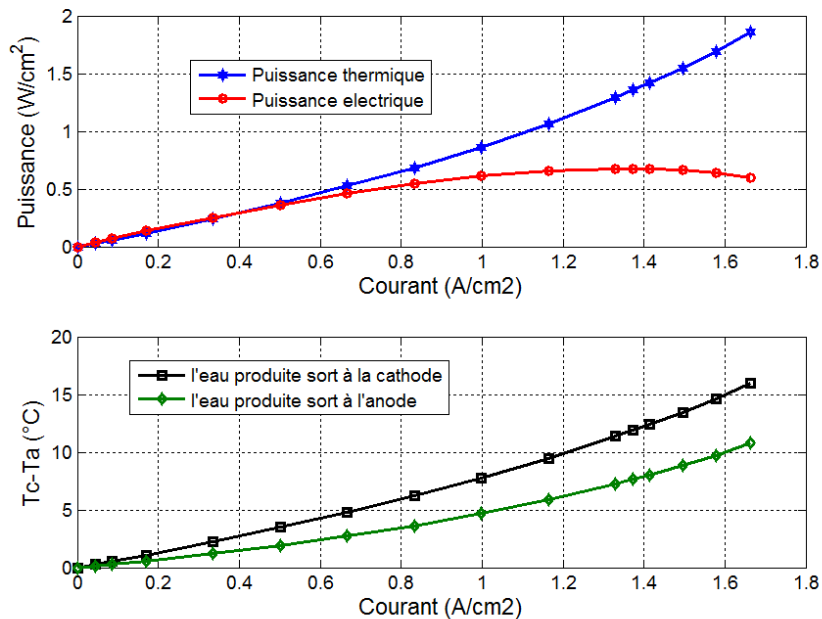


Figure 9 : hypothèse sur les performances électriques de la cellule et écart de température entre les plaques anodiques et cathodique pour les deux cas extrêmes du partage de l'eau ($N_a=0$ ou $N_c=0$)
 $e_{GDL}=250\mu m$ - $e_{joint}=600\mu m$ - $\lambda_{GDL}=0.25 Wm^{-1}K^{-1}$ - $\lambda_{joint}=0.5 Wm^{-1}K^{-1}$ - $S=24cm^2$ - $S_{joint}=20cm^2$

Le modèle conduit donc à une prédiction de l'écart de température entre anode et cathode de l'ordre de 5°C pour une densité de courant de 1 A.cm⁻². Cet écart de température est suffisant pour que toute l'eau produite sorte côté anode et que les performances électriques soient ainsi optimisées [5]. En conclusion, la géométrie de pile au design thermique optimisé permet bien de créer un gradient de température entre la cathode et l'anode. Ce gradient est de l'ordre de 5°C pour la densité de courant utilisée en pratique de 1A/cm².

4. Conclusion

Les performances électriques des piles à combustible sont fortement couplées aux transferts d'eau et de chaleur dans le cœur de pile. Suite à la thèse d'Anthony Thomas qui a démontré qu'un gradient de température entre les plaques anodique et cathodique pouvait améliorer les performances, nous avons conçu et réalisé une pile à combustible dont les plaques distributrices sont découplées d'un point de vue thermique. Ceci permet de ne refroidir que l'anode et ainsi de créer un gradient de température de l'ordre de 5°C pour une densité de courant pratique de 1A.cm⁻². Cette nouvelle géométrie fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Références

- [1] A.Z. Weber, J. Newman, Coupled thermal and water management in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2205.
- [2] Y.Wang, C.Y.Wang, A nonisothermal, two-phase model for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1193.
- [3] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, Understanding liquid water distribution and removal phenomena in an operating PEMFC via neutron radiography, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B294.
- [4] R. Zaffou, J.S. Yi, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Temperature-driven water transport through membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A418.
- [5] A. Thomas, Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes, thèse de l'Université de Lorraine soutenue le 23 novembre 2012.
- [6] G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, A. Thomas, S. Didierjean, *Architecture fluide, thermique et électrique d'un stack de pile à combustible, Brevet d'invention, dépôt en cours.*