

Influence des cycles hygrothermiques sur la chute des performances de la membrane en Nafion[®] d'une pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Adil Atifi^{1*}, Hamid Mounir¹, Abdellatif EL Marjani¹

¹Equipe TurboMachine, Université Mohammed V Agdal, Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, EMI B.P : 765 Avenue Ibn Sina, Agdal, Rabat, Maroc

^{1*}adilatifi@research.emi.ac.ma

¹mounir@emi.ac.ma

Résumé :

Cet article présente les résultats d'une étude partielle qui fait partie d'un travail de modélisation d'une pile à combustible de type(PEMFC) et leur évolution en fonction des paramètres de fonctionnement à l'aide des simulations numériques élaborée sous un logiciel CFD. Les résultats obtenus montrent que plus la température et la teneur en eau augmentent plus la conductivité protonique de la membrane augmente et que la diminution de l'épaisseur de celle-ci assure une hydratation bien équilibrée. Cependant pour les températures élevées et les fortes densités de courant l'évaporation de l'eau s'accélère on assiste à un assèchement du coté anodique et noyage du coté cathodique ce qui engendre le risque de fissuration de la membrane sous l'effet des cycles de déformations hygrothermiques.

Mots clés : Transfert de chaleur, transfert de masse, diffusion, déformation hygrothermique, Nafion, pile PEMFC

Introduction

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans le domaine de production de l'énergie électrique. Parmi les piles qui reçoivent une attention particulière, on trouve celles à électrolyte polymère PEMFC. L'avantage de ce type de pile est l'utilisation d'une variété de combustibles: H₂, H₂O, CO, CO₂ et CH₄ et produisent de l'énergie électrique à partir de réactions chimiques.

La pile que nous allons étudier, comme le montre la figure.1, est constitué d'un assemblage de cellules élémentaires. Chaque cellule est composée de l'électrolyte (membrane), l'anode, la cathode et les diffuseurs.

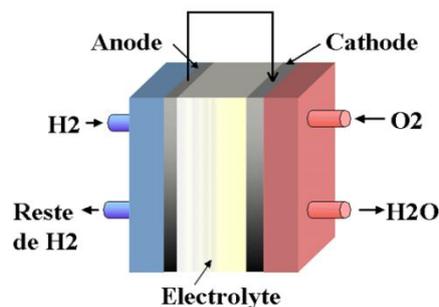


Fig1. Différents constituants de la pile

1. Modélisation

1.1. Conductivité protonique de la membrane:

La conductivité protonique de la membrane est fortement liée à la température de fonctionnement et à son état d'hydratation. Une bonne humidification de la membrane est alors nécessaire pour augmenter la conductivité protonique et par suite diminuer les chutes du potentiel provenant des pertes ohmique, selon le modèle empirique de Springer et al la conductivité protonique de la membrane est donnée [1]:

$$\sigma = (0.5139\lambda - 0.326) \cdot 10^{-2} e^{1267(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})} \quad \text{pour } \lambda > 1 \quad (1)$$

La résistance de la membrane s'écrit alors:
$$R = \int_0^{Lm} \frac{dx}{\sigma(x) \cdot A}$$

La conductivité spécifique de la membrane selon la modèle de mosdale [2] :

$$\sigma = \frac{5.5 \cdot 10^{-3} (\lambda - 0.0634 - 3i) e^{1267(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})}}{(1 + 0.03i + 0.062(\frac{1}{303})^2 (i)^{2.5})} \quad (2)$$

Avec,

i : courant traversant la cellule (A/cm²),

λ : La teneur en eau,

T : la température de la membrane (K)

1.2. Transport de l'eau dans la membrane :

Le transport de l'eau dans la membrane est gouverné par deux contributions principales :

Un flux diffusif engendré par les gradients de concentration en eau et un flux électro-osmotique traduisant le cortège de la molécule d'eau emporté par chaque proton.

Selon le modèle de Springer [3], Hinatsu et al [4] la teneur en eau dépend de la température et l'humidité relative :

$$\begin{aligned} \lambda_{80^\circ} &= 0.3 + 10.8HR - 16HR^2 + 14.1HR^3 \\ \lambda_{30^\circ} &= 0.043 + 17.81HR - 39.85HR^2 + 36HR^3 \end{aligned}$$

avec $HR = P/P_{Sat}$

Le flux d'eau dans la membrane est donné par l'équation suivante [5] :

$$N_{H_2O} = n_d \frac{i}{F} - D_{H_2O}^m \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

$$n_d = \frac{2.5i}{22F} \lambda$$

Par suite
$$N_{H_2O} = \frac{2.5i}{22F} \lambda - D_{H_2O}^m \frac{\rho d\lambda}{EW dx}$$

n_d : Coefficient de transport de l'eau par électro-osmose

c : Concentration de l'eau dans la membrane (mol/ m³)

N_{H_2O} : Densité de flux d'eau (mol/m²/s)

λ_a, λ_c : Teneur en eau aux interfaces (anode/membrane et cathode /membrane)

1.3. Transfert de chaleur dans la membrane

On distingue trois types de source de chaleur dans la membrane :

- L'effet joule (irréversible) provoqué par la résistance au transfert protonique dans membrane .

$$Q_j = R_j \cdot i^2 \quad (W/m^2) \quad (4)$$

- Source réversible provenant des demi-réactions et responsable de création d'entropie liée à la réaction globale [6] ici considèrent que l'oxydation de l'hydrogène n'entraîne pas de dégagement de chaleur et la réduction d'oxygène est seule responsable de la création d'entropie liée à la réaction globale

$$Q_a^{reac} = 0 \quad \text{et} \quad Q_c^{reac} = -48.7 \frac{i}{2F} \quad (W/m^2)$$

(5)

- Source de chaleur irréversible associée aux surtensions aux électrodes (Activations)

$$Q_c^{act} = |\eta_c| i \quad \text{et} \quad Q_a^{act} = \eta_a i \quad (W/m^2)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{nF\alpha_c} \left[\ln \frac{i}{i_{oc}} + \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \right], \quad \eta_a = \frac{RT}{nF\alpha_a} \left[\ln \frac{i}{i_a} + \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \right] \quad (6)$$

Tableau1 : Valeurs des paramètres électrochimiques

Teneur en eau	(λ)	-
Humidité relative	HR	-
Coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane	$D_{H_2O}^m (m^2/s)$	$1.25 \cdot 10^{-9}$
Masse volumique de la membrane sèche	$\rho_{dry} (Kg/m^3)$	2020
Poids équivalent	EW (g/mol)	1100
Constante de Faraday	F(C)	96485
Epaisseur de la membrane (selon l'axe (ox))	$L_m (\mu m)$	230
Constante des gaz parfaits	R (J/mol/K)	8.34
Température	T(K)	353.15
Densité de courant d'échange à la cathode/Anode	$i_{0,c} (A/cm^2)$	$1 e-9 / 1 e-3$
Courant limite	$I_0 (A/m^2)$	16000
Surface de l'électrode	A(Cm^2)	25
α_a/α_c		0.5/1
Pression de la cathode		3e5pa
Pression de l'anode		3e5pa
HR _a	-	40%
HR _c	-	60%

1.4. Déformations hygrothermique

Pour caractériser le comportement mécanique du Nafion117 et quantifier l'influence de la température et de l'humidité relative on utilise la loi de Hooke généralisé :

$$\sigma = G \xi$$

$$\text{Avec,} \quad \xi = \xi_e + \xi_p + \xi_t + \xi_s$$

ξ_e , ξ_p , ξ_s , et ξ_t sont respectivement, les déformations élastiques, plastiques, thermiques et hygrométriques

Les déformations hygrothermiques sont données par l'équation suivante [7]:

$$\xi_s = \sum_{i,j=1}^4 C_{ij} T^{4-i} HR^{4-j} \quad (7)$$

2. Résultats et discussions

2.1 Evolution de la conductivité protonique de la membrane:

Nous remarquons que la conductivité protonique évolue proportionnellement avec la teneur en eau et que la température repousse la pente vers les valeurs les plus élevées. En effet, une membrane suffisamment hydratée accompagnée d'une température suffisamment élevée minimise la résistance au transport protonique.

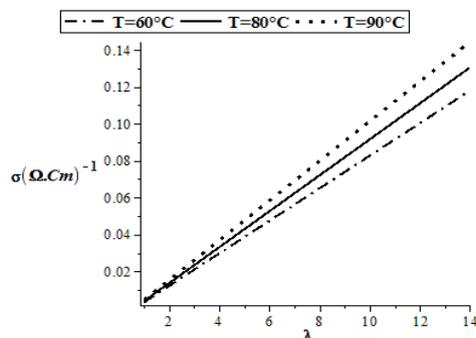


Fig.2 : Evolution de la conductivité protonique en fonction de la température et la teneur en eau

2.2 Evolution du flux d'eau produit dans la membrane

Le flux d'eau est compté positivement de l'anode vers la cathode. Selon les simulations ci-dessous nous remarquons que le flux d'eau est directement proportionnelle à la densité du courant et qu'aux faibles densités de courant le flux d'eau se dirige de la cathode vers l'anode. Le flux d'eau est donc imposé par le flux diffusif, or pour les grandes densités de courant le flux électro-osmotique prédomine et l'eau est alors transportée de l'anode vers la cathode cela risque d'assécher l'anode et noyer la cathode. La diminution de l'épaisseur de la membrane repousse le flux d'eau vers les valeurs négatives ce qui implique une hydratation équilibrée de la membrane. D'autre part l'humidité des gaz joue un rôle important dans la gestion de l'eau puisque la teneur en eau à l'interface électrode/membrane dépend de ce facteur, ce qui permet d'assurer bonne gestion de l'eau tant que l'hydratation des gaz est importante du côté anodique.

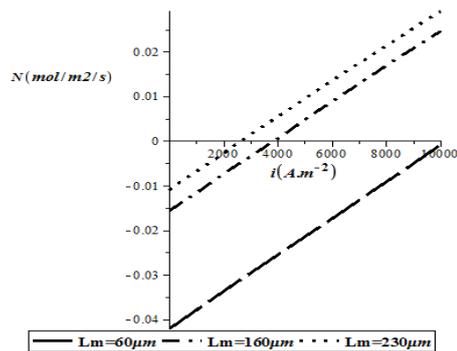


Fig.3a Influence de l'épaisseur sur le flux d'eau

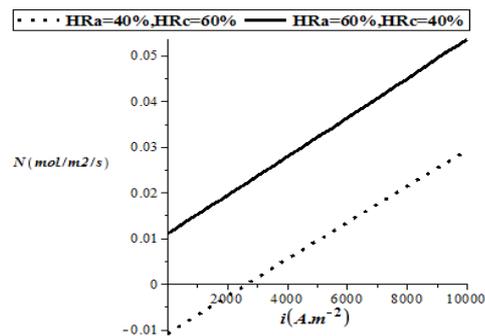


Fig.3b Influence de l'humidité relative des électrodes

2.3 Evolution des différentes sources de chaleur:

Selon les figures (Fig.4a et Fig.4b) on déduit les remarques suivantes :

- Pour les faibles densités de courant on observe un faible écart entre les pertes de puissances par activation et celles provenant de l'entropie de réaction avec des pertes de puissances par effet joule encore plus faible et cela à cause du choix d'une membrane suffisamment hydratée ($\lambda=14$ et $\lambda=10$).
- Pour les moyennes et les fortes densités de courant, les chaleurs dégagées n'évoluent pas de la même façon, les pertes induites des surtensions d'activation sont à l'origine de la majeure partie de la chaleur dégagée. En effet, une température très élevée risque d'assécher les électrodes et par suite influencer ce type de pertes.
- La puissance dissipée par effet joule devient de plus en plus importante, notamment aux fortes densités de courant, plus la température et la teneur en eau augmentent plus ce type de pertes diminue.

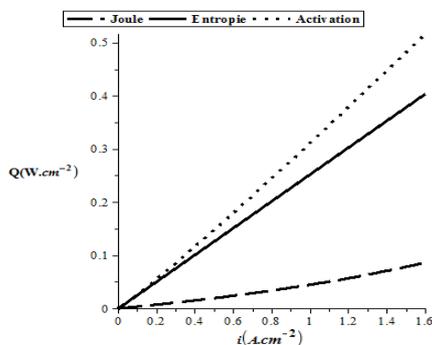


Fig.4a Evolution des différentes sources de chaleur ($\lambda=14, T=80^\circ\text{C}$)

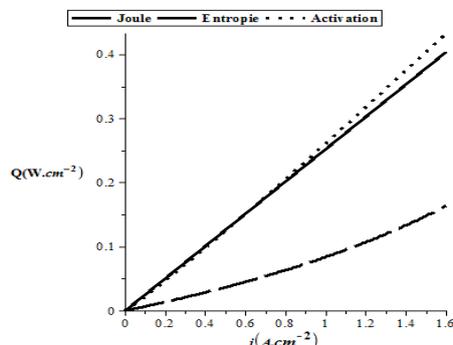


Fig.4b Evolution des différentes sources de chaleur ($\lambda=10, T=30^\circ\text{C}$)

2.4 Evolution des déformations hygrothermiques:

L'évolution des déformations hygrothermiques en fonction de la température et de l'humidité de la membrane sont représentées sur le graphe de la figure (5).

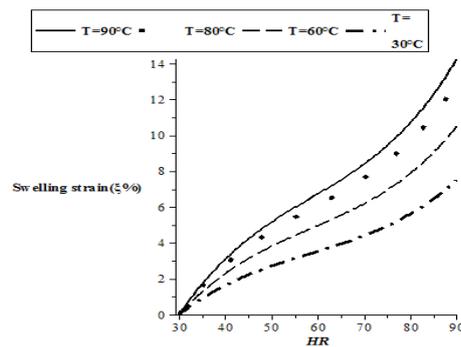


Fig5 : Evolution des déformations hygrothermiques

L'eau provenant des diffuseurs s'accumule et augmente le taux d'hydratation et cause un gonflement de la membrane. Les cycles de sorption et désorption aux interfaces engendrent des gradients de pressions qui se traduisent en déformations. D'autre part la répartition non uniforme des sources de chaleur ainsi que les cycles de démarrage/arrêt peuvent engendrer de forts gradients thermiques qui se traduisent aussi en déformations cycliques.

Conclusion :

La modélisation et la résolution des équations qui régissent le processus de production de l'énergie par les piles PEMFC ont permis l'identification de ses principales performances. Les résultats montrent une augmentation de la conductivité protonique de la membrane en fonction de la température et de la teneur en eau aussi une augmentation des contraintes hygrothermiques ce qui influence sur la stabilité mécanique de la membrane et accélère sa dégradation. L'hydratation des gaz influence la teneur en eau de la membrane, nous avons montré qu'une épaisseur mince minimise les pertes par effet joule et évite l'assèchement du côté anodique. La gestion thermique est donc couplée à la gestion de l'eau et les deux facteurs combinés assurent un rendement élevé et diminuent la vitesse de dégradation de la pile dues au cycle des contraintes thermiques et les cycles de gonflement-dégonflement Enfin il est à signaler la nécessité d'optimiser le circuit de refroidissement pour une bonne gestion thermique.

Reference:

- [1] T. E. Spriger, T. A. Zawodsinski, and S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, J. Electrochem. Soc., 138(8)/2334-2342, 1991
- [2] D. CANDUSSO, thèse INP-Grenoble, KEG, 2002 "hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'une véhicule électrique"
- [3] T. E. Spriger, T. A. Zawodsinski, and S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, J. Electrochem. Soc., 138(8)/2334-2342, 1991
- [4] J. T. Hunatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water vapor, Electrochem. Soc., 141(6):1493-1498, 199
- [5] J. R. Julien Rhamousse, LOTTIN, S. DIDIERJEAN, D. MAILLET, Heat sources in Proton exchange membrane (PEM) fuel cells, Journal of power sources, 192(2), pp.435, 2009
- [6] S. Kjelstrup and A. Rosjorde. In 16th international conference on efficiency. In 16th international conference effcosts 2003, 30-2 juillet 2003
- [7] Kusoglu, A.; Karlsson, A. M.; Santare, M. H.; Cleghorn, S.; Johnson, W. B. Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses. J. power sources, 2007; 170(2):345-358.