



Effect of hygrothermal cycles on physicochemical behavior of a PEM (Proton Exchange Membrane) [L'effet des cycles hygrothermiques sur le comportement physicochimique d'une PEM (Proton Exchange Membrane)]

A. Atifi^{1*}, H. Mounir¹, A. EL Marjani¹

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

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding author: E-mail: adilatifi@research.emi.ac.ma; Tel: (+2120650633562)

Résumé :

L'objectif de cette étude est d'analyser les phénomènes de transport de masse et de chaleur dans le cœur d'une pile à combustible de type (PEMFC) pour mieux comprendre le comportement physico-chimique de la membrane à l'aide des simulations numériques avec un logiciel CFD et confirmés par des résultats expérimentaux. Les résultats montrent que plus la température et la teneur en eau augmentent dans la membrane plus la conductivité protonique augmente et que la résistance spécifique diminue. En effet, notamment pour une forte densité de courant et une température élevée l'évaporation de l'eau s'accélère sous l'effet du flux électro-osmotique, on assiste donc à un noyage du côté de la cathode et assèchement du côté de l'anode, ce dernier en plus des cycles de déformations hygrothermiques engendre le risque de fissuration de la membrane et par la suite favoriser la perméabilité des gaz. Les résultats nous ont montré aussi l'influence de l'épaisseur sur la gestion de l'eau.

Mots clés : PEMFC, déformations hygrothermiques, Nafion, transfert de masse

Abstract:

The objective of this study is to analyze the coupled heat and mass transport in a PEM fuel cell and to better understand the physicochemical behavior occurring in the membrane using numerical simulations developed under CFD software and confirmed by experimental results. The results show that the membrane proton conductivity increases and the membrane specific resistance decreases with increasing temperature and water content. Indeed, particularly at high current densities the water-back-diffusion may be insufficient to counteract the anode drying effect due to the electro-osmotic drag and the risk of cathode flooding particularly occurs. Furthermore hygrothermal cycles and the membrane drying create the risk of cracking of the membrane and subsequently promote the permeability of gases. The results have shown us also the influence of the thickness on water management.

Keywords: PEMFC, hygrothermal strain, Nafion, mass transfer

1. Introduction

Face à l'explosion de la consommation énergétique mondiale et les dangers qui en résultent et avec la récente flambée des prix du pétrole. Les recherches scientifiques s'accroissent de plus en plus vers les piles à combustibles comme la solution du futur dans le domaine de production de l'énergie électrique et la protection de l'environnement. Parmi les piles qui reçoivent une attention particulière, on trouve celles à électrolyte polymère (PEMFC). Ce type de pile produit de l'énergie électrique à partir des réactions chimiques tout en dégageant de la chaleur. La pile que nous allons étudier, comme le montre la figure 1 ci-dessous est constituée d'un assemblage de cellules élémentaires. Chaque cellule est composée de l'anode, la cathode, les diffuseurs et de l'électrolyte (en Nafion). Les réactions d'oxydoréduction à l'anode et à la cathode conduisent à la formation de l'eau. La membrane est imperméable au gaz (H_2 et O_2) et ne laisse diffuser que les protons (H^+) en vue de produire de l'électricité par la collection des électrons à travers un circuit extérieur et éviter le risque de mélange des gaz, vu l'inflammabilité de l'hydrogène à l'oxygène.

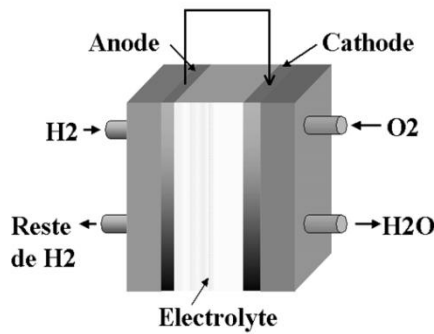


Figure 1 : Constituants d'une pile à combustible

2. Modélisation

2.1. Conductivité protonique et résistance spécifique 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 ohmiques, selon le modèle empirique de Springer et al. La conductivité protonique de la membrane est donnée [1]:

$$\sigma = (0.5139\lambda - 0.326) \cdot 10^{-2} e^{1267 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)}$$

La résistance de la membrane s'écrit alors:

$$R = \int_0^{L_m} \frac{dx}{\sigma(x) \cdot A}$$

La résistance spécifique de la membrane est définie selon le modèle [2,3]:

$$\rho(\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{181.6 \left(1 + 0.03 \left(\frac{i}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i}{A} \right)^{2.5} \right)}{\left(\lambda - 0.0634 - 3 \left(\frac{i}{A} \right) \right) e^{1267 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)}}$$

Avec,

A : Surface de l'électrode

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

T : la température de la membrane(K),

λ : La teneur en eau

2.2. 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 et al. [4], et Hinatsu et al. [5] la teneur en eau dépend de la température et l'humidité relative :

$$\lambda_{80^\circ} = 0.3 + 10.8HR - 16HR^2 + 14.1HR^3$$

$$\lambda_{30^\circ} = 0.043 + 17.81HR - 39.85HR^2 + 36HR^3$$

$$\text{Avec } HR = P/P_{\text{Sat}}$$

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

$$N_{H_2O} = n_d \frac{i}{F} - D_m^{H_2O} \frac{dc_{H_2O}}{dx}$$

D'où

$$N_{H_2O} = \frac{2.5i}{22F} \lambda - \frac{\rho D_m^{H_2O}}{EW} \times \frac{d\lambda}{dx}$$

n_d : Coefficient de transport de l'eau par électro-osmose
 c_{H_2O} : Concentration de l'eau dans la membrane (mol/ m³)
 N_{H_2O} : Densité de flux d'eau (mol/m²/s)
 EW : Poids équivalent de la membrane sèche (g/mol)
 ρ : Masse volumique de la membrane sèche (g/cm³)

2.3. Sources 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 la membrane.

$$Q_j = R_j \cdot i^2 \quad (\text{W/m}^2)$$

- Source réversible provenant des demi-réactions et responsable de création d'entropie liée à la réaction globale [6]. Pour notre modVue la rapidité de la cinétique de la demi-réaction du coté de l'anode on considère 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.

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

- Source de chaleur irréversible associée aux surtensions aux électrodes (Activation et concentration)

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

Les surtensions du coté de la cathode sont donnée par l'expression suivante :

$$\eta c = \frac{RT}{nF \alpha_c} \left[\ln \frac{i}{i_{0c}} + \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \right]$$

Table1 : Valeurs des paramètres physicochimiques

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 10 ⁻⁹
Masse volumique de la membrane sèche	ρ (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 (μ 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	$i_{0,c} / i_{0,a}$ (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
Coefficient de transfert à l'anode/cathode (α_a / α_c)	-	0.5/1
Pression de la cathode	Pa	3 e 5pa
Pression de l'anode	Pc	3e5pa
HR _a	-	40%
HR _c	-	60%

2.4. Déformations hygrothermique

Pour caractériser le comportement mécanique de la membrane en Nafion et quantifier l'influence de la température et de l'humidité relative on utilise la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma = G \xi$$

Avec,

$$\xi = \xi_e + \xi_p + \xi_t + \xi_s$$

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]:

$$\xi_{HT} = \sum_{i,j=1}^4 C_{ij} T^{4-i} HR^{4-j}$$

C_{ij} : se sont des constantes

3. Résultats et discussions

3.1. Evolution de la conductivité protonique et la résistance spécifique de la membrane:

Selon les figures (1) et (2), on remarque que la conductivité protonique évolue proportionnellement à la teneur en eau et que la température repousse la pente vers les valeurs les plus élevées. En effet, pour les températures élevées une membrane suffisamment hydratée la résistance au transport protonique décroît d'une façon remarquable.

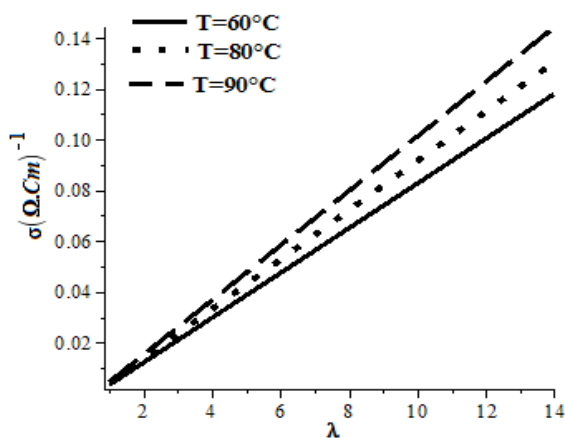


Figure 2: Evolution de la conductivité protonique

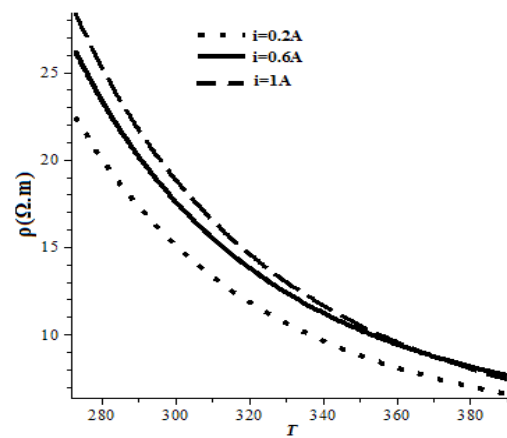


Figure 3: Evolution de la résistance spécifique

3.2. 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 (figure.4 et figure.5) nous remarquons que le flux d'eau est directement proportionnel à la densité du courant et qu'aux faibles densités de courant le flux d'eau se dirige de la cathode vers l'anode.

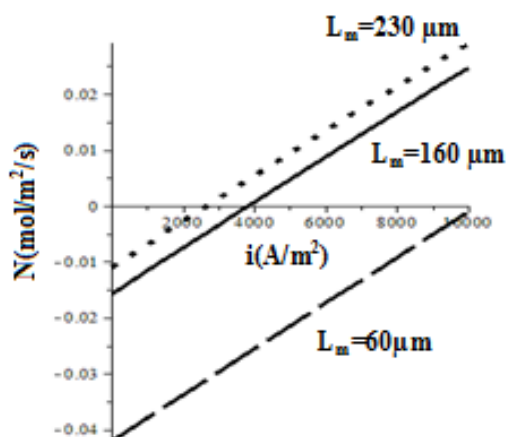


Figure 4 : Evolution du flux d'eau ($N=f(L_m, i)$)

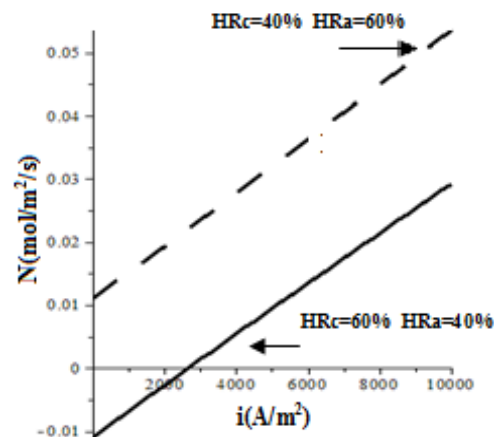


Figure 5 : Evolution du flux d'eau ($N=f(HR, i)$)

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. Par conséquent 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 une bonne gestion de l'eau tant que l'hydratation des gaz est importante surtout du côté anodique.

3.3. Evolution des différentes sources de chaleur

Selon les figures (Fig.6) et (Fig.7) on déduit les remarques suivantes :

- Pour les faibles densités de courant on observe un faible écart entre les pertes de puissances d'origine de surtension et celles provenant de l'entropie de réaction et les pertes de puissances par effet joule 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 et de concentration 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 important, notamment aux fortes densités de courant, plus la température et la teneur en eau augmentent plus ce type de pertes diminue.

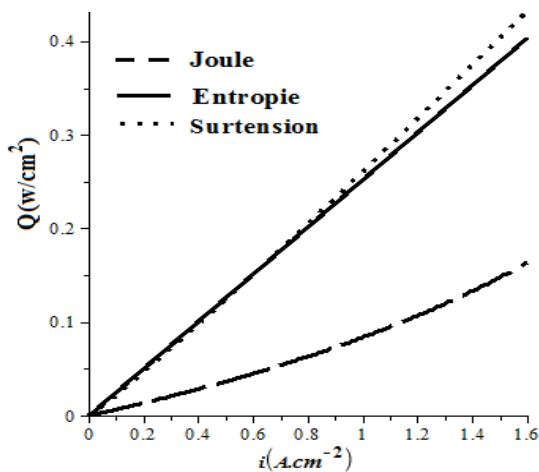


Figure 6 : Evolution des sources de chaleur ($\lambda=10$, $T=30^\circ\text{C}$)

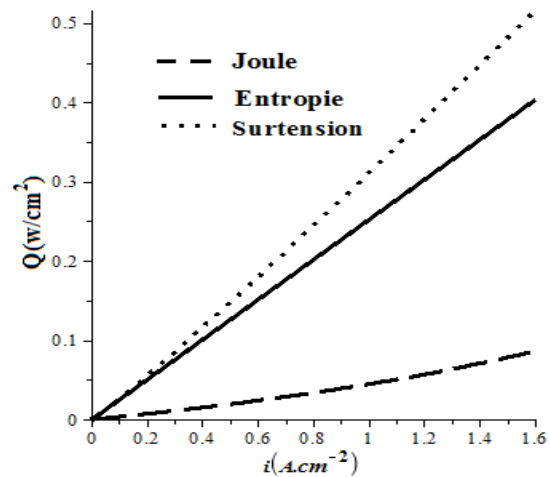


Figure 7 : Evolution des sources de chaleur ($\lambda=10$, $T=30^\circ\text{C}$)

3.4. 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 (8).

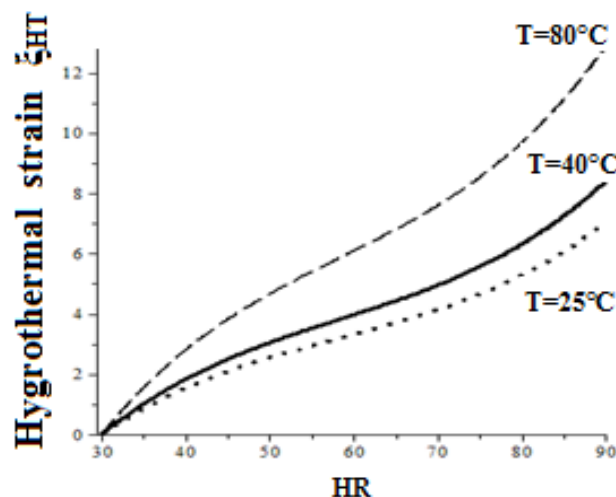


Figure 8 : Evolution des déformations hygrothermiques

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 ce qui risque de créer des fissures dans la membrane. En effet le risque de mélange des gaz apparait.

Conclusion

La simulation du modèle semi-empirique avec différentes valeurs de paramètres de fonctionnement nous a permis déterminer les principales performances d'une PEM. Les résultats nous ont montré l'influence de la température et de l'état d'hydratation sur le comportement thermoélectrique de la membrane notamment conductivité protonique et la résistance spécifique de la membrane. 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 de l'anode. Les déformations hygrothermiques influencent aussi la stabilité mécanique de la membrane et accélère sa dégradation. 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.

References

1. Springer T.E., Zawodsinski T.A., Gottesfeld, J., *Electrochem.Soc.* 138(1991)2334.
2. Mann R.F., Amphlett.J.C. , Hooper, M.A.I., Jensen H.M. Peppely B.A., Roberge P.R., *Journal of power sources* 173(2000)180.
3. Fowler M.W., Mann R.F., Amphlett J.C., Peppley B.A., Roberge., *Journal of power sources.*106(2002)274.
4. Springer T.E., Zawodsinski T.A., Gottesfeld S., J. *Electrochem.Soc.*, 138(1991)2334.
5. Hunatsu J.T., Mizuhata M., Takenaka H., *Electrochem.soc.*,141(1994)1493.
6. Kjelstrup S., Rosjorde A. *In16th international conference on efficiency .In16th international conference efficiency costs, optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. ECOS2003.*
7. Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Jhonson W.B.,*J.power sources.* 170(2007)345.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>