



HAL
open science

Simulation et analyse des mécanismes de transfert diphase dans les Couches Actives des Piles à Combustible PEMFC

Mohamed El Hannach

► **To cite this version:**

Mohamed El Hannach. Simulation et analyse des mécanismes de transfert diphase dans les Couches Actives des Piles à Combustible PEMFC. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0092 . tel-04241233

HAL Id: tel-04241233

<https://theses.hal.science/tel-04241233>

Submitted on 13 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

« Le vrai signe d'intelligence n'est pas la connaissance mais **l'imagination.** »

“The true sign of intelligence is not knowledge but **imagination.**”

Albert Einstein

« Nous commençons par observer la réalité ... nous essayons de sélectionner des observations solides (constantes) qui ne sont pas affectées par la façon dont nous les percevons (mesurons). Nous procédons ensuite par l'augmentation de notre recherche et de notre mesure, la soumission des prémisses à la critique, et la prudence en tirant des conclusions ... Dans tout ce que nous faisons, notre but devrait être équilibrée et non pas arbitraire, **la recherche de la vérité, et non pas le soutien de l'opinion.**

Heureusement, en suivant cette méthode, cette route de la vérité que nous pouvons être confiants en elle, nous arriverons à notre objectif, où nous sommes certains que nous avons, **par la critique et la prudence, enlevé la discorde et la méfiance.**

Pourtant, nous sommes juste humains, soumis aux faiblesses humaines, contre lesquelles nous devons lutter de toutes nos forces humaines.

Que Dieu nous aide dans tous nos efforts. »

“We start by observing reality ... we try to select solid (unchanging) observations that are not affected by how we perceive (measure) them. We then proceed by increasing our research and measurement, subjecting premises to criticism, and being cautious in drawing conclusions... In all we do, our purpose should be balanced not arbitrary, **the search for truth, not support of opinions.**

Hopefully, by following this method, this road to the truth that we can be confident in, we shall arrive at our objective, where we feel certain that we have, **by criticism and caution, removed discord and suspicion.**

Yet we are but human, subject to human frailties, against which we must fight with all our human might.

God help us in all our endeavors.”

Ibn Al-Haytham (Alhazen)

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyseur et de Modélisation (LCPEM) au CEA Grenoble/DRT/LITEN/DEHT.

*Premièrement j'aimerais remercier le CEA pour avoir financé ce travail et m'avoir fourni les outils nécessaire pour le mener à bien. Je remercie Messieurs **Nicolas Bardi** et **Olivier Lemaire** pour m'avoir accueilli au LCPEM pendant ces trois années.*

*J'ai eu l'honneur d'avoir comme rapporteurs Messieurs **Jean-François Thovet** et **Yann Bultel**. Je tiens à remercier chaleureusement tous les autres membres du Jury, Madame **Sophie Didierjean** et Messieurs **Rod Borup** et **Ivan Roche**. Je remercie tous les membres du Jury d'avoir partagé leurs riches points de vue concernant ce travail.*

*Je remercie très fortement Monsieur **Marc Prat** pour avoir dirigé ces travaux avec beaucoup d'efficacité et m'avoir fait profiter de sa grande expertise et de sa rigueur scientifique. Je le remercie aussi pour m'avoir fait confiance pour réaliser ce travail, pour m'avoir apporté des réponses et des conseils riches et précis, et des idées qui m'ont redonné de nouveaux souffles aux moments où les chemins droits commencent à ressembler à des impasses.*

*Je remercie très fortement Monsieur **Joël Pauchet** pour avoir encadré ces travaux de très près et qui n'a pas hésité à partager sa grande expérience technique et managériale afin que ce projet soit une réussite bien distinguée. Je le remercie pour sa patience et sa présence pendant les moments décisifs de ce travail. Je le remercie aussi pour avoir cru au grand intérêt de ce projet et pour l'avoir défendu continuellement.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier **Pascal Schott** pour son aide précieuse et pour ses conseils d'expert dans la modélisation des piles à combustible.*

*J'adresse également mes remerciements à **Sreejith Pulloor Kuttanikkad** pour son amitié et pour sa grande aide dans la prise en main de la méthode réseau de pores.*

*Un grand merci à **Loïc Ceballos** pour ses conseils intéressants dans le développement du modèle.*

*Je suis très reconnaissant à **Paul Duru** d'avoir accepté de réaliser les expériences de validation à L'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT). Je le remercie pour sa réactivité et pour ses efforts considérables.*

*Assurément j'adresse toute ma sympathie et mon amitié à **Alejandro Franco** pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa collaboration et pour ses conseils amicaux.*

*J'adresse aussi mes remerciements à **Kourosh Malek**, qui a montré un grand intérêt pour ce travail, qui m'a encouragé et qui m'a beaucoup aidé dans la modélisation des isothermes d'adsorption d'azote.*

*J'exprime ma gratitude à **Ludovic Rouillon, Dominique Thoby, Samira Chelghoum, Sylvie Escribano, Arnaud Morin, Nicolas Guillet, Karine Lombard** et à **Laure Guetaz** pour leur soutien et pour le temps qu'ils m'ont consacré. Je les remercie vivement d'avoir répondu à mes questionnements et de m'avoir apporté une vision claire et complète sur les différents aspects de la pile à combustible.*

*J'adresse mes vifs remerciements à **Samir Rachidi** et à **Seng Kian Cheah** pour leur amitié, leur soutien et pour les discussions passionnantes qui ont été une source d'inspiration et de motivation durant la thèse.*

*Je tiens à remercier aussi **Jenny Jonquille, Zhé Peng, Anne-Gaëlle Mercier** et **Angèle Ravachol** d'avoir partagé des moments sympathiques et des idées enrichissantes et de m'avoir soutenu très amicalement.*

*Je remercie particulièrement **Romain Coulon** pour tous les échanges intéressants que nous avons eus, et pour avoir accepté de présenter mes travaux dans une conférence internationale.*

*Mes vifs remerciements à **Rodrigo Ferreira De Morais, Daiane Damasceno Borges et Federico Nores Pondal** qui m'ont apporté beaucoup d'inspiration et beaucoup de soutien et qui n'ont pas hésité à partager leurs savoirs et leurs expériences.*

*Et bien sur je remercie chaleureusement mes deux collègues de bureau **Guillaume Krosnicki et Galdric Sibiude**, et je salue leur sérieux et leur bonne humeur.*

*Un grand merci à tous les membres du **LCPEM**, qui m'ont accompagné pendant cette aventure scientifique et humaine, pour leur soutien, leur amitié et leur présence.*

*J'adresse mes vifs remerciements à ma **Mère**, mon **Père**, ma **Tante** et à mes deux sœurs **Hikmat et Hajar** pour leur amour inconditionnel, leur grand soutien et pour avoir cru en moi pendant toute cette expérience passionnante.*

Résumé

Afin de pouvoir utiliser les piles à combustible du type PEMFC dans une application automobile, leur coût doit être diminué et leur durée de vie doit être augmentée. De nombreux résultats montrent que la gestion de l'eau dans les piles PEMFC est essentielle sur ces aspects et qu'une meilleure maîtrise contribuera à développer des piles plus performantes. La couche active cathodique (CCL, Cathode Catalyst Layer) est le lieu de production de l'eau ce qui en rend l'optimisation importante pour assurer une bonne gestion de l'eau.

Dans ce travail, la méthode réseau de pores a été adaptée pour modéliser le transport diphasique dans la structure poreuse de la CCL. Dans l'état de l'art actuel, le modèle développé est le seul permettant d'analyser l'effet des propriétés locales de la CCL (structure, mouillabilité...) sur les mécanismes de transport diphasique. Cet outil de compréhension constitue également une base pour proposer des améliorations de la CCL afin d'améliorer les performances des piles.

Les algorithmes d'invasion développés ont été analysés d'une façon détaillée. Le transport fluide (gaz et liquide) est couplé avec le transport des charges (électrons et protons) par un modèle de réaction électrochimique. Les mécanismes de capillarité, de diffusion gazeuse et d'évaporation sont intégrés au modèle afin d'avoir une représentation la plus complète possible du fonctionnement de la CCL. La description de la structure poreuse par un réseau de pores régulier, l'algorithme d'invasion de l'eau liquide et le modèle de la diffusion des gaz ont été validés par des comparaisons avec des résultats expérimentaux de la littérature ou spécifiques de ce travail. Le modèle est ensuite exploité pour analyser l'effet des paramètres de la CCL tels que la mouillabilité et la taille des pores sur les performances de la couche active. Les résultats permettent d'analyser de premières idées de modifications de la CCL pour améliorer la gestion de l'eau et les performances des PEMFC.

Abstract

In order to use PEM fuel cells in an automotive application, their cost must be reduced and their lifetime must be increased. Many results show that water management is a critical issue in PEMFC optimization. The water is produced in the cathode active layer (CCL) which makes the optimization of this component very important to ensure a better water management in the PEMFC.

In this work, the pore network method has been adapted to model the two-phase transport in the porous structure of the CCL. Considering the state of the art, this is the only model developed to analyze the effect of local properties of the CCL (structure, wetting ...) on the two-phase transport mechanisms. This model is proposed as a scientific tool to help understanding the fundamentals behind the transport phenomena inside the CCL and also to help in the conception of the future CCL.

The liquid invasion algorithms developed in this work were analyzed in details. The fluids transport (gas and liquid) is coupled with the charges transport (electrons and protons) using an electrochemical reaction model. The capillary driven liquid transport, the gas phase diffusion and the evaporation process are all integrated into the model in order to have the most possible complete description of the CCL. The description of the porous structure by a regular network, the liquid invasion algorithm and the gas diffusion model all have been validated by comparisons with experimental results from literature or specific work. The model is then exploited to analyze the effect of parameters such as the CCL wettability and pore size distribution on the performance. The results allow analysis of initial ideas that can help in the conception of the CCL in order to improve the water management and the performances of the PEMFC.

Tables des matières

Tables des matières	1
Introduction générale.....	5
Chapitre I : Introduction et état de l'art.....	9
Abréviations	11
1. Contexte économique et environnemental.....	12
2. Fonctionnement d'une PEMFC.....	16
3. La gestion de l'eau.....	25
3.1. La problématique.....	25
3.2. Mise en évidence du phénomène de noyage.....	28
4. Modélisation de la couche active	35
4.1. Structure de la couche active.....	35
4.2. Modélisation de la couche active	41
5. La méthode réseau de pores	53
5.1. Application à la CCL	54
6. La démarche suivie	56
7. Conclusions	58
Références.....	60
Chapitre II : Transport d'eau liquide.....	71
Nomenclatures.....	73
Abréviations	73
1.1. Algorithme séquentiel.....	82
1.2. Algorithme cinétique	83
2. Validation expérimentale de l'algorithme d'invasion	85
3. Exploitation du modèle	88
3.1. Etude statistique.....	88
3.2. Effet de la taille du réseau.....	92
3.3. Effet de l'épaisseur du réseau.....	105
3.4. Effet de la distribution des tailles des liens.....	107

3.5. Effet de la mouillabilité	112
3.6. Effet de la répartition du débit d'eau liquide	125
4. Conclusion.....	130
Références.....	131
Chapitre III : Modèle complet de la CCL.....	133
Nomenclatures.....	135
Abréviations	138
2. Réaction électrochimique.....	140
3. Transport des charges	143
3.1. Représentation de la matrice solide	143
3.2. Les équations de transport des charges.....	145
4. Transport des gaz.....	149
4.1. Modèles de diffusion	150
4.2. Conductances.....	154
4.3. Validation et comparaison des modèles.....	162
4.4. Diffusion à travers le film de Nafion®	167
5. Evaporation	170
5.1. A l'échelle des agglomérats	170
5.2. A l'échelle des amas liquides	171
6. Transport de chaleur	172
7. Simulation de l'isotherme d'adsorption de l'azote.....	173
8. Conclusions	184
Références.....	185
Chapitre IV : Résultats et analyses.....	189
Abréviations	191
1.1. Les hypothèses principales.....	192
1.2. Conditions aux frontières	193
1.3. Paramètres d'entrée	196
1.4. Méthode de résolution	197
2. Cas de référence	199
2.1. Les paramètres d'entrée	200

Tables des matières

2.2. Les paramètres de sortie.....	202
2.3. Les résultats obtenus avec le cas de référence	205
2.4. Analyse générale	220
3. Etude de sensibilité.....	223
3.1. Effet de la distribution des tailles des liens.....	223
3.2. Une CCL multicouche	234
3.3. Effet de la mouillabilité	236
3.4. Une autre CCL multicouche.....	245
3.5. Effet de l'épaisseur du film du Nafion®.....	253
4. Conclusions	254
Références.....	255
Conclusions et perspectives	257
Annexe 1 : Méthode de résolution	263

Introduction générale

Dans la situation économique et environnementale actuelle, il est devenu primordial de développer des technologies qui permettent de remplacer les moteurs à combustion utilisés dans le secteur automobile. Dans ce contexte, la voiture électrique est une alternative très prometteuse. Les piles à combustible du type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) qui produisent de l'électricité et de l'eau en consommant de l'hydrogène et de l'oxygène sont une solution attractive et non polluante pour alimenter les moteurs électriques des voitures de futur. Néanmoins, le développement industriel de cette technologie reste conditionné à la levée de certains verrous comme la diminution des coûts et l'augmentation de la durée de vie. De nombreuses études ont montré que la gestion de l'eau dans le cœur des PEMFC constitue un enjeu majeur pour lever ces verrous mais à l'heure actuelle les mécanismes de transfert fluide dans les cœurs de pile restent mal compris et il n'existe donc pas d'outils faisant le lien entre les propriétés des matériaux (structure, mouillabilité) et leurs performances en fonctionnement et qui permettraient de proposer des améliorations de ces matériaux. Dans ce contexte, la couche active cathodique où est produite l'eau a un rôle essentiel et la compréhension de l'impact de sa structure sur la gestion de l'eau permettrait de concevoir des couches plus performantes. Notre travail rentre dans ce cadre.

Les travaux de recherche expérimentale dans le domaine des piles rencontrent plusieurs difficultés dues notamment à la structure complexe des matériaux des PEMFCs et aux faibles tailles de pores mises en jeu (submicronique dans la CCL). Ainsi imager une CCL comme on peut le faire par exemple à partir des techniques de tomographie X pour des milieux plus grossiers n'est pour l'instant pas très facile à réaliser. De même, il n'est pas encore possible de « voir » l'eau liquide dans une CCL en fonctionnement. En conséquence, la modélisation et la simulation numérique constituent une approche privilégiée pour tenter d'améliorer la compréhension des phénomènes dans ces systèmes minces et nano/méso poreux. Dans ce travail, nous proposons un modèle de couche active cathodique incluant les divers transferts en jeu (gaz, liquide, charge et chaleur) et

permettant d'analyser les mécanismes diphasiques et les performances de cette couche en fonction de ses principales propriétés (structure, mouillabilité...).

Le manuscrit est structuré comme suit :

Dans le Chapitre I, nous présentons le contexte général de ce travail. La problématique de la gestion d'eau y est expliquée. Un état de l'art de la modélisation des PEMFC et plus spécifiquement de la couche active cathodique est présenté. La méthode réseau de pores qui est adoptée pour construire le modèle est introduite. A la fin de ce chapitre, nous présentons comment la structure de la couche active cathodique est modélisée.

Le Chapitre II décrit la première étape de ce travail. Il est consacré aux algorithmes qui permettent de simuler l'invasion de la couche active cathodique par l'eau liquide. Une étude statistique est menée afin d'étudier l'effet des principaux paramètres de la structure sur le transport d'eau liquide. Le modèle est en partie validé en le comparant à des résultats expérimentaux obtenus à l'IMFT.

Dans le Chapitre III, nous présentons le modèle complet, qui en plus de l'invasion en phase liquide prend en compte les principaux phénomènes se produisant dans la CCL. Le transport de gaz, le transport des charges et le transport de chaleur sont ainsi ajoutés au modèle et couplés au modèle décrivant l'invasion de la phase liquide. La réaction de réduction de l'oxygène est décrite par la relation de Butler-Volmer. L'évaporation de l'eau liquide est aussi prise en compte. Le modèle de diffusion des gaz est validé en le comparant à des mesures expérimentales de la littérature. Dans un travail annexe, une simulation de l'adsorption d'azote sur une structure réelle est également réalisée. Les résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales.

Introduction générale

Enfin, le Chapitre IV est consacré à l'exploitation du modèle complet de la couche active cathodique. Des structures représentatives de couches actives réelles sont construites. Une étude de sensibilité sur l'effet d'un certain nombre de paramètres est réalisée. Ceci permet d'identifier des voies d'amélioration possibles des couches actives cathodiques, notamment via la considération de CCL multicouche.

Chapitre I : Introduction et état de l'art

Ce chapitre introduit le contexte du développement des piles à combustible du type PEMFC. La problématique de la gestion de l'eau est définie. L'état de l'art des moyens expérimentaux utilisés pour visualiser l'eau liquide et pour modéliser la couche active cathodique est présenté dans ce chapitre.

Sommaire

Abréviations	11
I. Introduction	12
1. Contexte économique et environnemental.....	12
2. Fonctionnement d'une PEMFC.....	16
3. La gestion de l'eau.....	25
3.1. La problématique.....	25
3.2. Mise en évidence du phénomène de noyage.....	28
4. Modélisation de la couche active	35
4.1. Structure de la couche active.....	35
4.2. Modélisation de la couche active	41
5. La méthode réseau de pores	53
5.1. Application à la CCL	54
6. La démarche suivie	56
7. Conclusions	58
Références.....	60

Abréviations

<i>AEC</i>	Avant l'ère Commune
<i>AME</i>	Assemblage Membrane Electrode
<i>BEV</i>	Battery Electric Vehicle
<i>Btu</i>	British thermal unit, Btu = 1054 <i>joules</i>
<i>CL</i>	Catalyst Layer
<i>CCL</i>	Cathode Catalyst Layer
<i>FCV</i>	Fuel Cell Vehicle
<i>GDL</i>	Gas Diffusion Layer
<i>MPL</i>	Micro-Porous Layer
<i>PEM</i>	Proton Exchange Membrane
<i>PEMFC</i>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell

I. Introduction

1. Contexte économique et environnemental

Le secteur du transport se place parmi les premiers grands consommateurs d'énergie sur terre (20% de l'énergie mondiale), notamment pour les combustibles liquides (voir Figure 1.1). Le développement des pays émergents a engendré une augmentation considérable dans leur part de consommation de l'énergie mondiale. Depuis 2007, les pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique, qui compte 34 pays) sont classés deuxièmes en terme de consommation énergétique [2]. Il est estimé par l'Agence de l'Information pour l'Energie (Energy Information Administration ou EIA) que la Chine, par exemple, consommera autant d'énergie que les Etats-Unis en 2015 [2]. La demande en pétrole est en hausse continue. Combinée avec la baisse relative des ressources mondiales en or noir, ceci entraîne des augmentations importantes du prix du baril. C'est le cas en 2008 où le baril de pétrole a atteint un record historique à plus de 136\$. Après la baisse de 2009, le prix ne cesse d'augmenter depuis. Dans ce contexte économique, il est prioritaire de trouver une source d'énergie alternative aux combustibles liquides afin d'alimenter le secteur du transport.

Le dioxyde de carbone (CO₂) est un gaz à effet de serre et sa concentration dans l'atmosphère terrestre est en augmentation continue à cause de l'activité humaine. Les ressources naturelles du CO₂ sont 20 fois plus importantes que les quantités apportées par l'Homme. Mais elles sont émises dans l'atmosphère sur des durées très longues. En effet la concentration molaire du CO₂ a varié depuis la fin de la dernière ère glaciaire (12000 ans AEC) de 185ppm jusqu'à 278ppm au 18^{ème} siècle juste avant le début de l'ère industrielle. D'après les mesures réalisées à l'observatoire de Mauna Loa (Hawaii) la concentration de CO₂ en Juin 2011 s'élève à 391ppm (393ppm sans la correction saisonnière). Les combustibles liquides constituent la deuxième source principale des émissions du CO₂, après le charbon (Figure 1.2). Cette source d'énergie qui est extraite principalement du pétrole, est majoritairement utilisée par le secteur du transport (Figure

1.1). Selon les projections faites par l'EIA, ce secteur consommera de plus en plus de combustible liquide.

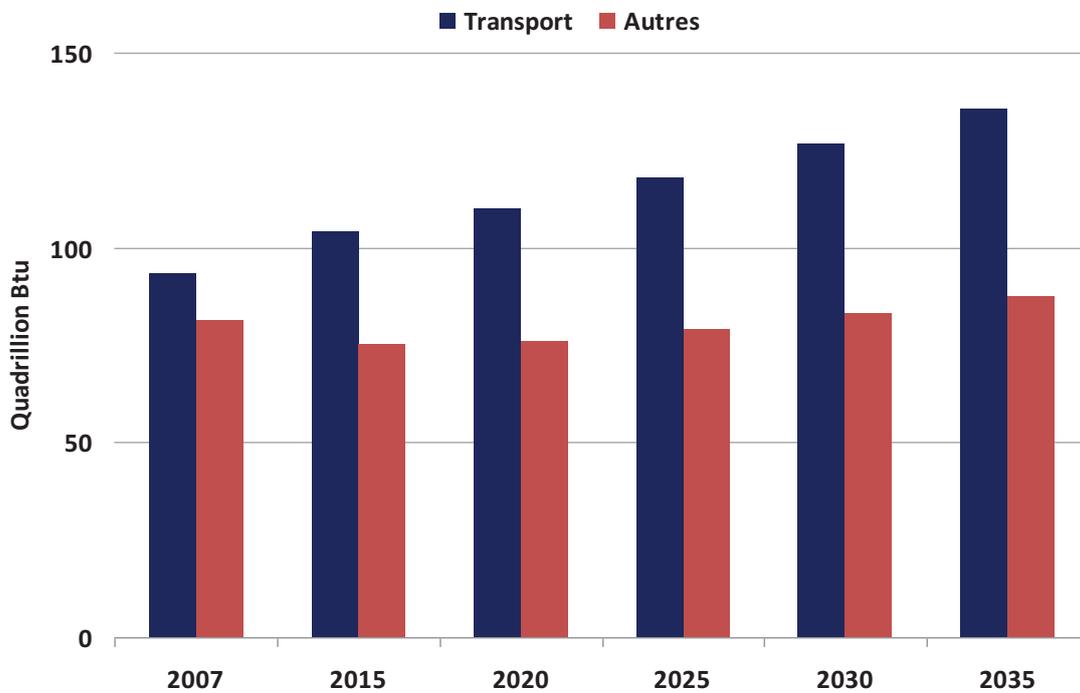


Figure 1.1 Consommation mondiale des combustibles liquides par secteur d'utilisation finale.
Données extraites de l'EIA, International Energy Statistics database (Novembre 2009), disponible sur le site internet : www.eia.gov/emeu/international.

Une étude sur l'impact de la commercialisation des piles à combustible à hydrogène dans le secteur du transport sur la réduction des émissions du CO₂ et de l'utilisation des énergies fossiles, a été réalisée aux Etats Unis en 2008 [1]. Cette étude montre qu'une réduction des émissions CO₂ entre 2% et 63.8% peut être atteinte en 2050. Selon la même étude, l'utilisation des véhicules à base de piles à combustible à hydrogène permettra de réduire la consommation du pétrole entre 37.1% et 84.1% en 2050. L'ampleur de l'impact de l'introduction des piles à combustible dans le secteur du transport aux Etats-Unis est très variable. Il dépend principalement de la méthode utilisée pour la production de l'hydrogène (par exemple par électrolyse ou par reformage du gaz naturel) et aussi du taux de pénétration du marché.

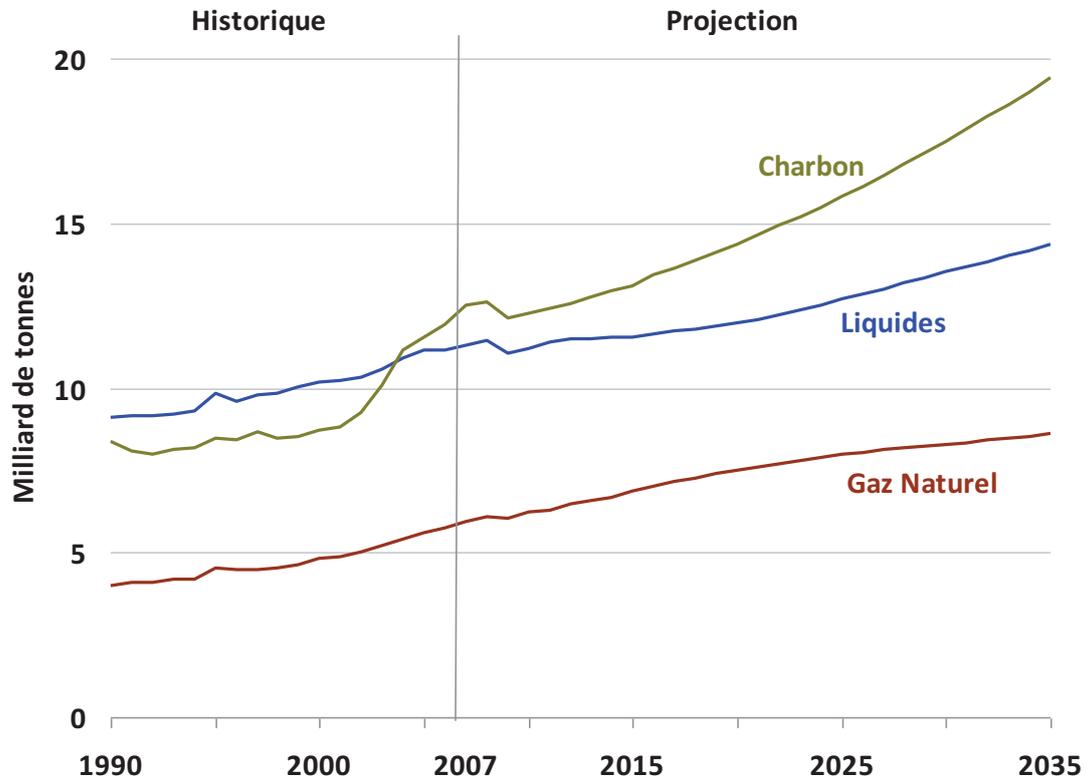


Figure 1.2 Emissions mondiales de dioxyde de carbone liées à la production énergétique par type de combustible. Données extraites de l'EIA, International Energy Statistics database (Novembre 2009), disponible sur le site internet : www.eia.gov/emeu/international.

Le contexte environnemental actuel, ainsi que la situation économique mondiale, nécessitent donc le développement d'une source d'énergie alternative, en particulier pour répondre à la demande croissante du secteur du transport.

Les FCVs et les BEVs

Les voitures électriques se présentent comme l'alternative idéale pour remédier aux problématiques économiques et environnementales actuelles. Les deux grands axes du développement des véhicules électriques sont basés soit sur la technologie des batteries (Battery Electric Vehicle ou BEV) soit sur la technologie des piles à combustible (Fuel Cell Vehicle ou FCV). Il est difficile de trancher quelle technologie est la plus rentable

[3]. Les FCVs sont meilleurs que les BEVs en termes de poids, d'espace requis dans le véhicule, de temps de ravitaillement et de quantité de gaz à effet de serre émis sur toute la chaîne de la technologie [3]. D'autre part, les BEVs deviennent beaucoup plus rentables si nous considérons l'éolien et le solaire comme source d'énergie au lieu de la biomasse et du gaz naturel [3].

Les BEVs sont proches d'une commercialisation massive, mais ils continuent de faire face à des problèmes de poids. En effet le rapport « Masse/Energie Stockée » pour les batteries est assez élevé. En plus l'augmentation de l'autonomie du BEV est linéairement proportionnelle à la taille et au poids des batteries. Concernant la production en masse des FCVs, les experts estiment qu'il faut attendre une bonne décennie d'étude et de recherche afin de réduire les coûts et d'augmenter la durée de vie des PEMFC jusqu'à ce que les FCVs deviennent plus concurrentiels [3].

Il existe plusieurs types de piles à combustible. La pile à combustibles à membrane d'échange de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou PEMFC) semble être la meilleure candidate pour l'application automobile. Une PEMFC est caractérisée par son rendement élevé, ses hautes performances dans une gamme de fonctionnement assez large et son bon fonctionnement dans des conditions dynamiques et à basse température (< 100°C).

Le Département de l'Energie des Etats-Unis (Department of Energy ou DOE) a fixé des objectifs à atteindre par rapport aux performances et à la rentabilité des PEMFC. Concernant la durabilité, l'objectif est de 5000h en 2015, la moitié de cette durée de vie a été atteinte en 2009 [4]. L'objectif en terme de coût est estimé par rapport à une production annuelle de 500 000 unités (PEMFC). Selon le DOE, l'objectif est de 45\$/kW pour 2010 et de 30\$/kW pour 2015. Cependant en 2010, le coût d'une PEMFC pour l'application automobile a été estimé à 51\$/kW [6]. Cela n'a pas empêché les constructeurs automobiles de déployer des FCVs, surtout en Californie où il existe déjà des stations de ravitaillement en hydrogène. En 2010 il y avait un peu plus de 200

voitures et 20 bus qui roulaient grâce à des piles à combustible [4]. General Motors et Honda sont parmi les premiers en termes de commercialisation des FCVs [5].

Le développement des piles à combustible du type PEMFC est une solution prometteuse qui permettra d'alimenter proprement et efficacement les véhicules de demain. Pour arriver à cette finalité, il faut surmonter un certain nombre de défis technologiques.

2. Fonctionnement d'une PEMFC

Une PEMFC permet de transformer l'énergie chimique stockée dans l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. C'est une technologie de conversion d'énergie et non pas de stockage comme c'est le cas pour les batteries. La conversion de l'énergie effectuée par une PEMFC est résumée dans l'équation suivante :



Le « Stack »

Dans l'application automobile, les PEMFCs sont utilisées sous forme de Stacks, qui sont des empilements souvent en série de plusieurs cellules permettant de générer une puissance suffisante pour faire fonctionner le moteur électrique (cf. Figure 1.3 et Figure 1.5).

Le Stack est relié à des pompes qui l'alimentent en oxygène (souvent de l'air), en hydrogène et en vapeur d'eau, à un système de refroidissement pour réguler la température et à un système de régulation du courant produit. L'eau produite pendant le fonctionnement est évacuée principalement avec la sortie des gaz. La bonne régulation de la température, de la pression totale et de l'humidité des gaz injectés dans le Stack, est primordiale afin d'assurer la bonne hydratation des cellules sans que ni le système de distribution des gaz ni le cœur de la pile ne soient noyés par l'eau liquide. La conception du Stack doit permettre un fonctionnement le plus uniforme possible au niveau de chaque cellule.

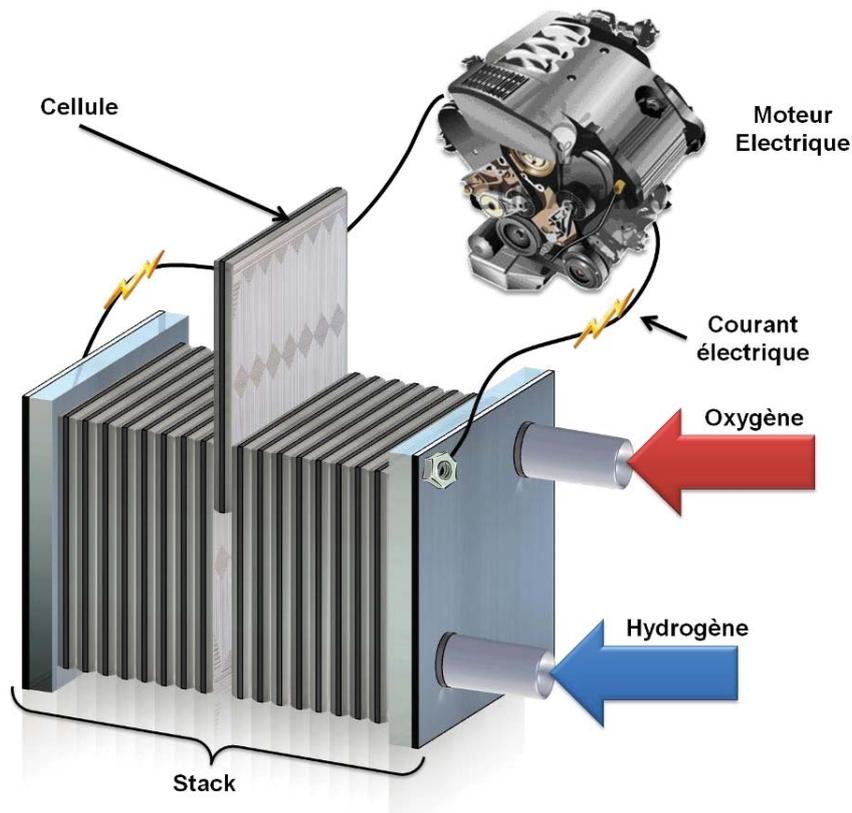
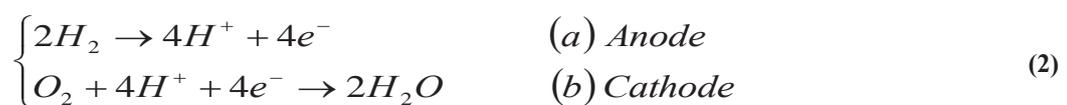


Figure 1.3 Schéma d'un Stack formé par un empilement de cellules.

La cellule

Au niveau des cellules, la distribution des gaz et la collecte du courant sont assurées par des plaques composées de canaux (pour le passage des gaz) et de dents (pour le transport des électrons). Ces plaques sont souvent appelées plaques bipolaires (ou collectrices). Une illustration du fonctionnement de la cellule est présentée dans la Figure 1.4, et une photo réelle est présentée dans la Figure 1.5. Une cellule du type PEMFC est composée de deux électrodes : l'anode qui est alimentée en hydrogène, et la cathode qui est alimentée en oxygène. La réaction électrochimique globale décrite dans l'équation (1) se décompose en deux demi-réactions qui ont lieu à chaque électrode :



La réaction à l'anode (équation (2a)) correspond à l'oxydation de l'hydrogène, elle est endothermique. La réaction de réduction de l'oxygène (équation (2b)) qui a lieu à la cathode est exothermique. L'eau produite par la réduction de l'oxygène est souvent récupérée par les canaux à la cathode.

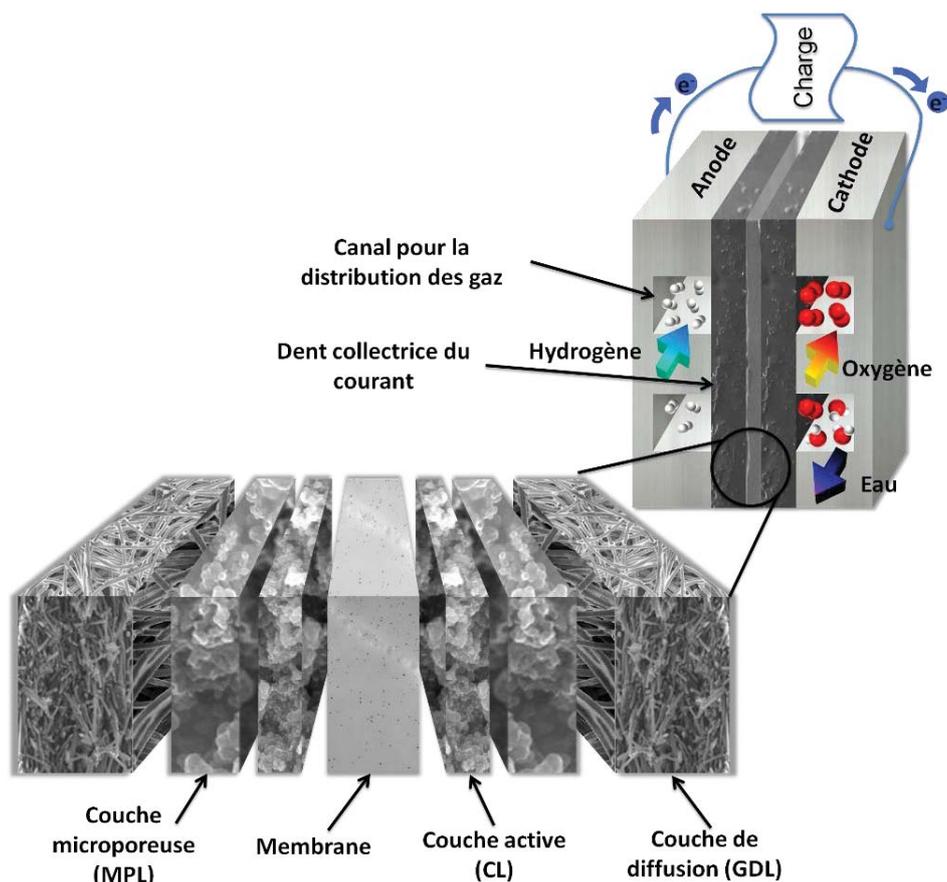


Figure 1.4 Schéma d'une cellule unitaire (en haut à droite) et des différentes couches qui forment l'AME (en bas à gauche). Les composants ne sont pas à l'échelle.

Entre les deux plaques bipolaires des la cellule se trouve le cœur de la pile appelé Assemblage Membrane Electrode (AME, ou Membrane Electrode Assembly – MEA).

L'AME

Les composants principaux d'un AME sont illustrés dans la Figure 1.4. Un AME est composé de deux électrodes (une anode et une cathode comme dans le cas de la cellule)

séparées par une membrane d'ionomère (souvent du Nafion®). Chaque électrode est composée de trois couches (cf. Figure 1.4 et Figure 1.5) :

- Une couche active (Catalyst Layer ou CL) ; cette couche est le siège des réactions électrochimiques, elle est en contact direct avec la membrane. C'est un milieu poreux composé de grains de carbone platinés et de Nafion®. L'épaisseur de la CL peut varier typiquement entre 6µm et 25µm. Les pores dans la CL sont très petits, leurs diamètre est généralement compris entre 5nm et 200nm. Plus de détails sur ce composant seront donnés plus loin dans ce chapitre.
- Une couche microporeuse (Micro-Porous Layer ou MPL) ; c'est une couche intermédiaire, qui a une porosité proche de celle de la CL, elle est généralement faite à base de carbone et de Téflon-PTFE qui a des propriétés hydrophobes. Son épaisseur varie typiquement entre 20µm et 60µm. Elle permet d'éviter la discontinuité brutale entre la structure de la CL et celle de la couche de diffusion. Son rôle précis est encore mal connu. Il est à noter que certains modèles de PEMFC ne comportent pas de MPL.
- Une couche de diffusion (Gas Diffusion Layer ou GDL) ; c'est aussi un milieu poreux fabriqué à base de carbone (généralement des fibres de carbone) et de Téflon-PTFE qui permet de diffuser les gaz depuis les canaux jusqu'à la couche active et d'acheminer le courant produit dans cette dernière jusqu'aux dents de la plaque collectrice. La GDL est une couche épaisse comparée aux autres composants (en moyenne 200µm – 400µm), les diamètres des pores sont de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

La membrane, dont l'épaisseur varie entre 25µm et 125µm, a pour rôle d'assurer le transport des protons de l'anode à la cathode et d'empêcher les gaz réactifs de passer d'une électrode à l'autre. Ce composant doit être hydraté suffisamment pour assurer un bon transport des protons.

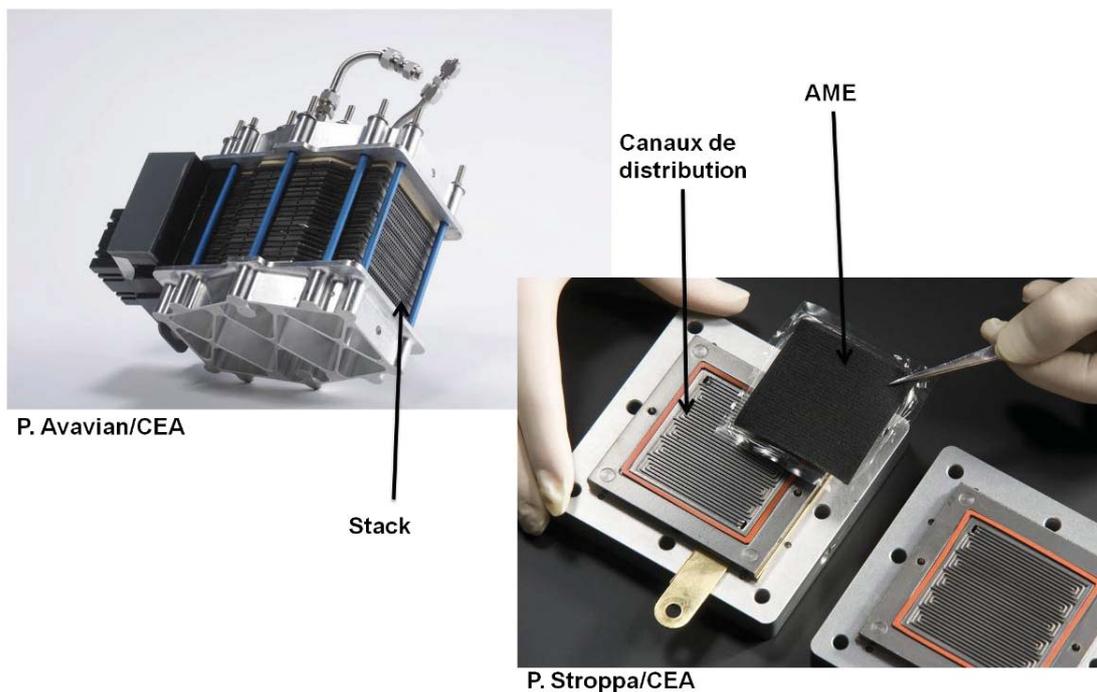


Figure 1.5 Exemple d'un Stack (image à gauche) et d'une cellule utilisée pour l'étude d'une AME (image à droite).

Le point triple

Soit un AME alimentant une charge donnée. Pendant le fonctionnement de la cellule, l'hydrogène est injecté dans la GDL anodique par les canaux. Il diffuse jusqu'à la couche active anodique où se trouve du platine qui joue le rôle de catalyseur (Figure 1.6). Au niveau du platine la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène a lieu. Il en résulte la production des protons et des électrons (équation (2a)). Les protons traversent la membrane vers la couche active cathodique (Cathode Catalyst Layer ou CCL) et les électrons rejoignent la plaque collectrice à l'anode en traversant la GDL puis la charge et rejoignent la cathode de l'AME, ce qui assure la fermeture du circuit électrique. Du côté cathodique, l'oxygène qui a diffusé à travers la GDL atteint le platine qui est dans la CL. Le platine étant un catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène (équation (2b)), l'oxygène est consommé et l'eau est produite dans la couche active cathodique (Figure 1.6).

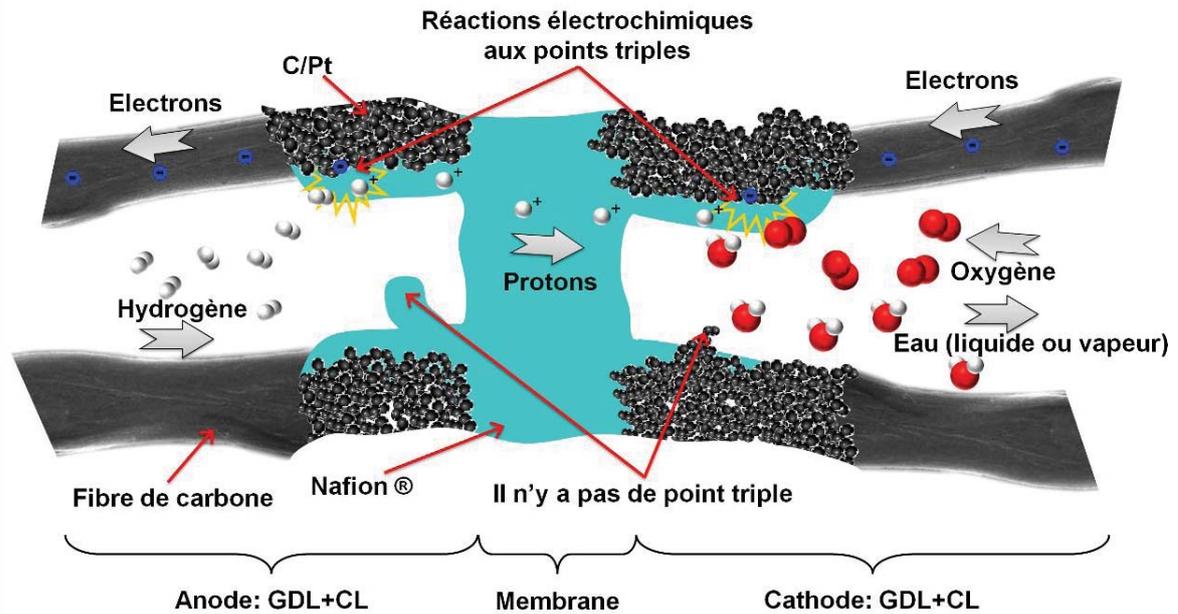


Figure 1.6 Schéma du déroulement des réactions électrochimiques dans une PEMFC.

Les réactions électrochimiques dans chaque électrode concernent trois types d'éléments chimiques (réactifs) : des molécules gazeuses (oxygène et hydrogène), des protons et des électrons. Le point où ces trois éléments se réunissent autour du platine est appelé le point triple (Figure 1.6). Ce point existe uniquement s'il y a des pores qui permettent le transport des gaz, du carbone (conducteur électronique) qui permet le transport des électrons et du Nafion® (conducteur protonique) qui permet le transport des protons.

La courbe de polarisation

La courbe de polarisation est un moyen classique qui permet de caractériser les performances des piles à combustible. Elle consiste dans la représentation de l'évolution de la différence de potentiel entre la cathode et l'anode en fonction de la densité de courant totale par unité de surface de la cellule (Figure 1.7). Dans une courbe de polarisation classique, trois régions sont identifiables :

- La première correspond à la chute de potentiel principalement due à la résistance du transport des charges qui est souvent appelée résistance d'activation ;

- La seconde partie, presque linéaire correspond aux effets de la résistance ohmique dans la membrane et les électrodes. Elle est principalement due à l'assèchement du Nafion® ce qui l'empêche de conduire efficacement les protons.
- Et la troisième partie correspond généralement à une résistance due au transport des réactifs. Elle apparaît quand la limite des GDLs et des CLs à diffuser les réactifs est atteinte. Elle peut aussi être due à la présence de l'eau liquide qui noie les pores ou les canaux.

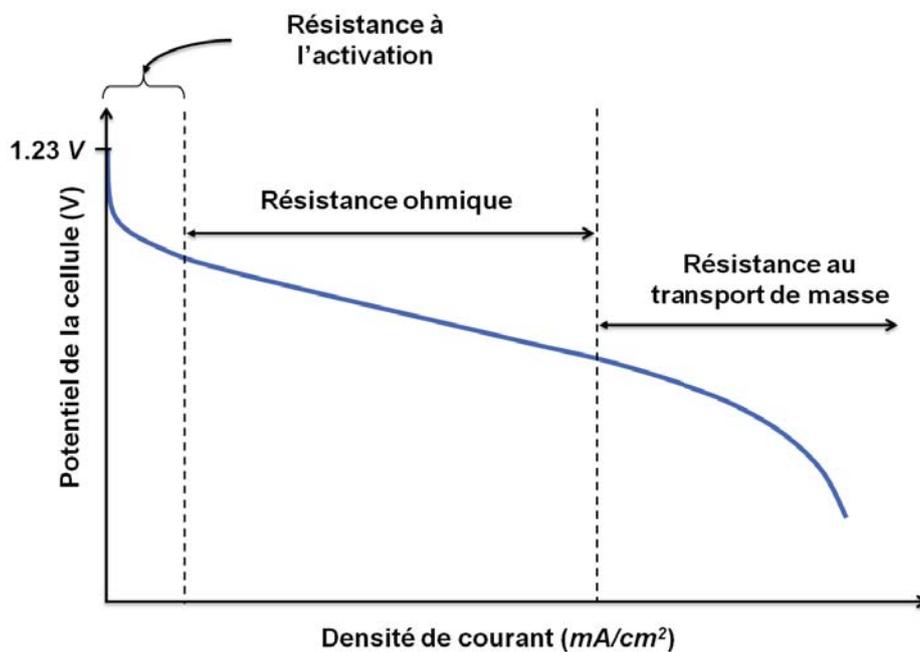


Figure 1.7 Illustration de la forme générale d'une courbe de polarisation d'une PEMFC.

L'analyse de la courbe de polarisation montrée ci-dessus est un exemple illustratif très simplifié. La valeur du potentiel est égale à la différence entre le potentiel de la cathode et celui de l'anode. La valeur de 1.23 V correspond au potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2 dans les conditions standard de pression et de température. La densité de courant mesurée représente la production du courant obtenue par l'activité électrochimique de la cellule. Elle est exprimée en termes de densité de courant par unité de surface de la cellule. Quand une cellule est sollicitée pour produire une densité de courant élevée, les limitations dues aux différents phénomènes de transport entraînent des résistances qui font diminuer la différence de potentiel entre les deux électrodes de la cellule.

Optimisation des PEMFCs

La recherche scientifique dans le domaine des PEMFCs a pour objectif d'améliorer les composants de la cellule afin de diminuer les différentes résistances provoquant des chutes de performance et de rendre ainsi la technologie des PEMFCs plus rentable pour une commercialisation à grande échelle.

Une grande partie du coût des PEMFCs est due à l'AME, et plus précisément à la membrane en Nafion® et au catalyseur (généralement à base de platine). Plusieurs options sont envisagées afin de réduire le coût de la CL. La réduction du chargement en platine est l'une des options les plus directes. Le DOE avait fixé comme objectif un chargement de $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ en 2010 et un chargement de $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ en 2015. Cet objectif semble être réalisable, surtout que la société 3M a réussi en 2010 à atteindre un chargement de $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ en utilisant un alliage PtCoMn [7]. Utiliser d'autres matériaux précieux (palladium [10], ruthénium [11]...) ou non-précieux (à base de cobalt par exemple [12]) pour remplacer le platine est aussi une solution prometteuse qui permet de réduire le coût des PEMFCs.

Le projet européen Autostack [8] propose une autre vision concernant le développement des PEMFCs pour l'application automobile. Les objectifs principaux à atteindre sont :

- La densité de puissance produite doit être égale à $1\text{ W}/\text{cm}^2$ de surface de la cellule, ce qui correspond à une densité de courant de $1500\text{ mA}/\text{cm}^2$ pour une différence de potentiel de 0.67 V ;
- La durabilité de la pile doit être de 5000 heures avec plus de 20000 démarrages.

Autostack estime que l'obtention d'une densité de puissance élevée est un objectif très important comparé à la diminution de la quantité de platine utilisée. La considération de la densité de puissance comme objectif permet d'établir des normes industrielles plus concrètes. Avec l'existence de telles normes le prix de revient des piles PEMFC sera diminué. Autostack propose un programme de recherche assez complet, avec des

collaborateurs industriels et scientifiques, afin de pouvoir mettre les PEMFCs sur le marché de l'automobile dès 2018.

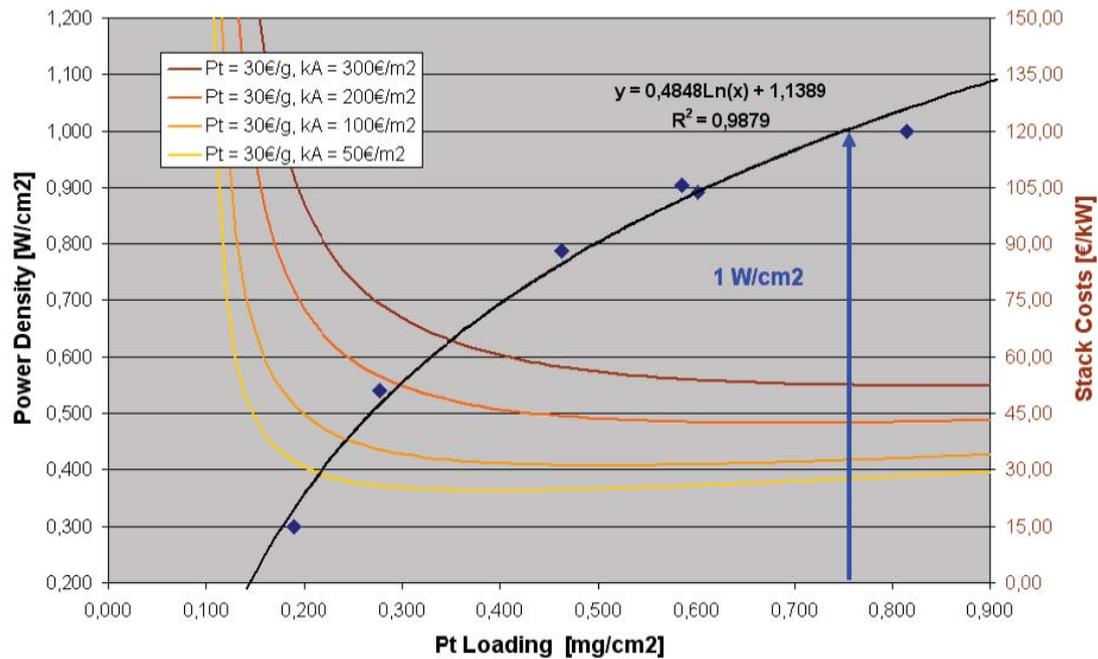


Figure 1.8 Variation du chargement du Pt (ajustement logarithmique) et le coût Stack résultant. Ce graphique a été pris de [9].

Les études menées dans le projet Autostack montrent que la diminution du chargement en platine entraîne une augmentation du prix de revient du kW produit par le Stack (cf. Figure 1.8). En effet, avec les techniques de fabrication actuelles il y a une diminution systématique de la puissance produite par unité de surface (kW/cm^2) quand le chargement en platine (mg/cm^2) diminue (cf. courbe noire sur la Figure 1.8).

La réduction de la quantité de platine ne peut se faire indépendamment des autres paramètres de la pile. Par exemple la diminution du platine doit être compensée par une augmentation de la surface totale des cellules, ce qui implique des membranes plus grandes. La part du coût de la membrane dans le coût de revient total devient plus importante. Et si la surface de la membrane doit être diminuée il faut augmenter le chargement en platine.

Un autre moyen de diminuer les coûts consiste à maximiser l'utilisation du catalyseur (notamment le platine). En effet, très souvent le catalyseur n'est pas entièrement utilisé, des portions du platine peuvent être inaccessibles aux gaz ou aux protons. Cela dépend en premier lieu des propriétés de transport dans les différents composants, comme le transport des protons dans la membrane et le transport de l'oxygène dans les pores de la GDL et de la CL. Ces différents phénomènes de transport sont liés directement à la présence d'eau (liquide ou vapeur) dans l'AME et à la structure des composants. Cette eau est nécessaire pour réduire la résistance ohmique qui peut être due à un assèchement de la membrane. Mais sa présence sous forme liquide dans les pores des électrodes peut empêcher les réactifs d'accéder aux sites réactionnels. Afin d'améliorer les performances de la pile, il faut réaliser des composants qui permettent de gérer efficacement ce compromis entre la bonne hydratation de Nafion® et l'absence de noyage des pores dans la GDL, la MPL et la CCL. Une bonne gestion de l'eau, qu'elle soit liquide ou vapeur, est donc primordiale pour assurer un fonctionnement optimal de la pile.

3. La gestion de l'eau

3.1. La problématique

Le principe de la gestion de l'eau dans une PEMFC consiste à trouver un compromis entre :

- La présence d'une quantité d'eau suffisante afin de bien hydrater le Nafion® qui assure le transport des protons ;
- L'absence de l'eau liquide qui cause un noyage des pores (notamment dans les GDLs et les CLs) et des canaux empêchant les réactifs d'accéder aux sites réactionnels.

L'assèchement

La problématique du transport protonique dans la membrane Nafion® constitue l'une des principales causes qui poussent à mieux étudier la gestion de l'eau dans la pile. En effet,

le Nafion® assure son rôle de conducteur protonique seulement s'il est bien hydraté. Si par exemple la membrane n'est pas bien hydratée, sa résistance électrique va augmenter entraînant des pertes ohmiques et des augmentations locales de température. Ceci va accélérer les phénomènes d'évaporation ce qui assèche encore plus la membrane entraînant une auto-dégradation accélérée des performances et de la membrane elle-même puisque le Nafion® est relativement instable sous les hautes températures [14].

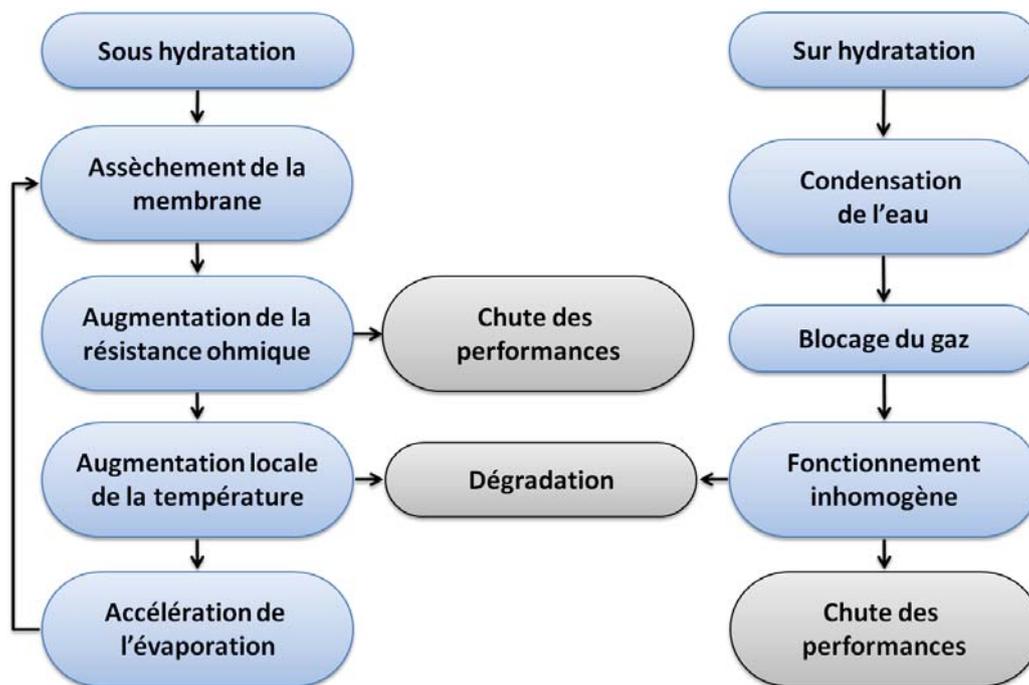


Figure 1.9 Schéma récapitulatif des scénarios d'assèchement et de noyage.

Donc une membrane bien hydratée est primordiale pour assurer le bon fonctionnement de la pile (voir Figure 1.9). Très souvent les gaz injectés dans une pile sont humidifiés afin d'obtenir une bonne hydratation de la membrane et du Nafion® présent dans les CLs surtout à l'anode. Ce système d'humidification complexifie le système PEMFC et en augmente le coût.

Le noyage

La présence d'eau dans les électrodes d'une PEMFC n'est pas liée uniquement à la réduction de l'oxygène à la cathode. Les principales « sources » d'eau sont :

- La production d'eau par la réaction électrochimique,
- L'eau présente dans les gaz humidifiés injectés à la cathode et à l'anode,
- Le phénomène d'électro-osmose (Electro-Osmotic Drag ou EOD) qui consiste en la migration des molécules d'eau de l'anode vers la cathode en traversant la membrane, accrochées aux protons.
- La diffusion des molécules d'eau à travers la membrane de la cathode à l'anode sous l'effet d'un gradient de concentration.

Ces phénomènes de transport et de production d'eau conduisent à des pressions partielles élevées de vapeur d'eau dans les pores des électrodes et aussi dans les canaux. Ce fait combiné au fonctionnement des PEMFCs à faible température (typiquement 80°C) rend les conditions opératoires plus favorables pour la présence d'eau sous forme liquide (surtout si les matériaux sont hydrophiles). La présence de l'eau liquide est très problématique dans le domaine des PEMFCs. Elle peut conduire au noyage des pores dans les différentes couches des électrodes et aussi des canaux de distributions des gaz. Le noyage bloque l'accès des gaz et conduit à un fonctionnement inhomogène dans les cellules. Ceci accélère la dégradation des composants et cause une chute des performances (voir Figure 1.9).

Afin d'éviter le noyage une solution possible peut être d'injecter des gaz secs. Dans ce cas l'hydratation de la membrane est assurée par l'eau produite à la cathode. Cependant une hydratation suffisante ne peut être obtenue que pour des températures inférieures à 60°C [15,16]. A des densités de courant élevées, la migration des molécules d'eau par électro-osmose réduit d'une façon importante l'hydratation de la membrane à l'anode, ce qui crée une chute des performances. D'autre part, le rendement des réactions électrochimiques ainsi que la conductivité protonique du Nafion® augmentent avec la température, ce qui cause plus de migration des molécules d'eau vers la cathode. A 80°C

l'eau produite dans la cathode n'est plus suffisante pour bien humidifier la membrane [14], surtout du côté anode. En effet, les flux d'électro-osmose sont dominants devant la diffusion de l'eau vers l'anode. Une humidification externe devient donc primordiale pour assurer le bon fonctionnement de la membrane dans des conditions optimales. Par conséquent le phénomène du noyage devient très probable dans les conditions idéales de fonctionnement.

Une bonne stratégie de gestion d'eau dans une pile est considérée comme un paramètre clé pour améliorer les performances et la durabilité [13,17]. Cependant, elle est confrontée à deux problématiques dynamiquement dépendantes l'une de l'autre :

- La bonne hydratation de la membrane,
- L'élimination du surplus d'eau produite (notamment sous forme liquide).

Afin de pouvoir établir cette stratégie il faut absolument comprendre les phénomènes de transport de l'eau dans la pile PEMFC. Actuellement le phénomène de noyage est mal compris. Et il y a de plus en plus d'équipes dans le monde qui essaient de mieux comprendre ce phénomène afin de proposer des solutions efficace. Dans ce cadre, plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour déterminer la présence de l'eau liquide dans une PEMFC.

3.2. Mise en évidence du phénomène de noyage

Le noyage de la cellule, complet ou partiel, est un phénomène très probable, qui dépend principalement des conditions de pression, de température, de la densité de courant de fonctionnement et de la nature des matériaux qui composent les électrodes (notamment la GDL et la CL). Afin de prouver l'existence de ce phénomène deux catégories de diagnostics sont possibles :

- Visualisation directe de l'eau liquide,
- Mesure de paramètres physiques indiquant indirectement un noyage par l'eau liquide.

Visualisation du noyage

La visualisation de l'eau liquide dans les PEMFC est une caractérisation très importante qui permet d'étudier qualitativement et quantitativement la distribution de l'eau et sa gestion pendant le fonctionnement. Bazylak [18] propose une revue assez complète des différentes techniques adaptées à la problématique des PEMFC. La méthode la plus utilisée pour observer de l'eau liquide dans une PEMFC est la visualisation directe (ou la visualisation optique) [19-29,31]. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une cellule transparente. Elle est utilisée pour étudier les mécanismes d'évacuation de l'eau à la surface de la GDL et dans les canaux. Cette méthode permet d'identifier directement le comportement de l'eau liquide, cependant elle nécessite la mise en place d'un dispositif transparent, ce qui est difficile à réaliser surtout au niveau de la dent où il faut assurer la conductivité électrique. Ceci limite l'étude du comportement de l'eau uniquement aux canaux. Dans [25] ces visualisations directes ont été utilisées pour déterminer le rôle de la MPL dans l'hydratation de la membrane. En effet, un noyage au niveau de l'anode est remarqué quand une MPL est utilisée à la cathode. Ce résultat suggère que la MPL permet de diminuer l'évacuation de l'eau vers la GDL cathodique, ce qui permet de mieux hydrater la membrane.

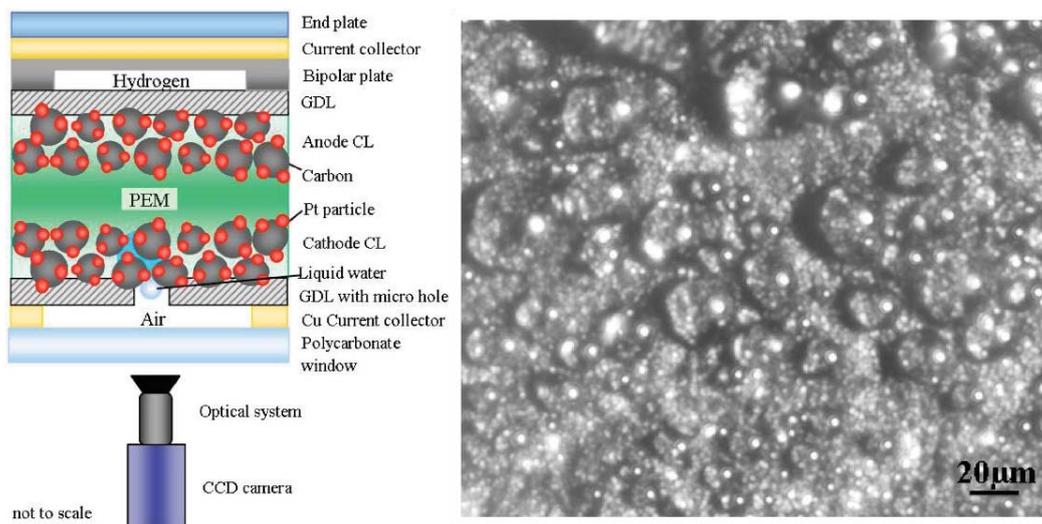


Figure 1.10 Schéma du dispositif expérimental (à gauche) et un exemple typique des résultats (à droite) obtenus par Zhang et al. [29]. Ces images ont été prise de la référence [29].

Afin de mettre en évidence l'importance de l'écoulement liquide sous la dent, Jiao et al. [31] ont réalisé des expériences de visualisations ex-situ grâce à une cellule entièrement transparente. L'eau sortant de la couche active n'a été étudiée que par Zhang et al. [29] dans des piles destinées à l'application automobile. L'expérience réalisée consiste à observer directement l'eau à la surface de la CCL à travers des trous d'environ $500\mu\text{m}$ dans la GDL (Figure 1.10). L'étude a montré que le mécanisme d'évaporation joue un rôle important dans l'évacuation de l'eau vers la GDL, et que cela dépend essentiellement des tailles des pores de la CCL et de ses propriétés hydrophobes. D'après Zhang et al. [29] une distribution optimale des pores hydrophobes (pour le transport du gaz) et des pores hydrophiles (pour l'évacuation de l'eau liquide) peut être une solution intéressante pour augmenter l'efficacité de la CCL et l'utilisation du catalyseur.

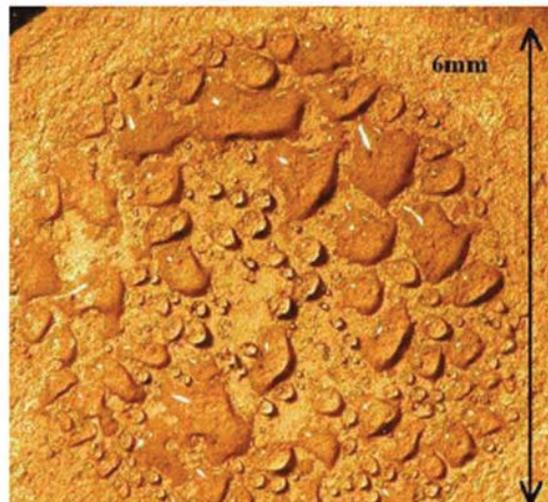


Figure 1.11 Visualisation de la surface d'une CCL d'une micro-pile en fonctionnement à l'aide d'une loupe binoculaire. Cette image a été prise de [30].

Des visualisations directes des gouttes d'eau à la surface de la CCL d'une micro-pile du type PEMFC, ont été réalisées par Gondrand dans son travail de thèse à l'aide d'une loupe binoculaire [30]. Les observations ont permis de visualiser le processus d'apparition des gouttes à la surface de la CCL pendant le fonctionnement de la micro-pile (Figure 1.11). Gondrand a observé que les gouttes d'eau apparaissent quasiment toujours au même endroit, ce qui suggère qu'il existe des chemins préférentiels pour le transport de l'eau liquide dans la structure de la CCL. Ces résultats concernent les micro-

piles, où la CCL est en contact direct avec l'air environnant. Certes ce type de pile est différent de celle étudiée dans ce travail, mais les structures des CCLs dans les deux cas sont très similaires.

La visualisation directe reste un outil de caractérisation important qui est susceptible d'évoluer avec le développement des techniques d'imagerie (résolutions spatiales et temporelles), cependant il est très difficile de l'utiliser pour bien déterminer les quantités d'eau.

Il existe aussi d'autres techniques de mesure de la distribution de l'eau liquide dans une cellule en fonctionnement, comme l'Imagerie Par Résonance Magnétique (IRM), l'imagerie à neutrons et l'imagerie à rayon-X. Ces techniques permettent de surmonter la difficulté engendrée par le caractère opaque de la cellule :

- L'imagerie à neutrons est une méthode très attractive car, d'une part, elle est très sensible aux composés contenant de l'hydrogène tels que l'eau et d'autre part le carbone est les autres matériaux constituant la PEMFC sont presque transparents vis-à-vis des neutrons. Par contre cette méthode est limitée en termes de résolution spatiale ($25\mu\text{m}$ [36]). Elle est donc plutôt utilisée pour étudier la répartition de l'eau dans toute la cellule, et elle ne permet pas pour l'instant d'étudier par exemple l'effet de la microstructure de la GDL sur la gestion de l'eau localement. La première utilisation de l'imagerie à neutrons pour déterminer le profil de l'eau dans le plan de la PEMFC a été faite par Satija et al. [32] en 2004. Depuis, l'imagerie à neutrons a été utilisée pour visualiser la distribution de l'eau le long du plan de la cellule [33-37]. A cause de son prix élevé et de la disponibilité très restreinte des faisceaux de neutrons, cette méthode de caractérisation n'est cependant utilisée que par quelques groupes reconnus mondialement [38].
- L'IRM est une méthode utilisée principalement pour visualiser les tissus du corps humain. Parce qu'elle est très sensible à la présence de l'eau elle a été utilisée aussi dans le domaine des piles [39-42]. Mais du fait de sa résolution spatiale relativement faible ($50\mu\text{m}$ [41]) et du faible contraste obtenu avec de l'eau en

présence du carbone, il est difficile de l'adopter pour étudier la distribution de l'eau dans un composant comme la GDL ou la CCL.

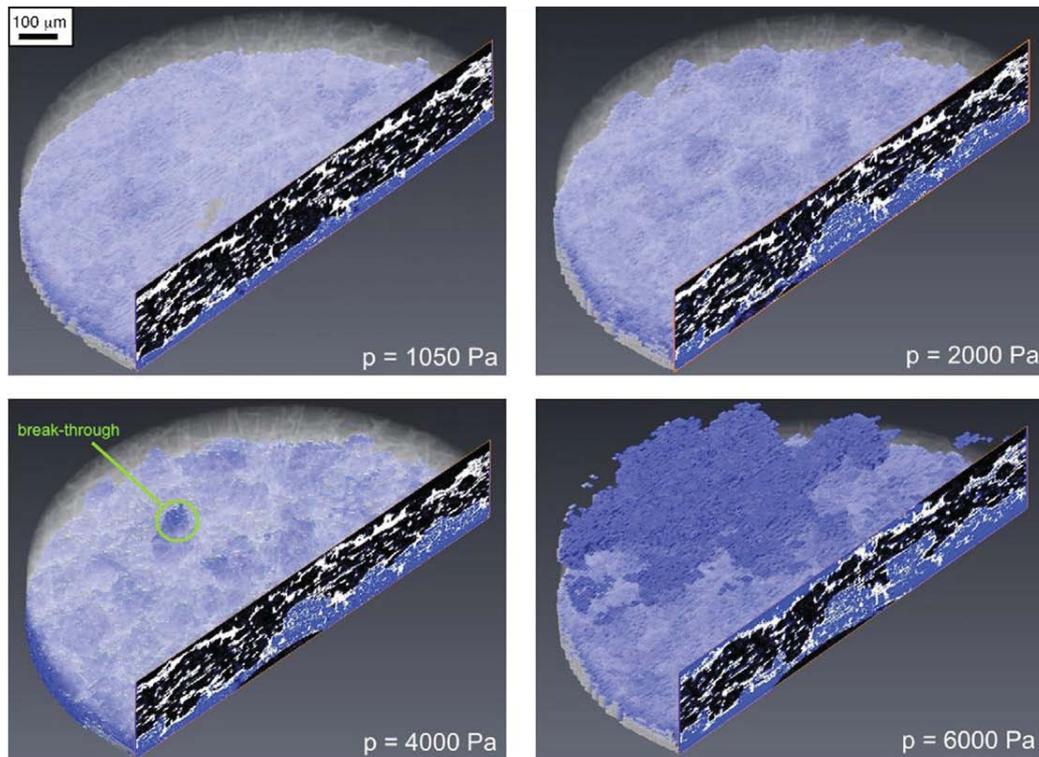


Figure 1.12 Reconstructions de la répartition de l'eau dans la structure de la GDL pour différentes valeurs de la pression partielle de la vapeur d'eau. Le bleu représente l'eau liquide, le blanc représente les fibres de la GDL et le noir sur l'image en coupe représente les pores non envahis par le liquide. Cette image a été prise de [47].

- L'imagerie rayon-X est difficile à mettre en place pour une caractérisation in-situ de la pile, parce que les électrons peuvent absorber le rayonnement ou le disperser facilement. Cette méthode est sensible à l'eau et au carbone, et elle permet d'avoir des résultats qualitatifs et quantitatifs. Son grand avantage par rapport aux méthodes précédentes est sa résolution spatiale supérieure d'environ un ordre de grandeur (entre 3 et 7 μm [43]). L'imagerie rayon-X est utilisée de deux façons : la radiographie [43,44] qui est l'imagerie directe obtenue en exposant l'échantillon au rayon-X dans une seule direction, ou la tomographie [45-47], qui consiste à réaliser plusieurs images dans plusieurs directions afin de reconstruire une

représentation 3D. La radiographie a souvent un faible contraste, et la tomographie nécessite un faisceau très intense pour pouvoir faire rapidement des images dans plusieurs directions, ainsi qu'un algorithme puissant pour la reconstruction de la structure 3D. Flückiger et al. [47] ont réussi à avoir de très bonnes tomographies in-situ du déplacement de l'eau dans la structure de la GDL avec une résolution de $1.48\mu\text{m}$ en utilisant des faisceaux produits par le synchrotron et en ajoutant de l'iodure de calcium (CaI_2) afin d'améliorer le contraste (voir la Figure 1.12).

La visualisation de l'eau liquide pendant le fonctionnement de la PEMFC permet de mieux comprendre l'effet des conditions opératoires et des propriétés de certains composants sur la gestion de l'eau dans une cellule. Généralement les expériences sont difficiles à mettre en place, et elles ont toutes des points forts et des points faibles. Cependant elles ne permettent pas d'étudier le transport de l'eau à des échelles comparables à celles des pores de la CL. Les résolutions des différentes techniques de visualisations ne sont pas compatibles avec les tailles caractéristiques de la structure poreuse des CLs. En conclusion, il n'est pas encore possible de visualiser l'eau liquide à l'intérieur des CLs en utilisant les techniques actuelles.

Mesure indirecte du noyage

La mesure de certaines grandeurs physiques caractéristiques du fonctionnement de la pile permet aussi d'identifier le noyage par l'eau liquide. En effet le noyage de la cellule peut engendrer une chute de pression des gaz entre l'entrée et la sortie dans les canaux, des variations locales de la densité de courant ou de la température à cause de la condensation. D'autre part l'augmentation de la résistance ohmique de la cellule permet de détecter l'assèchement de la membrane par exemple. Deux brevets concernant des méthodes de suivi et des appareillages ont été déposés par General Motors. Ces méthodes permettent de contrôler les conditions opératoires afin d'éviter le noyage. Le premier [48] est basé sur la mesure de la chute de pression et le deuxième [49] est basé sur la mesure de la résistance de la cellule.

La chute de pression peut aussi être liée à la perméabilité de la GDL, qui est fortement dépendante de sa saturation liquide. He et al. [50] ont exploité ce lien pour étudier la quantité d'eau liquide dans l'électrode et la vitesse de son accumulation. La chute de pression peut seulement montrer la présence du noyage, mais si elle est combinée avec la mesure de la résistance ohmique (qui augmente quand la membrane est sèche) elle peut permettre de détecter le noyage et l'assèchement de la cellule [51].

Hakenjos et al. [54] ont construit une méthode expérimentale permettant d'identifier les zones de noyage grâce aux mesures locales de la température et de la densité de courant. Leurs résultats peuvent être utilisés pour valider des modèles de transport diphasique permettant d'optimiser le design des canaux de distribution afin de limiter le noyage.

Ces différents outils de diagnostic permettent de proposer de nouvelles stratégies pour bien gérer le transport de l'eau dans la cellule. Cependant ils ne sont pas applicables à la problématique de la gestion de l'eau dans la CCL qui est considérée comme la source principale du noyage.

Une bonne gestion de l'eau doit permettre d'établir un équilibre entre la bonne hydratation du Nafion® et l'absence de l'eau liquide dans les pores. Cet équilibre délicat est nécessaire uniquement dans la CL. Puisqu'il n'y a pas de transport des protons dans la GDL et la MPL et il n'y a pas de transport de gaz dans la membrane. Le fait que l'eau est produite à la cathode rend la CCL un composant clé dont l'optimisation pourra permettre de maintenir une bonne gestion d'eau dans une PEMFC. Afin de pouvoir améliorer ce composant il faut bien comprendre comment les caractéristiques de sa structure (mouillabilité, taille des pores) influencent le transport de l'eau. Cependant, les moyens expérimentaux actuels ont beaucoup de mal à étudier le transport d'eau dans la CCL. A cause de cette situation, le développement d'un modèle de CCL permettant de prédire l'effet de sa structure sur les performances et en particulier sur la gestion de l'eau est devenu crucial afin de bien concevoir les CLs du future [4].

4. Modélisation de la couche active

La gestion de l'eau dans une PEFMC est fortement liée au fonctionnement de la CCL. Néanmoins il n'existe aucun moyen expérimental à l'heure actuelle qui permet d'avoir un bon diagnostic de ce composant. La modélisation des phénomènes du transport diphasique dans la CCL est pour le moment le seul moyen pouvant permettre de mieux comprendre son fonctionnement et d'étudier le lien entre ses propriétés structurales et ses performances. D'où l'objectif de ce travail qui consiste à construire un modèle du transport des phases liquide et gazeuse dans les pores de la CCL.

4.1. Structure de la couche active

La CCL est une couche mince composée de plusieurs réseaux interpénétrés : réseau des pores, réseau carbone et réseau d'ionomère. Les grains de carbone platine qui forment la matrice solide de la couche active se regroupent et forment des agglomérats (Figure 1.13).

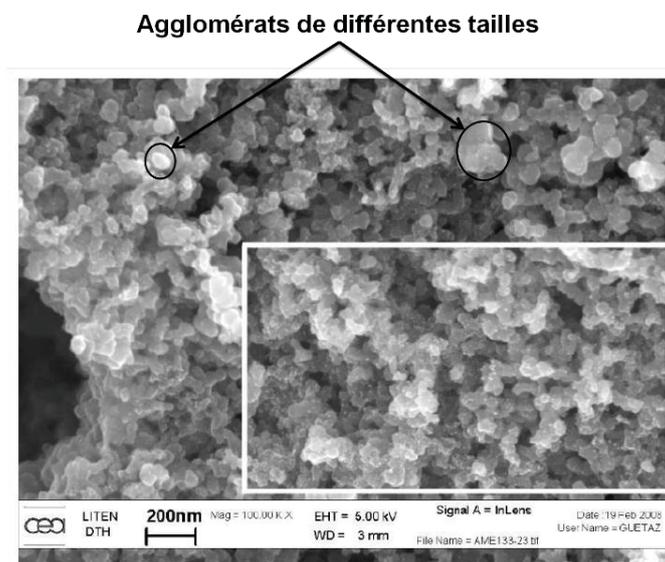


Figure 1.13 Images de deux CLs réalisées au CEA/LITEN. Images prises de la référence [52].

Le diamètre de ces agglomérats peut varier entre 50nm et 300nm (Figure 1.13). Quant au Nafion®, il forme une couche mince autour de ces agglomérats (typiquement quelques nanomètres, voir la Figure 1.14 et la référence [53]).

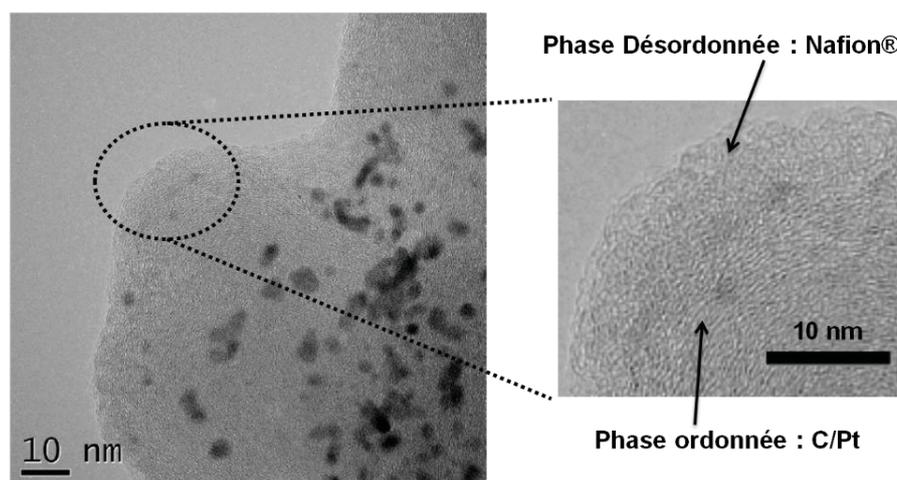


Figure 1.14 Image HRTEM montrant la couche de Nafion® (phase désordonnée) d'environ 5 nm enrobant les grains de carbone supportant les nanoparticules de Pt. Images prise de la référence [52].

Les principaux phénomènes de transport étudiés ont lieu dans les pores de la CCL. Il est donc primordial de renseigner le modèle par des informations correctes concernant la structure. Parmi les données caractéristiques de la structure poreuse il y a la porosité et la distribution des tailles des pores (Pore Size Distribution ou PSD).

Mesure de la distribution des tailles de pores

La CCL est un composant non autosupporté ce qui rend la mesure de la PSD très difficile. La majorité des mesures ont été réalisées en utilisant la porosimétrie mercure [55-57,62], qui consiste à injecter sous pression du mercure dans la structure poreuse. Chaque valeur de la pression d'injection correspond à un diamètre de pore donné, le nombre des pores qui ont le même diamètre est déduit du volume du mercure injecté à la même pression. L'adsorption de l'azote est principalement utilisée pour déterminer la surface spécifique des milieux poreux. L'analyse des résultats de l'adsorption de l'azote est basée sur la théorie BET (nommée d'après Stephen Brunauer, Paul Emmett, et

Edward Teller). En effet quand la pression de l'azote gazeux augmente, des couches d'azote adsorbé s'accumulent sur les parois des pores. A chaque valeur de pression correspond un diamètre de pore critique pour lequel l'azote se condense et remplit entièrement la porosité qui correspond à ce diamètre. En faisant une analyse similaire à celle de la porosimétrie mercure, cette méthode permet aussi de remonter à la PSD [59,60]. Il a été montré que la thermoporométrie peut aussi être utilisée pour déterminer les tailles des pores de la CCL [58]. La méthode est basée sur l'effet de Gibbs-Thomson qui est lié au fait que les petits cristaux d'un liquide peuvent fondre à une température légèrement inférieure à la température du changement de phase. La valeur de cette température est liée à la taille des cristaux. Pendant la mesure, le liquide dans l'échantillon est gelé en diminuant graduellement la température. La quantité de liquide gelé à une température donnée permet de remonter à la PSD. La thermoporométrie est une méthode particulièrement adaptée à des matériaux qui ne peuvent pas subir de compression et qui ont des diamètres de pore entre 3 et 300 nm.

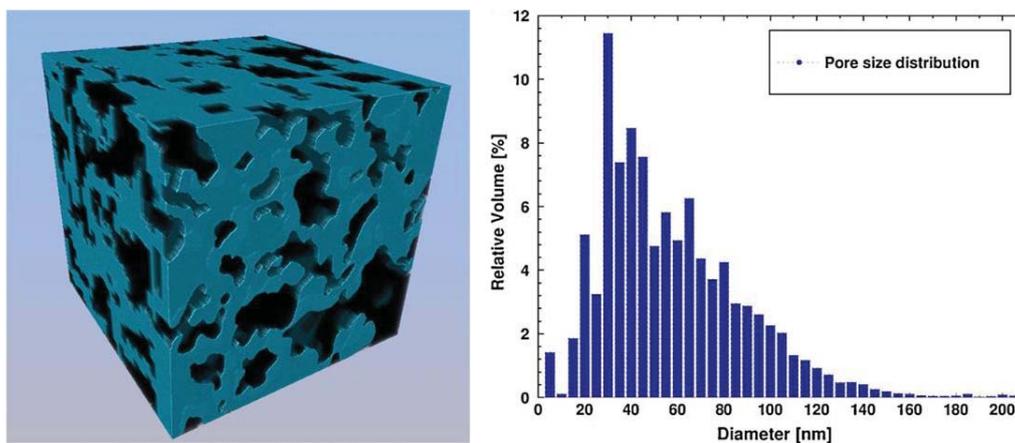


Figure 1.15 Reconstruction 3D d'une partie de la CL (image à gauche) et la PSD (graphique à droite) déduite des mesures réalisées par Ziegler et al [61]. Ces images sont prise de la référence [61].

Toutes ces méthodes sont basées sur l'hypothèse de pores cylindriques et/ou sphériques. Cependant la forme des pores peut être en réalité très complexe et difficile à représenter par une forme géométrique régulière. Ziegler et al. [61] ont récemment utilisé une Sonde Ionique Focalisée (Focused ion beam ou FIB) et un microscope électronique à balayage

(MEB) afin de reconstruire une image tridimensionnelle de la structure poreuse de la CCL (voir Figure 1.15).

A ce jour les résultats obtenus par Ziegler et al. [61] sont considérés comme la reconstruction la plus détaillée de la structure d'une couche active réelle. Le résultat met en évidence la forme complexe des pores. La méthode développée par Delerue et al. [63] a été utilisée pour déterminer la PSD à partir de la reconstruction 3D. La méthode est basée sur l'hypothèse sphérique des pores. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que les diamètres sont déterminés d'une façon locale. En effet, pour chaque point « P » de la porosité un diamètre de pore local est défini comme étant le diamètre maximale de la sphère qui est incluse dans l'espace poreux et qui contient le point « P ». Les diamètres des pores sont déterminés grâce à un algorithme plus complexe qui permet d'éviter les redondances. La PSD déterminée avec cette méthode est supposée être plus correcte pour estimer les propriétés de transport des fluides. Dans les autres méthodes expérimentales comme la porosimétrie mercure, le diamètre des pores représente souvent le diamètre de la construction géométrique par laquelle le mercure envahit le pore. Ceci conduit généralement à une surestimation du volume associé aux pores qui ont des petits diamètres.

Les PSDs déterminées par les différentes méthodes trouvées dans la littérature [55-62] sont assez semblables. Un exemple de cette distribution est illustré dans la Figure 1.16. Il existe plusieurs façons pour représenter une PSD [64]. La Figure 1.16 montre deux types de représentation parmi les plus utilisées. Celle en noir (trait continu) montre l'incrément du volume injecté, ce qui représente le volume occupé par les pores qui ont un diamètre donné. La deuxième représentation en rouge (trait discontinu) représente le volume cumulé lors de l'injection du mercure dans l'échantillon. La valeur du volume cumulé augmente quand le diamètre diminue, car les premiers pores envahis sont ceux qui ont les plus grands diamètres. Dans le cas de l'adsorption de l'azote, cette deuxième représentation est inversée (c'est à dire que la valeur du volume cumulé est plus importante pour les grands diamètres), car les petits pores sont remplis en premier par l'azote condensé.

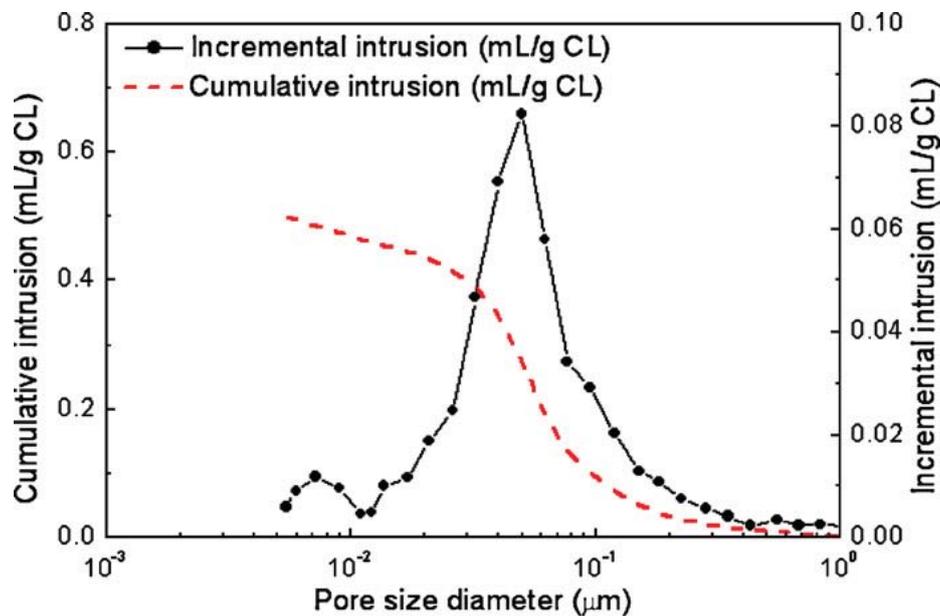


Figure 1.16 Représentation de la distribution des tailles des pores d'une couche active mesurée par porosimètre au mercure. Figure prise de [62].

Sur la Figure 1.16 nous observons deux régions distinctes, la première correspond à des pores entre 5nm et 10nm et la seconde correspond à des pores entre 10nm et 1 μm . Les petits pores sont souvent appelés les pores primaires. Ce sont les pores qui se trouvent à l'intérieur des agglomérats de carbone platiné, leur diamètre peut même atteindre 2nm [60]. L'existence de ces pores dépend de la nature du carbone utilisé pour fabriquer la couche active. Par exemple le carbone Ketjen-Black est plus poreux que le Vulcan XC-72 [60]. Ziegler et al. [61] estiment que le pic des pores avec un diamètre de 5nm n'est qu'un artefact de mesure qui correspond à la résolution maximale qu'ils peuvent atteindre avec leur dispositif.

La deuxième catégorie de pores est appelée les pores secondaires. Elle représente les pores situés entre les agglomérats. La majorité de ces pores a des diamètres compris entre 10nm et 300nm [62]. Les pores plus grands que 200nm sont négligeables en nombre et en volume par rapport aux autres. D'autres mesures ont montré que le diamètre maximal des pores secondaires est encore plus faible (inférieur à 115nm d'après [59] et [60], et

inférieur à 125nm d'après [61]). Le pic des pores secondaires est souvent situé entre 30nm et 60nm. La plupart des CCL ont une porosité entre 30% et 50%.

Les pores primaires sont bloqués en partie par le Nafion® [60] et leur connectivité est très faible. Le transport des phases liquide et gazeuse se passe donc principalement dans les pores secondaires. L'étude menée dans ce travail sera en conséquence focalisée sur le transport dans les pores secondaires.

Mouillabilité

La mouillabilité vis-à-vis de l'eau est une propriété qui caractérise l'interaction de la surface d'un matériau avec de l'eau liquide. Elle détermine par exemple la forme que va prendre une goutte d'eau sur cette surface. La mouillabilité est caractérisée par un paramètre appelé angle de contact. C'est l'angle que forme la goutte d'eau avec la surface du solide. Deux cas sont distingués : le cas hydrophile et le cas hydrophobe (voir la Figure 1.17).

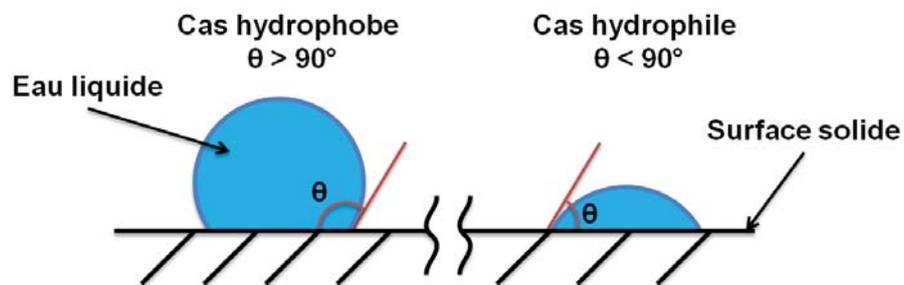


Figure 1.17 Illustration de l'angle de contact dans le cas hydrophobe (à gauche) et dans le cas hydrophile (à droite).

Dans le cas d'une surface hydrophile ($\theta < 90^\circ$), l'eau mouille cette surface et a tendance à former un film liquide sur elle. Dans le cas parfaitement hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), l'eau est présente sur la surface sous forme de gouttes sphériques.

La mouillabilité de la CCL est très mal connue. La CCL est composée de plusieurs matériaux qui ont des propriétés de surfaces différentes. Le platine est considéré comme une référence pour les surfaces hydrophiles. Le carbone est plutôt hydrophile, son angle de contact peut varier entre 65° et 90° selon la nature du carbone utilisé. Le Nafion® se compose de deux types de chaînes, des chaînes principales qui sont généralement hydrophobes, et les chaînes pendantes (qui contiennent les groupes sulfonés qui assurent le transport des protons) qui ont un caractère hydrophiles. L'angle de contact dans le cas de Nafion® est proche de 90° . La détermination de l'angle de contact dans les pores de la CCL est quasiment impossible avec les techniques expérimentales actuelles. Néanmoins, vue la composition de la CCL, une mouillabilité mixte est très probable à l'échelle des pores. Dans ce travail ce paramètre va être varié et ses effets sur les phénomènes de transport diphasique vont être étudiés.

4.2. Modélisation de la couche active

Le nombre de modélisations des PEMFC a considérablement augmenté ces dernières années. Le nombre de publications correspondantes peut être estimé à plusieurs dizaines par an. Il existe quelques articles de revue qui dressent l'état de l'art des modèles des PEMFC. Wang [65] a présenté une revue exhaustive des modèles utilisés principalement dans le contexte de l'ingénierie des PEMFC. Une revue de la modélisation des phénomènes de transport a été réalisée par Weber et Newman [66]. Ces deux articles sont cependant limités à l'état de l'art des modèles réalisés avant 2004. Des articles de revue plus récents ont été publiés par Biyikoglu (2005) [68] et Tao et al. (2006) [67]. Encore plus récemment, Jiao et Li [13] ont fait une revue très exhaustive sur la modélisation de la PEMFC et de ces composants en se focalisant sur la problématique de la gestion de l'eau.

Les modèles des PEMFC sont de plus en plus complexes et variés. Les premiers modèles étaient des modèles 0D/1D, monophasiques isothermes [69,70], qui traitaient uniquement certains composants de l'AME. Les modèles ont rapidement évolué vers des modèles 2D/3D plus complets, non-isothermes [71-74]. L'introduction des phénomènes de

transport diphasique dans l'AME ainsi que les phénomènes transitoires, sont devenus de plus en plus fréquents [74-77]. La problématique de la gestion de l'eau étant très importante [13,17,66], de plus en plus de modèles sont développés pour étudier le transport de l'eau dans différents composants de la PEMFC et l'effet du noyage sur les performances [78-91]. Une présentation de l'état de l'art des modèles de la PEMFC dépasse cependant le cadre de ce travail. Nous proposons au lecteur de se référer à [13], par exemple, pour un historique assez complet sur la modélisation des PEMFC. Dans ce travail nous allons nous focaliser uniquement sur la modélisation des phénomènes du transport dans les pores de la CCL.

Approche macro-homogène

Les modèles de type macro-homogène sont les plus utilisés pour représenter la CCL [88,93-97]. Ils sont très souvent utilisés dans des modèles de performances des PEMFCs. Dans ce type de modèle la CCL est représentée par un mélange de différentes phases supposé homogène. Les phénomènes de transport dans ce milieu homogène sont représentés par des propriétés effectives, dont les valeurs exactes sont difficiles à obtenir. Notamment, dans le cas du transport diphasique, les écoulements sont décrits par les lois classiques du type Darcy [84,88,93-97]. Ces lois sont faciles à utiliser mais elles nécessitent la connaissance de plusieurs paramètres empiriques, caractérisant les matériaux de la CCL. Les conductivités, la pression capillaire et les perméabilités relatives sont des exemples de ces paramètres qu'il faut connaître. Cependant, le fait que la CCL soit une couche mince et non-autosupportée rend leur mesure très difficile. Un inconvénient majeur de l'utilisation de l'approche macro-homogène avec les lois classiques est que les propriétés locales qui caractérisent la microstructure de la CCL ne sont pas décrites explicitement dans les modèles. Ceci empêche l'utilisation de ce type d'approche pour proposer des améliorations sur la structure de la CCL.

Eikerling [88] a proposé un modèle mathématique pour remédier à ce problème. Il a utilisé une approche statistique afin de relier les propriétés effectives à la distribution des tailles des pores, à la mouillabilité de la CCL et à la saturation partielle de la structure

poreuse. Il a réussi à mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur le noyage dans la CCL. Liu et Eikerling [93] ont exploité ce modèle pour construire des diagrammes permettant de donner un diagnostic de l'état du noyage de la CCL en fonction de la pression du gaz à la cathode, de la température, du flux d'eau provenant de la membrane et de la densité de courant produite. Ils arrivent à la conclusion qu'une structure de la CCL fonctionnant à haute pression (4.5 atm) et à haute température (80°C) avec une porosité élevée, une grande proportion des pores secondaires et un angle de contact proche de 90°, doit permettre une bonne gestion de l'eau [93]. En effet, dans ces conditions de fonctionnement, l'eau liquide envahirait principalement les petits pores sans bloquer l'accès des gaz.

L'approche macro-homogène permet d'avoir un bon outil d'étude des performances des piles PEMFCs à une échelle macroscopique. Cependant, elle ne permet pas de déterminer l'effet des propriétés locales sur les performances et elle nécessite la connaissance de plusieurs grandeurs macroscopiques qui sont difficiles à mesurer.

Approche agglomérat

Une autre approche a été développée pour prendre en compte l'effet des propriétés structurales sur les performances de la CCL, elle est appelée l'approche agglomérat [84,95-102,112]. Cette approche est basée sur la représentation de la structure de la CCL par un ensemble d'agglomérats sphériques (parfois cylindriques) de C/Pt entourés par un film mince de Nafion®. Elle permet la prise en compte de la diffusion de l'oxygène à travers le Nafion® pour atteindre les sites réactionnels. Elle consiste à modifier la relation de Butler-Volmer (permettant de calculer le courant produit par la réaction électrochimique et les potentiels ionique et électronique, elle sera détaillée dans le Chapitre III) en introduisant le module de Thiele et le facteur d'efficacité [112]. Le module de Thiele représente le rapport entre la cinétique de la réaction et la diffusion des réactifs (oxygène) à travers l'agglomérat. Le facteur d'efficacité permet d'introduire une dépendance avec la géométrie de l'agglomérat. En effet, si le facteur d'efficacité est égal à 1, cela correspond à une résistance nulle à la diffusion du réactif à travers l'agglomérat.

Harvey et al. [92] ont fait une comparaison entre un modèle basé sur l'équation de Butler-Volmer classique, un autre basé sur l'approche agglomérat et un troisième modèle basé sur l'approche de l'interface mince. Cette dernière approche consiste à considérer la CCL comme une interface qui produit du courant et consomme des protons et des réactifs. La description de la réaction électrochimique est aussi basée sur l'équation de Butler-Volmer, mais il n'y a pas la prise en compte des phénomènes de transport à travers l'épaisseur de la CCL. L'étude de Harvey et al. [92] a montré que l'approche agglomérat est capable de bien prédire toutes les parties de la courbe de polarisation, y compris la chute des performances pour les hautes densités de courant. L'approche interface mince surestime beaucoup le gradient de la densité de courant entre la dent et le canal. L'utilisation de l'approche agglomérat permet de mettre en évidence l'importance des paramètres de structure comme l'épaisseur du film du Nafion®. Les résultats obtenus par Harvey et al. [92] suggèrent que la chute des performances à forte densité de courant peut être attribuée à des phénomènes liés étroitement à la structure de la CCL, en plus du noyage de la pile.

Il existe peu de modèles qui ont étudié les performances d'un agglomérat unitaire [103] [104]. Yan et Wu [103] ont développé un modèle 3D d'une particule de carbone sphérique d'un diamètre compris entre 30 et 100nm sur laquelle des particules de platine de 0.1 à 10 nm de diamètres ont été répartie uniformément en surface. L'ensemble est supposé couvert d'une couche de Nafion® d'une épaisseur comprise entre 0.5 nm et 10 nm. Le modèle met en évidence l'influence significative de la taille des particules, du chargement en platine et de l'épaisseur du Nafion® sur la diffusion du réactif et le déroulement de la réaction électrochimique. Les performances chutent considérablement dès que l'épaisseur du Nafion® dépasse 1nm, ce qui correspond d'après [103] à un chargement du Nafion® de 40% en masse.

Wang et al. [99] ont étudié les performances de deux types d'agglomérats, dont la porosité interne est soit remplie de Nafion® soit d'eau liquide. L'agglomérat rempli de Nafion® permet d'avoir une répartition plus homogène de l'activité électrochimique à

travers l'épaisseur de l'agglomérat. Dans ce cas le facteur d'efficacité est proche de 1. L'agglomérat noyé par l'eau liquide permet d'avoir une pénétration significative des protons si son diamètre est inférieur à 100nm.

Ces études spécifiques permettent de renseigner ensuite des modèles plus complets et de donner une idée sur l'importance de certains paramètres de la structure des agglomérats.

Dans ce travail, l'approche agglomérat est considérée comme l'approche la plus pertinente pour représenter l'effet de la structure de la CL. La majorité des modèles utilisant cette approche sont des modèles monophasiques [95,98-102]. Ces études montrent que le Nafion® autour de l'agglomérat joue un rôle plus important dans la limitation du transport que le Nafion® qui se trouve à l'intérieur de l'agglomérat [99]. De plus, l'effet du film de Nafion® sur le transport de réactif est plus important que son effet sur l'amélioration du transport protonique [98]. Ceci suggère que la diminution de l'épaisseur du Nafion® permet d'améliorer les performances de la CCL. Secanell et al. [100] proposent de ne pas inclure des paramètres comme l'épaisseur du Nafion® et le rayon des agglomérats dans un modèle d'optimisation, car ceci conduirait uniquement à la diminution excessive de ces paramètres. Ils proposent de réduire le chargement volumique du platine et du carbone afin d'atteindre un chargement volumique du Nafion® entre 45% et 55%. Ce chargement permet d'augmenter les performances de la CCL à des moyennes et hautes densités de courant. Le même modèle présenté dans une autre publication [101] propose de réduire la porosité de la CCL de 12.4% à 2.4% afin d'augmenter la densité de courant produite de 50%. La réduction de la porosité est faite principalement par l'augmentation du chargement massique en Nafion® et de la densité des particules de platine par unité de surface des agglomérats. Siegel et al. [95] suggèrent aussi qu'une porosité très faible (4%) de la CCL, et une réduction de la taille des agglomérats permettent d'améliorer les performances.

Song et al. [102] ont étudié les performances d'une CCL composée de trois sous-couches superposées qui ont des propriétés de structures différentes. Ils ont trouvé qu'une amélioration des performances peut être atteinte lorsque la porosité interne des

agglomérats est élevée, la porosité de la sous-couche est faible et avec des agglomérats de diamètre d'autant plus faible que la sous-couche considérée est proche de la membrane [102].

Ces conclusions restent discutables, et à confirmer par des résultats expérimentaux surtout que le transport de la phase liquide n'est pas inclus dans les modèles.

Certains modèles ont été développés pour mettre en évidence le rôle que peut jouer l'eau liquide sur les performances. Il a été démontré dans [84] que le noyage de la CCL est plus sévère que celui de la GDL, et cela peut être une conséquence d'un chargement excessif en platine. Siegel et al. [96] ont amélioré leur modèle présenté dans [95] en prenant en considération la phase liquide. Ils ont montré l'importance de la prise en compte du transport de l'eau liquide pour simuler correctement le comportement d'une PEMFC et valider leur modèle expérimentalement.

Une autre forme de CCL qui a aussi été étudiée [105,106] consiste en une CCL nanostructurée, formée par des fibres de carbone de 50nm de diamètre, de 5 μ m de longueur et espacées d'environ 50nm. Des particules de platines sont déposées sur la surface latérale des fibres. Un film de Nafion® de quelques nanomètres d'épaisseur entoure les fibres pour assurer le transport des protons. Dans ce type de structures le transport du réactif à travers le film [106] de Nafion® ainsi que le transport protonique [105] sont les facteurs les plus limitants. Une épaisseur du Nafion® de 10nm a été considérée comme optimale dans [105].

L'approche agglomérat a permis d'améliorer plusieurs modèles de la CCL. Elle a permis d'intégrer dans les modèles plusieurs paramètres structurels de la CCL afin d'étudier leurs influences sur les performances. Elle se focalise sur l'amélioration de la représentation des agglomérats et du transport des réactifs dans le Nafion® qui les entoure et dans les pores primaires. Cependant, cette approche ne permet pas de mieux décrire le transport diphasique qui a lieu dans les pores secondaires. Et elle ne peut pas étudier correctement l'effet des paramètres locaux comme la taille des pores secondaires

et la mouillabilité. Vu l'importance d'étudier le transport dans les pores secondaires afin de pouvoir améliorer la gestion de l'eau dans la CCL, il est nécessaire de développer une approche complémentaire à celle des agglomérats.

Simulation numérique directe de structures 3D

Une nouvelle catégorie de modèles de la CCL est apparue assez récemment. Elle se focalise sur la modélisation des phénomènes du transport à l'échelle des pores secondaires [107-111]. Une structure 3D est construite pour représenter la CCL et une méthode de simulation numérique directe (DNS pour Direct Numerical Simulation) est utilisée pour calculer le transport du gaz et des charges. Ces modèles permettent d'avoir des discussions assez intéressantes sur l'effet de la structure de la CCL sur le transport du gaz, le transport des protons et permettent aussi de remonter à certaines propriétés effectives caractérisant la CCL. Cependant il s'agit de modèles monophasiques. Ils ne peuvent donc être utilisés pour étudier le noyage de la CCL, un phénomène qui a un rôle significatif sur les performances de la PEMFC.

La construction de la structure de la CCL est basée sur une méthode stochastique. Dans [111], la CCL est décomposée en voxels cubiques (l'équivalent en 3D des pixels) qui représentent soit une phase solide représentant un mélange de C/Pt et de Nafion®, soit l'espace vide représentant la porosité (secondaire) de la CCL (voir la Figure 1.18). La structure est générée par une fonction aléatoire qui utilise la porosité comme probabilité de base. En effet, un nombre aléatoire est généré entre 0 et 1, s'il est inférieur à la valeur de la porosité (par exemple 36% dans le cas de [111]), le voxel généré va correspondre à du vide (pore). Dans le cas contraire le voxel correspondra à la phase solide. Les voxels sont réparties aléatoirement et un algorithme de contrôle vérifie à chaque pas de la génération de la structure que chaque phase (pore ou solide) est connectée à au moins 6 voisins de la même phase. Néanmoins la structure finale contient des éléments isolés de chaque phase mais qui sont en nombre négligeable. La structure simulée fait $10\mu\text{m}$ d'épaisseur et elle a une longueur de $5\mu\text{m}$ dans chacune des autres directions. La taille du voxel utilisé est de 250nm ce qui fait 40 voxels dans l'épaisseur est 20×20 voxels dans la

direction perpendiculaire à l'épaisseur. Avec cette taille de voxel, la taille des pores est fortement surestimée dans ce modèle. Dans ce modèle le transport à travers le film du Nafion® est négligé. Le modèle a été utilisé pour déterminer une structure optimale de la CCL. La composition optimale trouvée correspond à une CCL avec une porosité de 26% et une fraction volumique en Nafion de 40% [111].

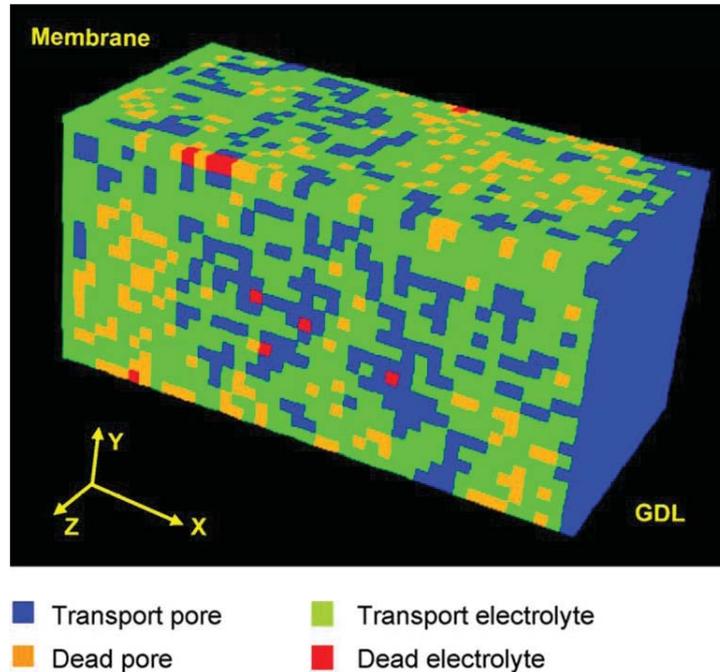


Figure 1.18 Représentation de la CCL par une structure générée aléatoirement. Le bleu représente les pores, l'orange représente les pores non connectés, le vert clair représente la matrice solide + le Nafion® et le rouge représente les blocs de la matrice solide qui ne sont pas connectés. Cette image a été prise de la référence [111].

La méthode utilisée pour générer la structure de la CCL dans [107-110] est la même. Elle consiste à placer des particules de carbone entourées d'un film du Nafion® aléatoirement dans le domaine de simulation (200x200x200 nm dans [107] et [108], et 1000x6000x1000 nm dans [109] et [110], la deuxième coordonnée représentant l'épaisseur) avec la possibilité de chevauchement des particules. Dans [109] et [110] des particules de platine avec des diamètres bien définis sont placées à la surface des grains de carbone. La construction de la structure nécessite la définition préalable de certains paramètres comme les diamètres des grains de carbone, l'épaisseur du Nafion®, la

probabilité de chevauchement et le taux de chevauchement entre deux particules adjacentes. La porosité est aussi contrôlée. Elle est de 42% dans [107] et [108] et de 32% dans [109] et [110].

Le but du modèle développé par Suzuki et al. [110] est de déterminer la structure de la CCL qui permet d'avoir des chemins continus de chacune des trois phases entre la GDL et la membrane : le carbone (conducteur électronique), le Nafion® (conducteur protonique) et les pores (pour le transport de la phase gazeuse). La CCL correspond à un chargement en Nafion® de 33% en masse. Le point optimal correspond à la courbe de polarisation la plus performante, ce qui représente un compromis entre le transport protonique et la diffusion de l'oxygène.

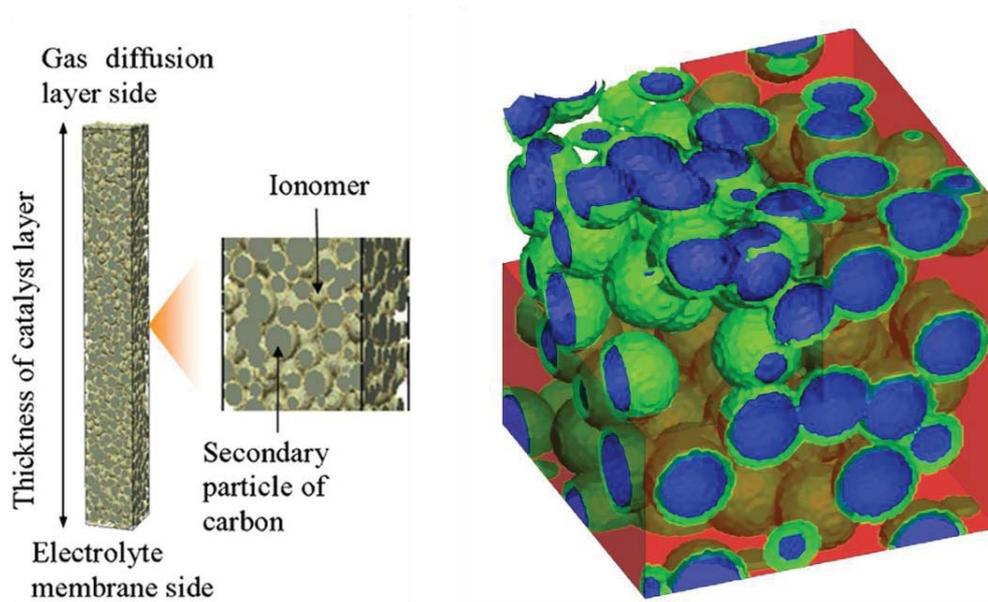


Figure 1.19 Représentation de la structure de la CCL dans le modèle de Suzuki et al. [110] (à gauche) et de Lange et al. [108] (à droite). Dans l'image de gauche le gris représente la phase solide et le jaune représente l'ionomère. Dans l'image de droite, le bleu représente la phase solide, le vert représente l'ionomère et l'orange représente les pores.

Le modèle développé par Lange et al. [107,108] permet de calculer des propriétés effectives de la CCL (coefficient de diffusion de l'oxygène, conductivités protonique, électronique et thermique) en fonction de quelques paramètres de structure comme les

fractions volumiques de Nafion®, de carbone et des pores et aussi le diamètre des grains de carbone. Il a été montré que l'effet Knudsen dans le calcul de la diffusion est très significatif [107] et que le calcul du coefficient de diffusion de Knudsen (qui dépend du diamètre des pores) avec un diamètre moyen pour toute la structure modélisée conduit à une légère surestimation de la diffusion de l'oxygène [107].

Même si la structure modélisée est considérée comme une représentation statistique de la CCL (plus de données expérimentales sont nécessaires pour mieux représenter la CCL) les grandeurs effectives calculées ont été comparées à des mesures expérimentales [108]. Le coefficient de diffusion de l'oxygène prédit par le modèle est supérieur à celui mesuré par Yu et Carter [117]. Une des hypothèses proposées pour expliquer ces différences est que le Nafion® n'est pas réparti uniformément sur toute la surface des agglomérats, et que des filaments de Nafion® peuvent occuper les pores entre les agglomérats augmentant ainsi la tortuosité, ce qui diminue la diffusion effective du gaz. La même hypothèse est aussi proposée pour expliquer les différences entre les mesures expérimentales de la conductivité protonique effective et le calcul réalisé par le modèle. En effet la conductivité protonique trouvée par Lange et al. [108] est inférieure à la majorité des mesures disponibles dans la littérature. Ceci peut être dû à la répartition uniforme du Nafion® autour des agglomérats ce qui conduit à un chemin plus tortueux pour le transport des protons. En effet, dans le cas d'une distribution du Nafion® moins uniforme, il est plus probable d'avoir des tubes de Nafion® qui traversent les pores et forment des chemins plus directs.

Siddique et Liu [116] ont aussi étudié l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de certains paramètres de la structure. Le domaine modélisé consiste en une petite section de la CCL de 100x200x100nm (200nm dans la direction de l'épaisseur). La structure a été construite grâce à un algorithme aléatoire qui fait croître des agglomérats entourés de platine et du Nafion® à partir d'un certain nombre de points de nucléation sélectionnés aléatoirement dans le domaine modélisé.

La méthode Lattice Boltzmann

Kim et Pitsch [113] ont utilisé une approche différente pour modéliser le transport du gaz dans la CCL. La structure de la CCL a été construite par un algorithme qui consiste à placer des sphères aléatoirement dans le domaine modélisé. Les sphères sont ensuite déplacées jusqu'à ce que les propriétés voulues soient atteintes (principalement la porosité). Le domaine modélisé a une taille de 1000x1000x1000nm. La méthode de Lattice-Boltzmann est utilisée pour calculer le transport de l'oxygène et des protons. La réaction électrochimique n'est pas incluse dans la simulation. La méthode de Lattice-Boltzmann est très puissante mais elle nécessite des développements assez conséquents pour inclure l'effet de Knudsen. L'intégration d'un terme source demande des efforts supplémentaires. Des paramètres de transport effectif ont été obtenus ainsi qu'une corrélation entre la tortuosité et la porosité qui est très différente de celle de Bruggemann utilisée classiquement dans les modèles des piles.

Mukherjee et al. [114] ont utilisé la méthode Lattice-Boltzmann afin de déterminer le front d'avancement de l'eau liquide dans une CL. Ils ont étudié l'effet de la pression capillaire sur la forme d'invasion d'eau liquide (cf. Figure 1.20). Ils ont observé que le front d'eau liquide passe d'une forme interdigitée à une forme plus continue quand la pression capillaire augmente. Cependant leur modèle suppose que l'eau liquide envahit la CL à partir d'une seule face et ils ne considèrent pas la production de l'eau dans le volume de la CL ni aucun autre phénomène de transport. Leur modèle peut être utilisable dans le cas de la CL anodique.

La majorité de ces modèles de la CCL se focalise sur la représentation de la structure solide de la CCL, puis on déduit une répartition des tailles des pores où le transport du gaz a lieu. Il est plus prudent dans un modèle de transport dans la structure poreuse de la CCL, de renseigner le modèle par des paramètres liés à la porosité et non à la matrice solide. Certes la distribution des tailles des pores est connue avec une certaine incertitude, mais la forme de la matrice solide est beaucoup moins maîtrisée. Beaucoup d'efforts ont été focalisés sur l'étude des phénomènes de transport dans la CCL. Cependant, la

majorité des modèles à l'échelle des pores étudie soit le transport de la phase gazeuse soit le transport de la phase liquide. Quasiment aucun couplage n'a été réalisé. Vu la forte dépendance entre le transport des deux phases, plus d'effort dans le développement d'un modèle diphasique de la CCL est nécessaire.

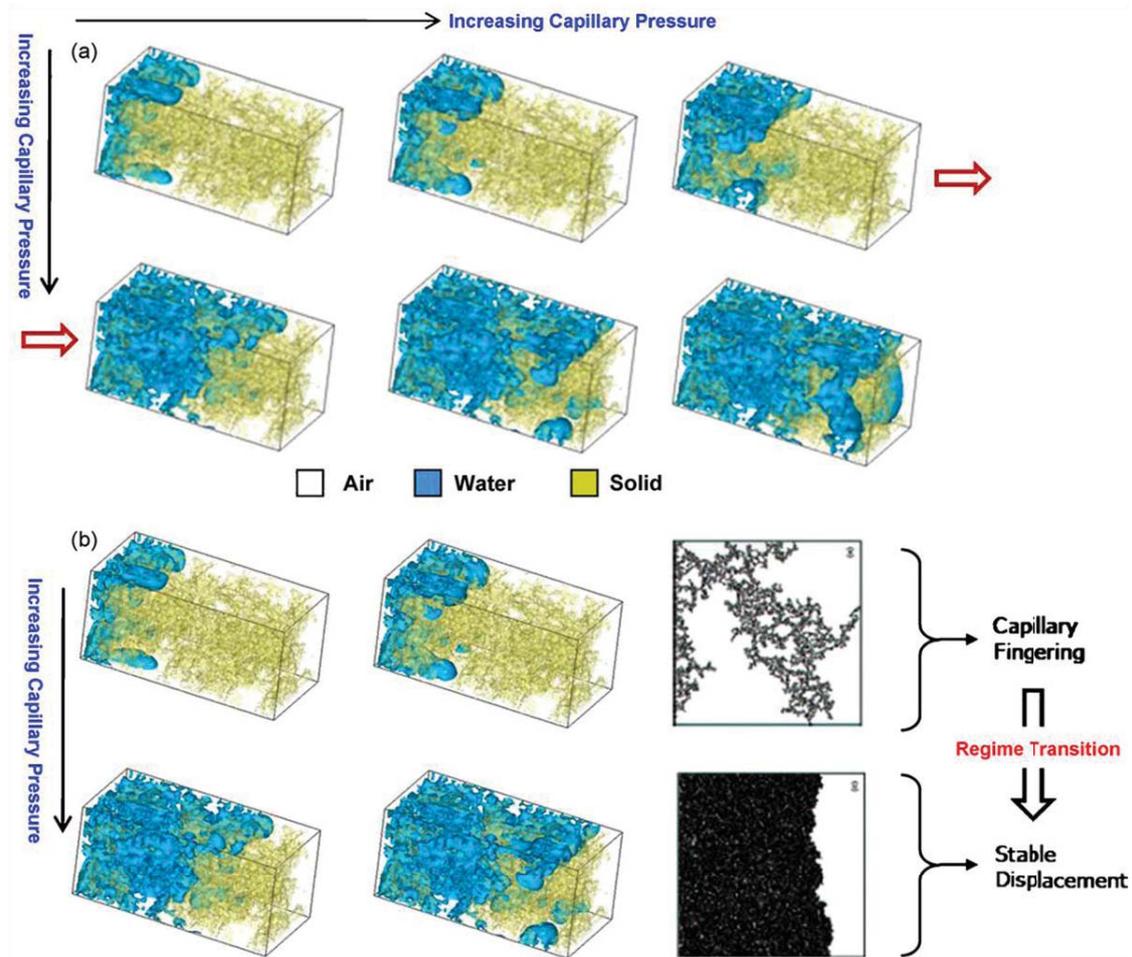


Figure 1.20 Exemple des résultats obtenus par Mukherjee et al. [114] sur l'effet de la pression capillaire sur l'invasion de la CL par l'eau liquide. Image prise de [114].

Dans ce travail, nous allons présenter un modèle de la CCL qui se basera sur la description de la porosité de la CCL et qui sera développé en utilisant la méthode réseau de pores. Le modèle inclura le transport diphasique couplé avec l'électrochimie et le transport des charges dans la CCL.

5. La méthode réseau de pores

La méthode réseau de pores est une approche bien adaptée à la simulation des phénomènes du transport diphasique dans les milieux poreux. Elle est utilisée largement dans l'étude du transport dans les sols et les roches pétrolifères [118,119]. Afin de bien contrôler l'extraction des huiles par l'injection de l'eau, les pétroliers utilisent la méthode réseau de pores afin de déterminer l'effet de paramètres de la structure du sol sur les mécanismes de transport diphasique (ou même triphasique : eau + huile + gaz). Récemment la méthode a été appliquée pour étudier le transport diphasique dans la structure poreuse de la GDL [120-128]. Dans ces modèles, le transport de l'eau liquide qui envahit la GDL en provenance de la CCL est analysé. Les effets des propriétés de structure, comme la mouillabilité [110,126] et la distribution des tailles des pores [123], sur les propriétés effectives de la GDL (diffusion du gaz, perméabilités relatives, pression capillaire) ont été étudiés et comparés aux résultats expérimentaux [123,126,128]. La méthode réseau de pores a montré que les approches classiques (comme les modèles continus) ne sont pas toujours adaptées pour décrire le transport dans les milieux poreux minces [120,126]. Certains modèles prennent aussi en compte l'évaporation [128] ou la condensation [125] de l'eau dans la GDL. La méthode a été appliquée aussi à la couche microporeuse [121].

La méthode réseau de pores est basée sur la représentation du milieu poreux par un réseau de pores (souvent sphériques ou cubiques) et de liens (souvent cylindriques ou rectangulaires). Les liens jouent le rôle des connexions entre les pores adjacents. Les réseaux sont soit réguliers [125-127] (la distance entre deux pores adjacents est constantes dans tout le réseau) soit non-réguliers [124,128] (cf. Figure 1.21). Dans le cas des réseaux réguliers la distance entre les pores adjacents est appelée pas du réseau. Ce paramètre est constant dans un réseau régulier. Les tailles des pores et des liens sont les paramètres d'entrée principaux des modèles. Elles sont généralement déduites des mesures expérimentales des PSDs des structures modélisées.

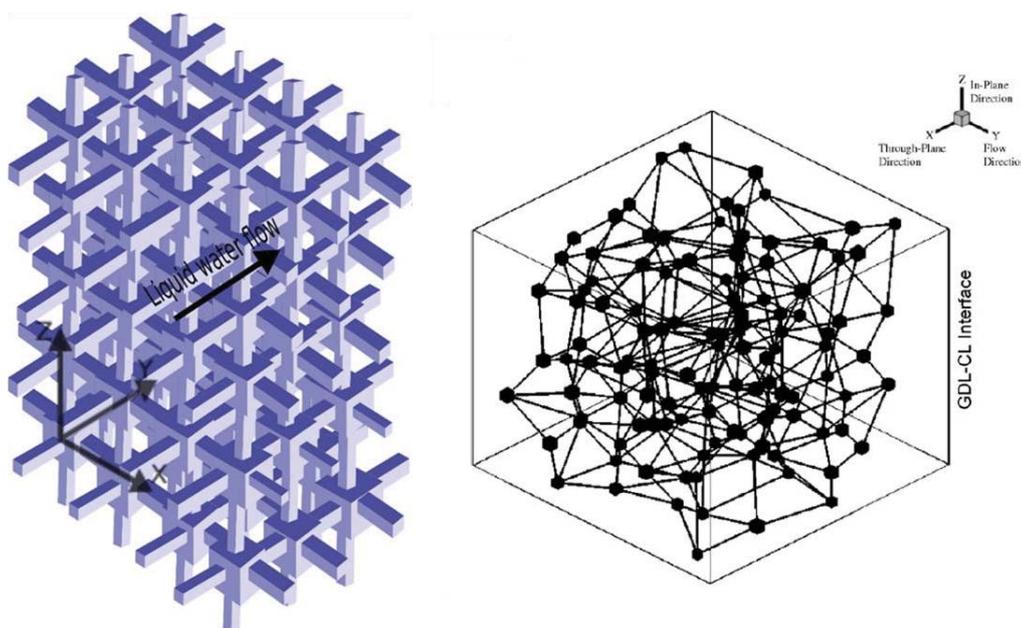


Figure 1.21 Exemple d'un réseau régulier (image à gauche, prise de [127]) et d'un réseau non régulier (image à droite, prise de [124]).

5.1. Application à la CCL

Dans ce travail la méthode réseau de pores sera utilisée afin de modéliser le transport diphasique dans les pores secondaires de la CCL. A notre connaissance, il n'existe pas d'approche de ce type dans la littérature. Cette méthode permettra d'étudier l'effet de paramètres locaux de la structure de la CCL, notamment la taille des pores et la mouillabilité, sur le transport diphasique. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la problématique de la gestion de l'eau. Le modèle développé dans ce travail pourra aussi être appliqué à la couche active anodique. La seule différence réside dans l'existence des sources volumiques d'eau dans la CCL. Afin d'intégrer cet aspect de production d'eau dans le volume de la structure poreuse, des améliorations importantes seront faites sur la méthode réseau de pores.

La CCL va être représentée par un réseau régulier de pores sphériques et de liens cylindriques (cf. Figure 1.22), qui s'étend entre la membrane et la GDL. Chaque lien est connecté à deux pores. Chaque pore est connecté à 4 liens dans un réseau 2D, et à 6 liens dans un réseau 3D. L'utilisation des réseaux 2D aura pour objectif principal d'obtenir des

illustrations plus visibles de certains résultats. Les deux dimensions du réseau 2D correspondent à l'épaisseur de la CCL (entre la membrane et la GDL) et à une des dimensions du plan perpendiculaire à la direction de l'épaisseur.

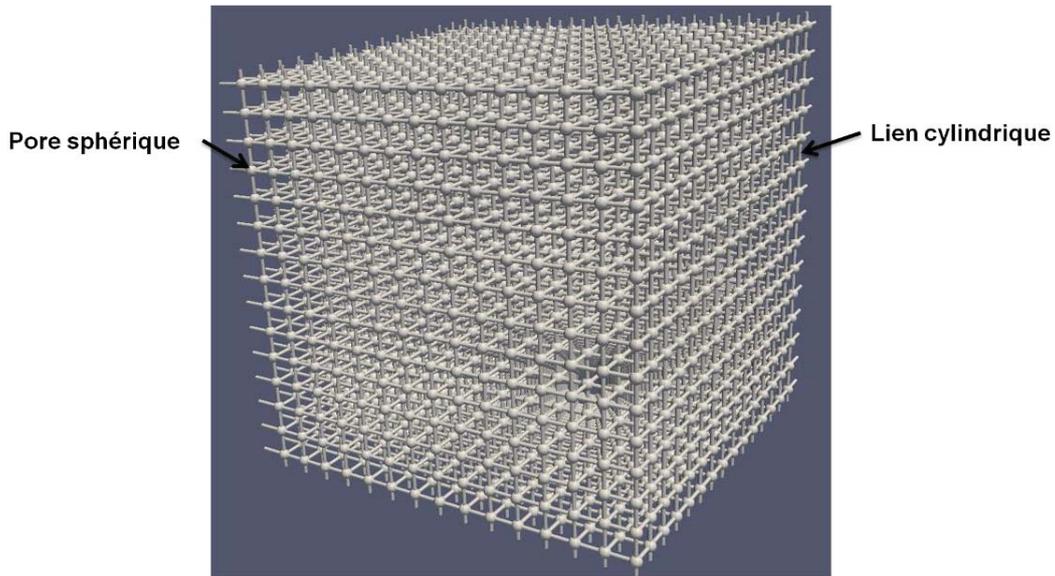


Figure 1.22 Réseau de pores 3D régulier construit avec des pores sphériques et des liens cylindriques.

La construction de la structure poreuse par la méthode réseau de pores va se baser sur des distributions des tailles de pores qui sont soit mesurées sur des structures réelles soit générées aléatoirement pour réaliser des études statistiques. Quand une distribution des tailles de pores est obtenue expérimentalement, les diamètres ne correspondent pas exactement aux diamètres des pores, mais plutôt aux diamètres des constriction qui forment l'entrée des pores. Pour cela, les distributions des tailles vont être utilisées pour générer les diamètres de liens. Quant aux diamètres des pores ils vont être choisis de façon à respecter les deux critères suivants :

- Le diamètre d'un pore est strictement supérieur à tous les diamètres des liens adjacents.
- Les diamètres de pores sont utilisés pour contrôler la porosité totale du réseau qui représente la structure de la CCL.

Le réseau construit représentera les pores secondaires de la CCL, qui sont situés entre les agglomérats. Nous considérons que les agglomérats auront une forme sphérique, et qu'ils ont tous le même diamètre. Nous supposons aussi que les agglomérats sont entourés d'un film de Nafion® et que la réaction électrochimique a lieu en surface. Le nombre de pores et de liens qui sont adjacents à un agglomérat donné dépend de la nature du réseau. Dans un réseau 2D, un agglomérat est adjacent à 4 pores et 4 liens (cf. Figure 1.23). Dans un réseau 3D, un agglomérat est adjacent à 8 pores et 12 liens (cf. Figure 1.23). Plus de détails sur l'interaction entre la phase solide et la phase poreuse de la structure de la CCL seront présentés dans le Chapitre III.

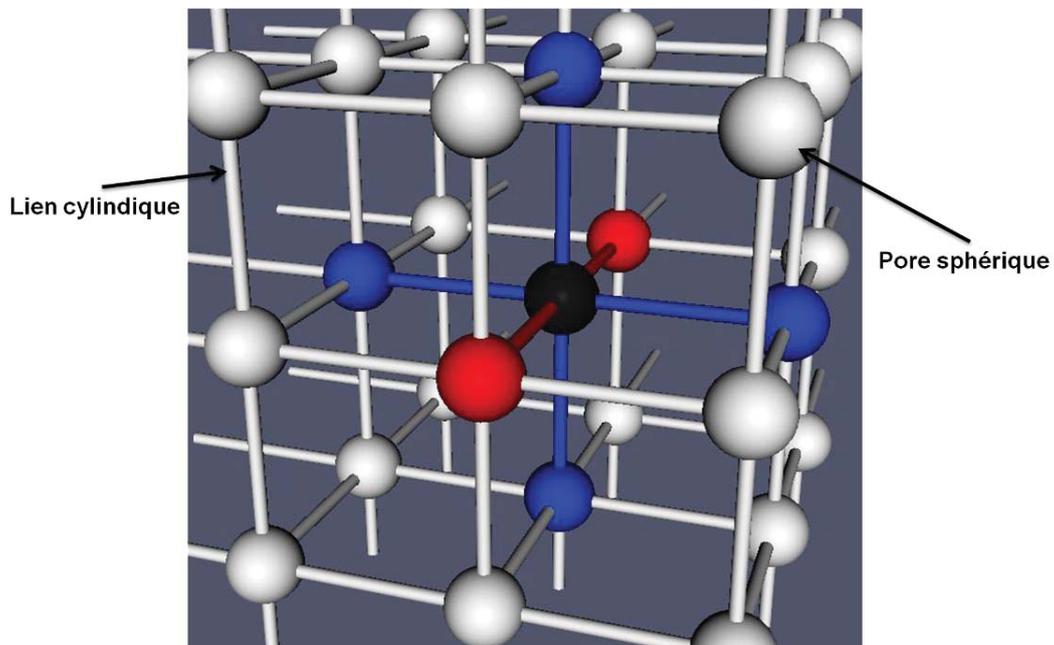


Figure 1.23 Schéma illustrant les pores et les liens adjacents (en bleu et en rouge) à un pore donné (en noir). Les pores et les liens rouges existent uniquement en 3D, les bleus existent en 2D et 3D.

6. La démarche suivie

La construction du modèle de la CCL dans ce travail va se faire en deux étapes principales. La première consiste à développer des algorithmes capables de simuler l'invasion de la structure poreuse par de l'eau liquide produite dans le volume de la CCL. Ces algorithmes et leurs études seront présentés dans le Chapitre II. Cette partie est

essentielle dans le développement du modèle diphasique de la CCL car tous les autres phénomènes dépendront de la répartition de l'eau liquide dans la structure poreuse.

Dans la deuxième partie, les différents phénomènes de transport des gaz, des charges et de la chaleur vont être intégrés au modèle. Une description de l'électrochimie par la relation de Butler-Volmer sera aussi intégrée. Les équations utilisées pour décrire ces phénomènes seront présentées dans le Chapitre III. Le couplage entre les différents phénomènes de transport va se faire via la réaction de réduction de l'oxygène et via l'évaporation de l'eau liquide. Ce couplage est primordial pour construire une description assez correcte des phénomènes de transport dans la CCL.

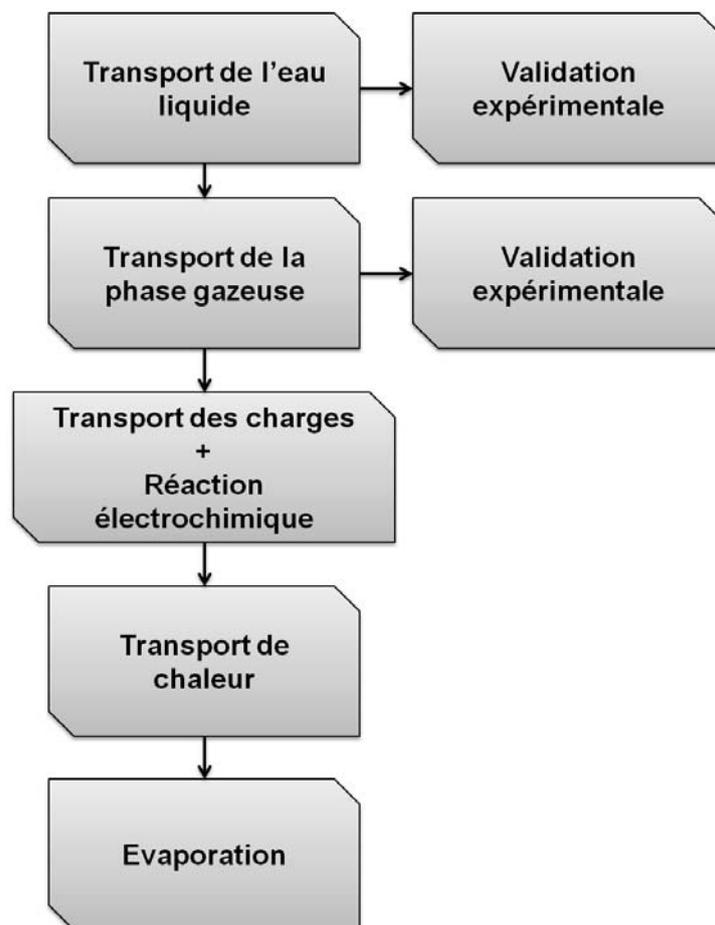


Figure 1.24 Schéma récapitulant les principales étapes du développement du modèle de la CCL.

La Figure 1.24 résume les principales étapes du développement du modèle. Les transports du liquide et du gaz sont validés en comparant les résultats à des données expérimentales. Toutes ces étapes seront détaillées dans les Chapitres II et III. Dans le Chapitre IV, nous allons présenter les résultats de l'exploitation du modèle complet de la CCL.

7. Conclusions

Dans le contexte économique et environnemental actuel, la recherche d'une source d'énergie alternative aux énergies fossiles est devenue une priorité mondiale. Le secteur du transport est l'un des consommateurs majeurs des combustibles liquides, dont l'utilisation produit une grande partie des gaz à effet de serre. Les piles à combustible de type PEMFC sont une solution prometteuse comme alternative aux moteurs à combustion interne actuels. Les PEMFC permettent de produire de l'électricité à partir de l'hydrogène en rejetant uniquement de l'eau et de la chaleur. La technologie des piles à combustible est plus ancienne que celle des batteries, mais il reste plusieurs défis technologiques à surmonter afin de rendre les PEMFC plus rentables en termes de coût de production et de durabilité.

La gestion de l'eau est l'une des problématiques principales rencontrées dans le développement des PEMFC. C'est un domaine de recherche très actif qui vise notamment à mieux comprendre les phénomènes du transport dans les PEMFC afin d'être en mesure ensuite de proposer des améliorations technologiques efficaces.

La visualisation de l'eau liquide est l'une des méthodes les plus efficaces pour comprendre le phénomène de noyage dans les PEMFC, ce qui permet ensuite de proposer des améliorations au niveau des composants et des conditions de fonctionnement.

La CL est un composant clé de la PEMFC. Comprendre les mécanismes de gestion de l'eau dans la CL et surtout dans la CCL où l'eau est produite, pourra permettre de concevoir des CCLs qui éviteront l'assèchement du Nafion® sans noyer les pores par de l'eau liquide. Cependant les moyens de caractérisation expérimentaux ne sont pas encore

adaptés pour étudier le cas de la CCL. D'où l'intérêt de développer des modèles qui aideront à la compréhension des phénomènes de transport diphasique dans la CCL.

Il existe un nombre très important de modélisations des PEMFCs. Les modèles qui étudient le transport diphasique dans l'AME sont de plus en plus nombreux. Cependant les simulations des phénomènes de transport qui ont lieu à l'échelle des pores de la CCL restent rares. A notre connaissance il n'y a pas de modèle à ce jour qui étudie le transport diphasique dans les pores de la CCL avec une description détaillée de la structure. La méthode réseaux de pores étant bien adaptée à l'étude des transports poly-phasiques dans les milieux poreux, elle a été choisie dans ce travail pour construire un modèle complet de la CCL, qui permettra de lier les propriétés de structure aux propriétés effectives et de proposer des pistes pour améliorer les performances globales.

Le modèle développé dans ce travail est, à notre connaissance, le premier modèle qui étudie le transport diphasique dans les pores de la CCL avec un couplage complet avec l'électrochimie (transport de gaz, de liquide, de charges, de chaleur).

Références

- [1] The Impact of Increased Use of Hydrogen on Petroleum Consumption and Carbon Dioxide Emissions. Report #: SR-OIAF-CNEAF/2008-04, August 2008.
- [2] International Energy Outlook 2010, Report #:DOE/EIA-0484(2010), August 2011.
- [3] A. Veziroglu, R. Macario, Review: Fuel cell vehicles: State of the art with economic and environmental concerns, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 25-43.
- [4] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Chan Cho, X. C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy* 88 (2011) 981–1007.
- [5] Fuel cell vehicles (from Auto Manufacturers). Fuel cells; 2000. <http://www.fuelcells.org/info/charts/carchart.pdf>.
- [6] U.S. Department of Energy (Hydrogen Program), “Record 10004: Fuel Cell System Cost – 2010”, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/10004_fuel_cell_cost.pdf.
- [7] Debe MK. Advanced cathode catalysts and supports for PEM fuel cells. In: 2010 Hydrogen program annual merit review and peer evaluation meeting. Washington, DC; 2010.
- [8] Autostack, <http://autostack.zsw-bw.de/>
- [9] F. Finsterwalder, Workshop on Automotive Stack Design Options, Platform Concept, and Cost Targets AUTOSTACK, Workshop (2011) Grenoble, <http://autostack.zsw-bw.de/>
- [10] Fernandez JL et al. Pd–Ti and Pd–Co–Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *J Am Chem Soc* 127 (2005) 13100–1.
- [11] Vante NA, Tributsch H. Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds. *Nature* 323 (1986) 431–2.
- [12] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* 443 (2006) 63–6.

- [13] K. Jiao, X. Li, Review: Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 221-291.
- [14] Li X. Principles of fuel cells. New York: Taylor & Francis; 2006.
- [15] Larminie J, Dicks A. Fuel cell systems explained. Chichester: John Wiley & Sons; 2003.
- [16] FN Buchi, S Srinivasan. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. *Journal of Electrochemical Society* 144 (1997) 2767-2772.
- [17] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 103–117.
- [18] A. Bazylak, Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review, *International journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3845.
- [19] K. Tüber, D. Pocza, C. Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 403.
- [20] X. Yang, F. Zhang, A. Lubawy, C.-Y. Wang. Visualization of liquid water transport in a PEFC. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A408.
- [21] J. Borrelli, S. Kandlikar, T. Trabold, J. Owejan. Water transport visualization and two-phase pressure drop measurements in a simulated PEMFC cathode minichannel. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Microchannels and Minichannels*; June 13–15 2005, ICMM 2005–75118.
- [22] K. Sugiura, M. Nakata, T. Yodo, Y. Nishiguchi, M. Yamauchi, Y. Itoh. Evaluation of a cathode gas channel with a water absorption layer/waste channel in a PEFC by using visualization technique. *Journal of Power Sources* 145 (2005) 526.
- [23] A. Theodorakakos, T. Ous, M. Gavaises, J. Nouri, N. Nikolopoulos, H. Yanagihara. Dynamics of water droplets detached from porous surfaces of relevance to PEM fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 673.
- [24] F.-B. Weng, A. Su, C-Y Hsu, C-Y. Lee. Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 674.

- [25] D. Spornjak, A. Prasad, S. Advani. Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 170 (2007) 334.
- [26] T. Murahashi, H. Kobayashi, E. Nishiyama. In situ visualization of water droplets in polymer electrolyte fuel cell cathode. *Electrochemistry* 75 (2007) 261.
- [27] A. Bazylak, D. Sinton, N. Djilali. Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers. *Journal of Power Sources* 176 (2008) 240.
- [28] B. Gao, T. Steenhuis, Y. Zevi, J.-Y. Parlange, R. Carter, T. Trabold. Visualization of unstable water flow in a fuel cell gas diffusion layer. *Journal of Power Sources* 190 (2009) 493.
- [29] F.-Y. Zhang, D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani, In Situ Characterization of the Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) B1152-B1157.
- [30] C. Gondrand, Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible, thèse INPT (2006).
- [31] Jiao K, Park J, Li X. Experimental investigations on liquid water removal from the gas diffusion layer by reactant flow in a PEM fuel cell. *Applied Energy* 87 (2010) 2770.
- [32] R. Satija, D. Jacobson, M. Arif, S. Werner, In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 129 (2004) 238.
- [33] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoi, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2603.
- [34] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoi, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2715.
- [35] K. Yoshizawa, K. Ikezoe, Y. Tasaki, D. Kramer, E.H. Lehmann, G.G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B223.
- [36] S. Kim, M.M. Mench. Investigation of temperature-driven water transport in polymer electrolyte fuel cell: phasechange-induced flow. *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B353.

- [37] P. Boillat, D. Kramer, B.C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 546.
- [38] J. St-Pierre, PEMFC in situ liquid-water-content monitoring status, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B724.
- [39] J. Bedet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne, D. Stemmelen, P. Mutzenhardt, D. Canet, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3146.
- [40] K. Teranishi, S. Tsushima, S. Hirai, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A664.
- [41] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai. Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells. *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004) A269.
- [42] T. Suzuki, Y. Tabuchi, S. Tsushima, S. Hirai, Measurement of water content distribution in catalyst coated membranes under water permeation conditions by magnetic resonance imaging, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5479.
- [43] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, K. Kardjilov, A. Haibel, et al. Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron X-ray radiography. *Applied Physics Letters* 90 (2007) 174105.
- [44] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart, W. Lehnert, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 134106.
- [45] P.K. Sinha, P. Halleck, C.-Y. Wang, *Electrochem. Solid State* 9 (2006) A344.
- [46] J. Becker, R. Flückiger, M. Reum, F.N. Büchi, F. Marone, M. Stampanoni, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B1175.
- [47] R. Flückiger, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F. N. Büchi, Investigation of liquid water in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells using X-ray tomographic microscopy, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2254.
- [48] A.D. Bosco, M.H. Fronk, US Patent Ch.6,103,409 (2000).
- [49] M.F. Mathias, S.A. Grot, US Patent Ch.6,376,111 (2002).
- [50] W. He, G. Lin, T. Van Nguyen, *AIChE J.* 49 (2003) 3221.
- [51] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang, *J. Power Sources* 141 (2005) 96.
- [52] RT-DEHT-DL-2010-081- CHAMEAU - Synthèse des caractérisations faite sur les composants des AME.

- [53] P. P. Mukherjee, Q. Kang, C.-Y. Wang, Review: Pore-scale modeling of two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells: progress and perspective, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 346–369.
- [54] A. Hakenjos, H. Muentert, U. Wittstadt, C. Hebling, *J. Power Sources* 131 (2004) 213.
- [55] Z. Xie, X. Zhao, M. Adachi, Z. Shi, T. Mashio, A. Ohma, K. Shinohara, S. Holdcroft and T. Navessin, Fuel cell cathode catalyst layers from “green” catalyst inks, *Energy Environ. Sci.*, 1 (2008) 184-193.
- [56] M. Chisaka and H. Daiguji, Effect of Organic Solvents on Catalyst Layer Structure in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) B22-B26.
- [57] Z. Xie, T. Navessin, K. Shi, R. Chow, Q. Wang, D. Song, B. Andreaus, M. Eikerling, Z. Liu, S. Holdcroft, Functionally Graded Cathode Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells II. Experimental Study of the Effect of Nafion Distribution, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) A1171-A1179.
- [58] S. Escibano, P. Aldebert and M. Pineri, Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2195.
- [59] S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, T. H. Lee, Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 43 (1998) 3693.
- [60] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 375–384.
- [61] C. Ziegler, S. Thiele, R. Zengerle, Short communication: Direct three-dimensional reconstruction of a nanoporous catalyst layer for a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2094–2097.
- [62] J. Shen, J. Zhou, N. G.C. Astrath, T. Navessin, Z.-S. (Simon) Liu, C. Lei, J.H. Rohling, D. Bessarabov, S. Knights, S. Ye, Short communication: Measurement of effective gas diffusion coefficients of catalyst layers of PEM fuel cells with a Loschmidt diffusion cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 674–678.

- [63] J.F. Delerue, E. Perrier, Z.Y. Yu, B. Velde, *Phys. Chem. Earth Part A* 24 (1999) 639–644.
- [64] K. Meyer, P. Klobes, Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials, *Fresenius J Anal Chem* 363 (1999) 174–178.
- [65] C.Y. Wang, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4727.
- [66] A.Z. Weber, J. Newman, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4679.
- [67] A. Biyikoglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1181.
- [68] W.Q. Tao, C.H. Min, X.L. Liu, Y.L. He, B.H. Yin, W. Jiang, *J. Power Sources* 160 (2006) 359.
- [69] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2334.
- [70] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2477.
- [71] T.F. Fuller, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1218.
- [72] T.V. Nguyen, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2178.
- [73] D. Natarajan, T. Van Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1324–A1335.
- [74] D. Natarajan, T. Van Nguyen, *J. Power Sources* 115 (2003) 66.
- [75] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4359.
- [76] D. Song, Q. Wang, Z.S. Liu, C. Huang, *J. Power Sources* 159 (2006) 928.
- [77] W. He, J.S. Yi, T. Van Nguyen, *AIChE J.* 46 (2000) 2053.
- [78] J.S. Yi, J. Deliang Yang, C. King, *AIChE J.* 50 (2004) 2594.
- [79] P.C. Sui, Med Djilali, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 2 (2005) 149.
- [80] P.K. Sinha, Mukherjee S P.P., C.-Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3089.
- [81] I.E. Baranov, S.A. Grigoriev, D. Ylitalo, V.N. Fateev, I.I. Nikolaev, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 203.
- [82] J.J. Baschuk, X. Li, *J. Power Sources* 86 (2000) 181.
- [83] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6748.
- [84] G. Lin, W. He, T. Van Nguyen, Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1999–A2006.
- [85] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A380–A390.
- [86] X. Yu, B. Zhou, A. Sobiesiak, *J. Power Sources* 147 (2005) 184.

- [87] J. D. Fairweather, P. Cheung, D.T. Schwartz, *J. Power Sources* 195 (2010) 787.
- [88] M. Eikerling, Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells A Structure-Based Model, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) E58.
- [89] Q. Ye and T. V. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1242.
- [90] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, *Int. J. Hydrogen. Energy.* 34 (2009) 9461.
- [91] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.R. Kucernak, *Phys. Today* 59 (2006) 38.
- [92] D. Harvey, J.G. Pharoah, K. Karan, A comparison of different approaches to modeling the PEMFC catalyst layer, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 209–219.
- [93] J. Liu, M. Eikerling, Model of cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells: The role of porous structure and water accumulation, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4435.
- [94] P.K. Das, X. Li, Z.S. Liu, Analysis of liquid water transport in cathode catalyst layer of PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2403.
- [95] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, *J. Power Sources* 115 (2003) 81.
- [96] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport *J. Power Sources* 128 (2004) 173.
- [97] C.Y. Jung, C.H. Park, Y.M. Lee, W.J. Kim, S.C. Yi, Numerical analysis of catalyst agglomerates and liquid water transport in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8433.
- [98] W. Sun, B.A. Peppleyb, K. Karan, An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3359.
- [99] S. Kamarajugadda, S. Mazumder, Numerical investigation of the effect of cathode catalyst layer structure and composition on polymer electrolyte membrane fuel cell performance, *J. Power Sources* 183 (2008) 629.
- [100] M. Secanell, K. Karan, A. Suleman, N. Djilali, Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6318.

- [101] M. Secanell, B. Carnes, A. Suleman, N. Djilali, Numerical optimization of proton exchange membrane fuel cell cathodes, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2668.
- [102] D. Song, Q. Wang, Z. Liu, T. Navessin, S. Holdcroft, Numerical study of PEM fuel cell cathode with non-uniform catalyst layer, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 731–737.
- [103] Q. Yan, J. Wu, Modeling of single catalyst particle in cathode of PEM fuel cells, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2425–2433.
- [104] Wang, M. Eikerling, D. Song, Z. Liu, Structure and performance of different types of agglomerates in cathode catalyst layers of PEM fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 573 (2004) 61.
- [105] CY Du, XQ Cheng, T Yang, GP Yin, PF Shi, Numerical simulation of the ordered catalyst layer in cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 1411.
- [106] M.M. Hussain, D. Song, Z.-S. Liu, Z. Xie, Modeling an ordered nanostructured cathode catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4533–4544.
- [107] K.J. Lange, P.C. Sui, N. Djilali, Pore Scale Simulation of Transport and Electrochemical Reactions in Reconstructed PEMFC Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1434.
- [108] K. J. Lange, P.-C. Sui, N. Djilali, Pore scale modeling of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer: Effects of water vapor and temperature, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3195–3203.
- [109] T. Hattori, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. En-dou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. D. Carpio, A. Miyamoto, Development of the overpotential simulator for polymer electrolyte fuel cells and application for optimization of cathode structure *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 7929.
- [110] A. Suzuki, U. Sen, T. Hattori, R. Miura, R. Nagumo, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, Ionomer content in the catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC): Effects on diffusion and performance, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2221-2229.

- [111] G. Wang, P.P. Mukherjee, C.Y. Wang, Optimization of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layers via direct numerical simulation modeling, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6367.
- [112] K. Broka, P. Ekdunge, Modelling the PEM fuel cell cathode, *Journal Of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 281-289.
- [113] S. H. Kim, H. Pitsch, Reconstruction and Effective Transport Properties of the Catalyst Layer in PEM Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) B673-B681.
- [114] P.P. Mukherjee, C.-Y. Wang, Q. Kang, Mesoscopic modeling of two-phase behavior and flooding phenomena in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6861–6875.
- [115] J. Park, X. Li, Multi-phase micro-scale flow simulation in the electrodes of a PEM fuel cell by lattice Boltzmann method, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 248–257.
- [116] N. Siddique, F. Liu, Process based reconstruction and simulation of a three-dimensional fuel cell catalyst layer, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5357–5366.
- [117] Z. Yu, R. N. Carter, Short communication: Measurement of effective oxygen diffusivity in electrodes for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1079–1084.
- [118] M.J. Blunt, Pore level modeling of the effects of wettability, *Soc. Petrol. Eng. J.* 2 (1997) 494-510.
- [119] M.J. Blunt, Physically-based network modeling of multiphase flow in intermediate-wet porous media, *J. Petrol Sci. Eng.* 20 (1998) 117-125.
- [120] M. Rebai, M. Prat, Scale effect and two-phase flow in a thin hydrophobic porous layer. Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 192 (2009) 534-543.
- [121] L. Ceballos, M. Prat, Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 825-828.
- [122] L. Ceballos, M. Prat, P. Duru, Slow invasion of a nonwetting fluid from multiple inlet sources in a thin porous layer. Accepted for publication in */Phys. Rev. E/*.

- [123] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 173 (2007) 277-290.
- [124] P.K. Sinha, C.Y. Wang, *Chem. Eng. Sci.* Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell, 63 (2008) 1081-1091.
- [125] J. Hinebaugh, A. Bazylak, Condensation in PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers: A Pore Network Modeling Approach, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1382-B1390.
- [126] S. Pulloor Kuttanikkad, M. Prat, J. Pauchet, Pore-network simulations of two-phase flow in a thin porous layer of mixed wettability: Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1145-1155.
- [127] O. Chapuis, M. Prat, Influence of wettability conditions on slow evaporation in two-dimensional porous media, *Phys. Rev. E* 75 (2007) 046311.
- [128] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, N. Mayer, Two-phase flow and evaporation in model fibrous media: Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *J. Power Sources* 178 (2008) 258-268.

Chapitre II : Transport d'eau liquide

Ce chapitre est consacré à la modélisation du transport de l'eau liquide seule, c'est-à-dire sans couplage de la production d'eau avec les réactions électrochimiques et le transport des gaz (ni des charges), dans le réseau de pores représentant la couche active cathodique (ou une partie de la couche active). Cette approche constitue une 1^{ère} étape vers le modèle final de la CCL et permet de mettre au point les algorithmes permettant d'analyser les mécanismes diphasiques. Deux algorithmes d'invasion de la phase liquide sont présentés et comparés. Une étude statistique est réalisée afin de mieux comprendre l'influence de certains paramètres sur le transport du liquide.

Sommaire

Nomenclatures	73
Abréviations	73
II. Transport d'eau liquide	74
1.1. Algorithme séquentiel.....	82
1.2. Algorithme cinétique	83
2. Validation expérimentale de l'algorithme d'invasion	85
3. Exploitation du modèle	88
3.1. Etude statistique.....	88
3.2. Effet de la taille du réseau	92
3.3. Effet de l'épaisseur du réseau.....	105
3.4. Effet de la distribution des tailles des liens	107
3.5. Effet de la mouillabilité	112
3.6. Effet de la répartition du débit d'eau liquide	125
4. Conclusion.....	130
Références.....	131

Nomenclatures

Lettres latines

d	Diamètre des pores et des liens (m)
f	Fraction des agglomérats actifs
N_{BT}	Nombre de points de percée
p_{cth}	Pression capillaire seuil (Pa)
p_g	Pression de la phase gazeuse (Pa)
p_l	Pression de la phase liquide (Pa)
Q	Débit de production d'eau liquide ($m^3 s^{-1}$)
s_l	Saturation en eau liquide dans un pore ou dans un lien
t	Temps d'invasion (s)
V	Volume d'un pore ou d'un lien (m^3)

Lettres grecs

γ	Tension superficielle de l'eau ($72 \times 10^{-3} N m^{-1}$)
θ	Angle de contact

Abréviations

<i>AME</i>	Assemblage Membrane Electrode
<i>CCL</i>	Cathode Catalyst Layer
<i>GDL</i>	Gas Diffusion Layer
<i>MPL</i>	Micro-Porous Layer
<i>PEM</i>	Proton Exchange Membrane
<i>PEMFC</i>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<i>p.d.f.</i>	Probability Density Function

II. Transport d'eau liquide

1. Les algorithmes d'invasion

On suppose que le réseau de pores et de liens (cf Section 5 du Chapitre I) est envahi par de l'eau liquide produite par les agglomérats. Le débit de production d'eau est un paramètre d'entrée du modèle dans ce chapitre. Il devient, en revanche, non plus un paramètre mais un résultat du calcul lorsque, comme cela est présenté dans le chapitre suivant, le transport du liquide est couplé avec le transport des gaz et des charges.

Agglomérats « actifs »

Un paramètre clé de ce modèle est la fraction f des agglomérats produisant de l'eau. Ces agglomérats sont appelés «agglomérats actifs». Ce paramètre reflète d'une certaine manière ce qui se passe réellement dans une couche active cathodique, où des régions peuvent être inactives, et donc ne produisent pas de l'eau, à cause d'un noyage local par exemple. L'effet de la variation de f sur l'invasion du réseau de pores est étudié.

L'eau produite par un agglomérat actif envahit d'abord les liens et les pores adjacents à cet agglomérat. Ensuite les autres éléments du réseau (pores et liens) sont envahis un par un selon un critère d'invasion. Pour simuler cette invasion il faut déterminer à quel moment l'eau qui envahit un pore donné (respectivement un lien donné) commence à envahir un des liens adjacents (respectivement un des pores adjacents), et se donner le critère sur lequel sera basé le choix de l'élément à envahir.

Pour répondre à la première question, l'hypothèse suivante est considérée : « le transport de l'eau ne se fait d'un élément à l'autre que si le premier est complètement envahi » (Figure 2.1 (d-f)).

Prenons le cas d'un pore qui se remplit d'eau liquide provenant d'un agglomérat actif (Figure 2.1). Le liquide forme une goutte d'eau sur la paroi du pore qui grossit

progressivement. Il est possible que le ménisque atteigne l'interface avec un des liens adjacents avant que le pore ne soit complètement rempli (Figure 2.1 (b)). Ainsi le liquide peut a priori commencer à envahir le lien adjacent (cela dépend en réalité des propriétés locales de mouillabilité). Pour modéliser un tel scénario il faut faire des hypothèses sur la forme des parois des pores et des liens. Ces informations sont caractéristiques d'une échelle plus petite que l'échelle des phénomènes étudiés dans ce travail. D'autre part, la structure détaillée des pores de la couche active est inconnue et est difficile à obtenir. Par conséquent l'hypothèse citée ci-dessus paraît raisonnable dans l'état actuel des connaissances sur les CCLs.

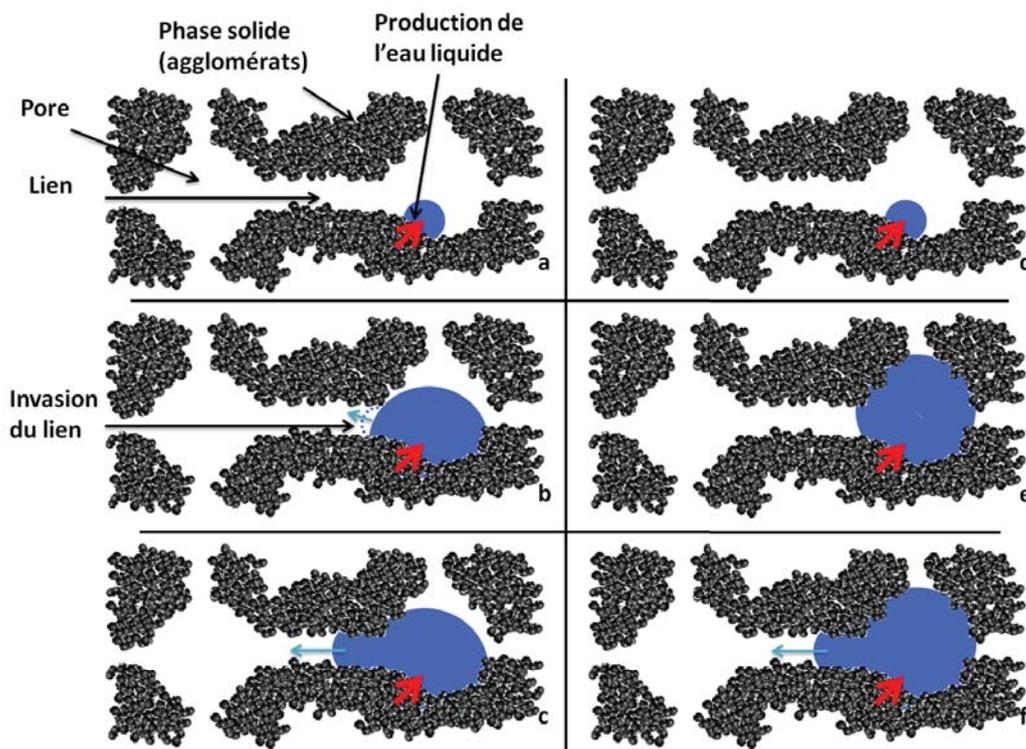


Figure 2.1 Deux scénarios d'invasion d'un lien à partir d'un pore alimenté par un agglomérat actif. Le premier scénario (a, b, c) représente un cas probable où le lien est envahi avant que le pore soit complètement rempli. Le deuxième scénario (d, e, f) représente l'hypothèse considérée dans le modèle où le lien est envahi uniquement quand le pore est complètement rempli.

Dans les pores de la CCL, nous faisons l'hypothèse que, comme pour la GDL et pour les mêmes raisons [120], le transport de la phase liquide est dominé par la capillarité et que

le transport visqueux est négligeable. Mukherjee et al. [2] ont calculé des nombres adimensionnés afin de mettre en évidence la dominance du transport par capillarité dans le cas de la CCL. Le critère d'invasion est basé sur la notion de pression capillaire seuil. Une pression capillaire seuil d'invasion est associée à chaque pore et à chaque lien du réseau selon la formule suivante :

$$p_{cth} = -\frac{4\gamma \cos \theta}{d} = p_l - p_g \quad (3)$$

où d (m) représente le diamètre du pore ou du lien, θ est l'angle de contact de la phase liquide ($\theta < \pi/2$ pour une surface hydrophile, et $\theta > \pi/2$ pour une surface hydrophobe); γ ($N m^{-1}$) est la tension superficielle de l'eau.

La pression capillaire seuil p_{cth} représente la différence de pression maximale entre le liquide (p_l) et le gaz (p_g) pour qu'un ménisque soit en situation stable dans un pore ou un lien donné. Donc l'invasion de l'élément aura lieu quand la différence entre la pression de la phase liquide et la pression de la phase gazeuse deviendra supérieure à p_{cth} . Dans le cas d'un réseau hydrophobe, ceci conduit à l'algorithme de percolation d'invasion (Invasion Percolation ou IP) [3], un algorithme simple et efficace pour décrire l'invasion quasi-statique. Il consiste à envahir un élément à la fois, en commençant par celui qui a la plus faible pression capillaire seuil [4].

L'invasion coopérative

Dans le cas d'un milieu hydrophile, l'invasion est cependant plus subtile car l'invasion d'un pore donné est un processus coopératif entre les ménisques qui se trouvent dans les liens adjacents [3][4][5]. Par exemple, l'invasion d'un pore qui a trois liens adjacents déjà envahis est plus facile que l'invasion d'un pore (qui a le même diamètre que le premier pore) qui a un seul lien adjacent déjà envahi par le liquide. La Figure 2.2 illustre ce processus d'invasion, où la rencontre des ménisques qui se trouvent dans les liens

adjacents du pore de gauche facilite l'invasion de ce pore par rapport au pore situé plus à droite sur la figure.

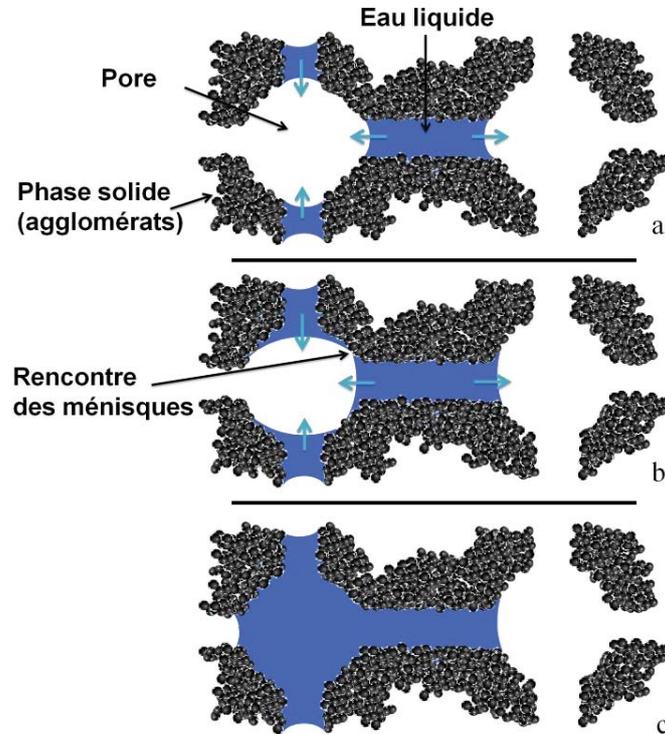


Figure 2.2 Dans le cas d'un milieu hydrophile, l'invasion d'un pore donné est un processus coopératif entre les ménisques qui se trouvent dans les liens adjacents. Le pore à gauche est envahi avant le pore à droite même s'ils ont le même diamètre.

Par conséquent la pression capillaire seuil d'un pore hydrophile ne dépend pas que du diamètre de ce dernier mais aussi de l'état (envahi ou pas) des liens adjacents. Blunt [6][7] a proposé une formule simple pour estimer le seuil d'invasion capillaire p_{cth} d'un pore dans de telles circonstances. Soit n le nombre de liens adjacents non envahis par la phase liquide, la pression capillaire seuil est donnée par la formule suivante :

$$p_{cth,n} = -\frac{4\gamma \cos \theta}{d_n} \quad (4)$$

où la longueur d_n est exprimée comme suit :

$$d_n = d_p + \sum_{i=1}^n b_i x_i d_{ii} \quad (5)$$

où d_p est le diamètre du pore, d_{ii} est le diamètre du lien adjacent non envahi par le liquide, x_i est un nombre réel compris entre 0 et 1 généré aléatoirement. Les coefficients b_i sont calculés en fonction du diamètre moyen de tous les liens adjacents \bar{d}_i de la façon suivante: $b_1 = 0$, $b_2 = 5/\bar{d}_i$, $b_3 = 10/\bar{d}_i$, $b_4 = 50/\bar{d}_i$, $b_5 = 100/\bar{d}_i$. Quand le nombre n est petit, c'est-à-dire lorsque plusieurs liens adjacents sont déjà envahis par l'eau, l'invasion du pore est favorisée. Ces paramètres sont d'origine empirique, et ils sont utilisés pour favoriser l'invasion du pore qui a deux voisins envahis par rapport à celui qui a un seul voisin envahi, et celui qui a trois voisins envahis par rapport à celui qui a deux voisins envahis, etc.

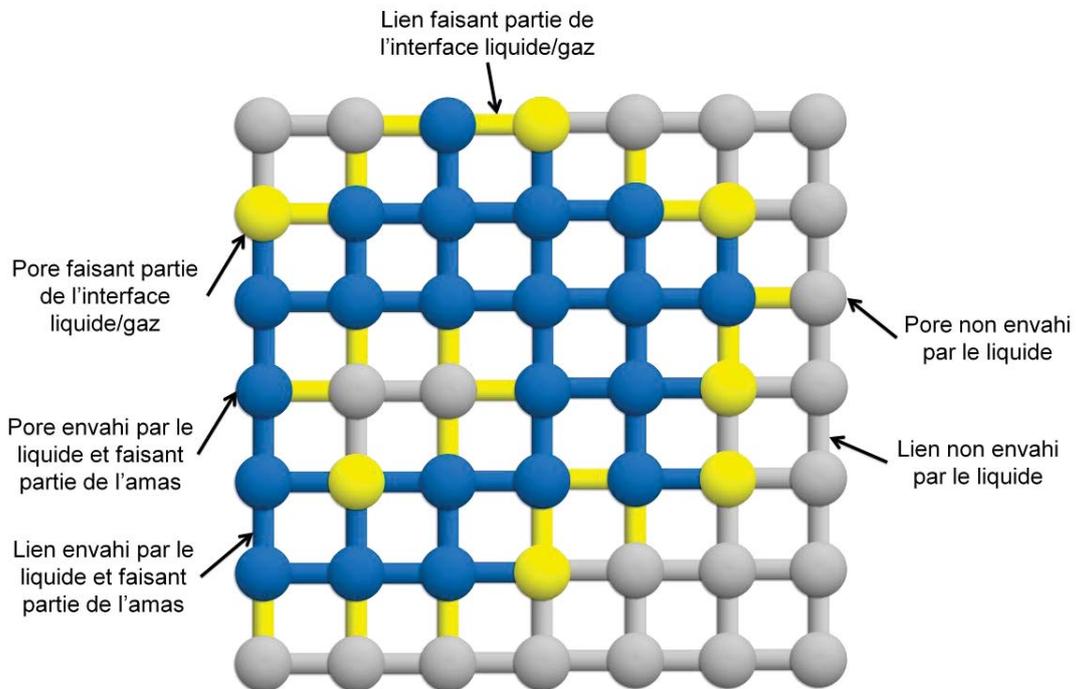


Figure 2.3 Schéma d'un amas liquide (pores et liens en bleu) et des éléments qui font partie de l'interface liquide/gaz (pores et liens en jaune). Les pores et les liens en gris représentent la phase gazeuse.

Pendant l'invasion, des amas liquides se forment dans le réseau. Ces amas sont constitués de pores et de liens complètement envahis par le liquide et qui sont connectés entre eux (cf. Figure 2.3). Chaque amas a une interface liquide/gaz qui se compose des pores et des liens qui ne sont pas encore envahis et qui sont adjacents à au moins un élément de l'amas. A chaque étape d'invasion un seul élément de l'interface liquide/gaz est choisi selon le critère décrit ci-dessus (la plus faible pression capillaire seuil). Cela implique que chaque amas ne grossit pas dans deux directions simultanément (limite quasi-statique).

Les conditions aux limites

Afin de mieux étudier la répartition de l'eau liquide produite dans le volume de la couche active, l'eau qui vient de l'anode via la membrane (électro-osmose) n'est pas considérée pour le moment. La membrane est dans notre approche considérée comme une barrière imperméable. La seule face de sortie possible pour l'eau produite dans la CCL est l'interface CCL/GDL, où une condition de sortie libre de l'eau liquide est imposée (Figure 2.4(a)). En effet l'eau produite dans la CCL est supposée s'évacuer vers la GDL par évaporation ou directement en phase liquide (seul cas considéré dans ce chapitre). En conséquence, les amas liquides ne grossissent pas indéfiniment. Lorsqu'un amas atteint l'interface CCL/GDL, l'amas arrête de grossir et toute l'eau qui est produite au sein de cet amas s'évacue à travers la GDL (les pores étant beaucoup plus gros dans la GDL que dans la CCL, on considère comme négligeables leur seuils de pression capillaire comparés à ceux de la CCL, ceci peut être néanmoins discutable dans le cas d'une CCL hydrophile et d'une GDL hydrophobe par exemple). Le point de l'interface CCL/GDL par lequel l'eau est évacuée vers la GDL est appelé point de percée, il est représenté par un lien qui se situe à l'interface CCL/GDL. Des conditions limites périodiques sont considérées dans les autres directions (dans le plan de la CCL, Figure 2.4(b)).

Deux algorithmes d'invasion ont été développés et comparés pour simuler le transport d'eau liquide dans la couche active. Le premier, l'algorithme séquentiel, est similaire à celui utilisé classiquement dans la méthode réseau de pores. Son utilisation permettra une

prise en main rapide de la méthode. Le second algorithme est l'algorithme cinétique. Il est plus complexe et il est plus proche de la réalité d'une CCL.

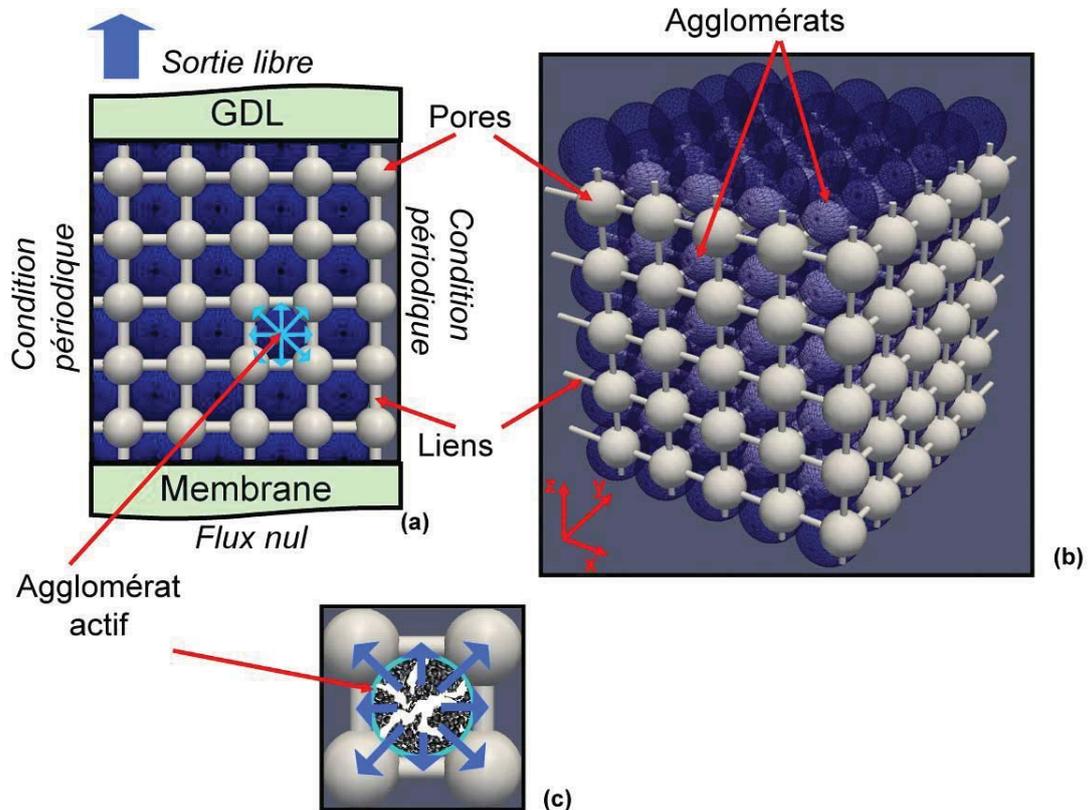


Figure 2.4 Réseau de pores représentant une CCL. Les pores (sphères grises) et les liens (cylindres gris) sont arrangés dans un réseau régulier autour des agglomérats (sphères bleues transparentes) :
 (a) Conditions aux limites pour le transport de l'eau liquide, (b) Exemple d'un réseau 3D, (c) schématisation de la production de l'eau par un agglomérat actif dans les pores et les liens adjacents.

Récapitulatif des principales hypothèses

Le réseau de pores construit pour représenter la structure de la CCL est un réseau régulier de pas constant. Il représente les pores secondaires qui sont situés entre les agglomérats (voir Chapitre I). La modélisation du transport de l'eau liquide dans ces pores est basée sur les hypothèses suivantes :

- Le piégeage de la phase gazeuse dans les pores suite à une invasion par l'eau liquide n'est pas pris en compte dans ce travail (voir la section 2 de ce chapitre pour plus de détail).
- L'eau liquide est produite uniquement à la surface des agglomérats.
- Aucun échange d'eau liquide entre l'anode et la cathode n'est considéré dans ce modèle.
- Le critère d'invasion est basé sur la notion de pression capillaire seuil : le pore où le lien qui a la plus petite pression capillaire seuil est envahi en premier.
- Le transport de l'eau ne se fait d'un élément à l'autre que si le premier est complètement envahi.

Dans un premier temps, l'eau produite par un agglomérat actif est répartie d'une façon uniforme sur les pores et les liens adjacents (Figure 2.4 (c)). En effet, si Q_{agg} ($m^3 s^{-1}$) est le débit de production d'eau au niveau de l'agglomérat, les pores et les liens qui l'entourent seront remplis à un débit égal à $Q_{agg}/8$ dans le cas d'un réseau 2D, puisque chaque agglomérat est entouré de 4 pores et de 4 liens, tandis que ce débit de remplissage sera égal à $Q_{agg}/20$ dans un réseau 3D où chaque agglomérat est entouré de 8 pores et de 12 liens.

Les principales sorties de modèle

Parmi les paramètres de sortie obtenus à la fin de la simulation, figure le nombre de points de percée N_{BT} (Number of BreakThrough points), qui sera représenté sous forme de fraction par rapport au nombre de points de sortie possibles (nombre de liens existants à l'interface CCL/GDL). Cette grandeur est intéressante pour étudier l'invasion de la GDL à partir de la CCL. Elle permet de déterminer si la GDL va être envahie par un front continu d'eau liquide ou par des zones d'invasion discrètes [8].

Et il y a aussi la saturation totale de l'eau liquide dans le réseau qui représente le volume de l'eau liquide divisé par le volume de l'espace des pores au sein du milieu poreux (une saturation égale à 1 correspond à un réseau complètement noyé).

1.1. Algorithme séquentiel

Soit une fraction f non nulle d'agglomérats actifs. Le but de la simulation est de voir comment l'eau liquide produite par ces agglomérats se répartit dans le réseau. L'algorithme séquentiel consiste à choisir aléatoirement un des agglomérats actifs et à envahir complètement les pores et les liens qui l'entourent (4 pores et 4 liens en 2D, 8 pores et 12 liens en 3D). Ces pores et ces liens constituent le premier amas liquide qui va grossir dans le réseau tout en étant alimenté par l'agglomérat actif sélectionné. En utilisant le critère d'invasion présenté ci-dessus, une succession de pores et de liens est envahie (complètement) à partir de l'interface liquide/gaz de l'amas, déterminant ainsi le chemin d'invasion liquide dans le réseau. Quand l'amas liquide atteint un point de percée, il s'arrête de grossir et un autre agglomérat actif est choisi aléatoirement pour commencer à produire de l'eau. D'une manière similaire, un nouvel amas est créé, et il envahit le réseau jusqu'à ce que soit il atteint un point de percée à l'interface CCL/GDL, soit il coalesce avec l'amas déjà en place. En effet comme l'amas déjà existant contient un chemin préférentiel pour l'évacuation de l'eau, ce chemin est alors emprunté par la nouvelle masse d'eau produite par le nouvel agglomérat actif. S'il n'y a pas de coalescence un nouveau point de percée est alors créé, sinon il n'y en a qu'un seul, correspondant au point de percée du premier amas. Les étapes précédentes sont répétées jusqu'à ce que tous les agglomérats actifs soient sélectionnés.

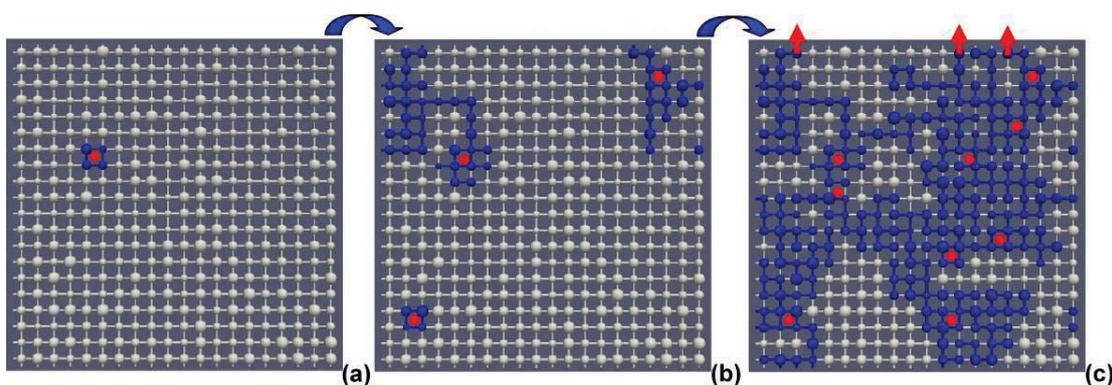


Figure 2.5 Les images (a) (b) et (c) représentent des étapes successives de l'invasion d'un réseau 2D par de l'eau liquide (en bleu) simulée avec l'algorithme séquentiel. Les points rouges indiquent les agglomérats actifs, les flèches rouges indiquent les points de percée.

La Figure 2.5 montre un exemple d'invasion obtenue avec l'algorithme séquentiel. La Figure 2.5 (a) correspond à l'activation de la première source du liquide. Quand l'eau liquide qui envahit le réseau à partir de cette source atteint un point de percées (Figure 2.5 (b) en haut à gauche) une deuxième source est activée (Figure 2.5 (b) en haut à droite), puis une troisième source est activée après que le second amas liquide ait atteint la percée (Figure 2.5 (b) en bas à gauche). Le processus est répété jusqu'à ce que tous les agglomérats soient activés et que tous les amas liquides aient atteint un point de percée (Figure 2.5 (c)).

1.2. Algorithme cinétique

Dans l'algorithme cinétique tous les agglomérats actifs produisent de l'eau simultanément. Contrairement à l'algorithme séquentiel où l'invasion est purement géométrique, le processus d'invasion devient alors dépendant du temps. En effet, les pores n'ayant pas le même diamètre, ils n'ont pas le même volume. En conséquence, même si le débit de remplissage des pores par l'eau liquide est le même dans tout le réseau, les différents pores ne seront pas complètement envahis en même temps. Une saturation liquide locale est définie pour chaque élément (pore et lien) du réseau, elle est calculée en divisant le volume d'eau liquide contenu dans un élément par le volume de l'élément. Durant l'invasion la saturation dans les pores et les liens varie entre 0 et 1.

Le débit d'eau avec lequel un amas liquide grossit est calculé comme étant la somme des débits de remplissage des pores et des liens adjacents à des agglomérats actifs et qui font partie de l'amas. De ce fait les amas liquides ne croissent pas forcément avec le même débit. Un élément du réseau a un débit de remplissage Q_i non nul s'il est adjacent soit à un agglomérat actif, soit à l'élément sélectionné pour être envahi à partir de l'interface liquide/gaz d'un amas.

Le temps nécessaire pour qu'un élément soit complètement rempli par le liquide est appelé temps d'invasion. Ce temps dépend du débit d'eau imposé. Soit V_i (m^3) le volume

d'un pore i et Q_i son débit de remplissage. Le temps d'invasion t_i du pore i est donné par la formule suivante :

$$t_i = \frac{V_i(1 - s_{l,i})}{Q_i} \quad (6)$$

Où $s_{l,i}$ est la saturation liquide dans le pore i à l'instant considéré. Le pas de temps est donc variable au cours de la simulation. Il est défini comme le plus petit temps d'invasion $\delta t = \min(t_i)$. L'élément qui correspond à ce temps minimal est complètement envahi tandis que la saturation dans les autres éléments est augmentée de la façon suivante :

$$s_{l,i}(t + \delta t) = s_{l,i}(t) + \frac{Q_i \delta t}{V_i} \quad (7)$$

Comme pour l'algorithme séquentiel un amas liquide s'arrête de croître quand il atteint un point de percée, ou s'il coalesce avec d'autres amas qui ont déjà percé à l'interface CCL/GDL. L'algorithme cinétique tient compte du phénomène de coalescence entre les amas pendant le processus d'invasion. Lorsque deux amas coalescent au cours de l'invasion, ils forment un nouvel amas qui grossit avec un débit égal à la somme des débits associés aux anciens amas.

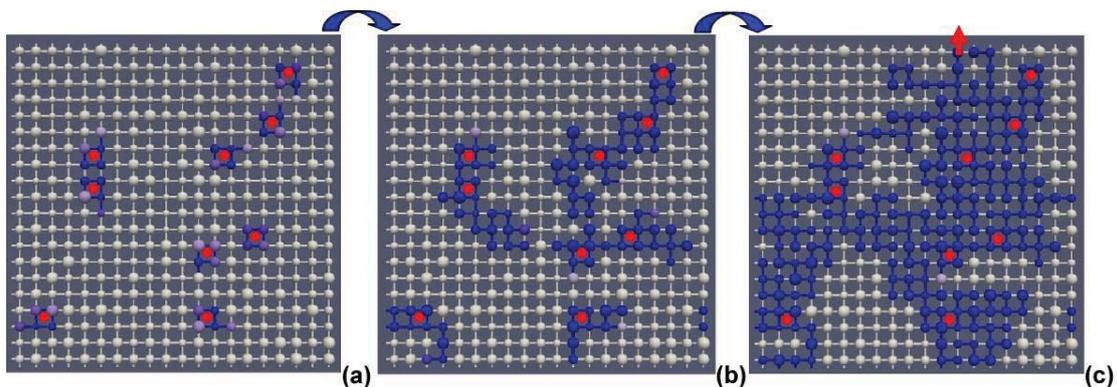


Figure 2.6 Les images (a) (b) et (c) représentent des étapes successives de l'invasion d'un réseau 2D par l'eau liquide (en bleu) simulée avec l'algorithme cinétique. Les points rouges indiquent les agglomérats actifs, la flèche rouge indique le point de percée.

Un exemple d'invasion par l'algorithme cinétique est montré sur la Figure 2.6. La simulation commence par l'activation simultanée de tous les agglomérats actifs (Figure 2.6 (a)). Les amas liquides envahissent donc le réseau simultanément (Figure 2.6 (b)). Dans cet exemple tous les amas liquides finissent par coalescer et former un seul amas (Figure 2.6 (c)) ce qui conduit à un seul point de percée. Les agglomérats qui ont été activés dans cette exemple sont les mêmes que ceux activés dans la Figure 2.5. A la différence de l'injection par un bord [8], la comparaison entre la Figure 2.5 (c) et la Figure 2.6 (c) montre clairement que les algorithmes séquentiel et cinétique peuvent conduire à des résultats différents. Ce point est discuté plus en détail dans la section 3 de ce chapitre.

2. Validation expérimentale de l'algorithme d'invasion

Afin de valider les algorithmes d'invasion une expérience de visualisation a été effectuée à l'IMFT par P. Duru. Un réseau de pores 2D 20x20 a été généré numériquement. L'image de ce réseau a été utilisée par l'IMFT pour construire un réseau physique de pores 2D dans du PDMS (matériau plutôt hydrophobe en absence de traitement).

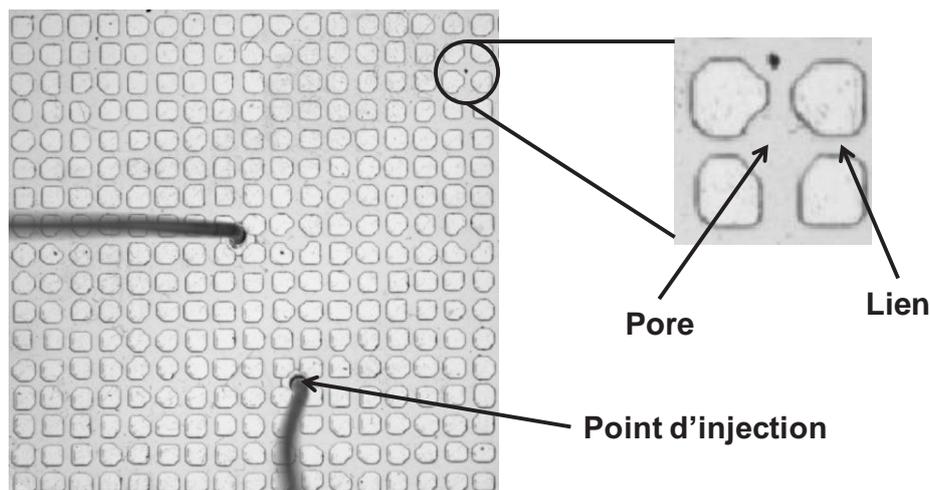


Figure 2.7 Structure poreuse 2D utilisé pour réaliser les expériences de visualisation.

L'expérience consiste à injecter très lentement de l'eau liquide dans la structure poreuse modèle (2D) réalisée à partir de deux points d'injections distincts (Figure 2.7) perpendiculaires à la structure poreuse. Les points d'injection correspondent dans cette expérience à des pores de diamètre maximal. Des images sont prises à intervalle fixe pendant le déroulement de l'expérience (environ 24h). A l'échelle des pores de la couche active (10-100nm) le transport de la phase liquide est contrôlé par la capillarité. Comme les pores de la structure réalisée à l'IMFT sont plus grands (300-1800 μm), les débits d'injection de l'eau sont fortement diminués (0.2 $\mu\text{l}/\text{min}$) afin d'avoir un régime d'injection également dominé par la capillarité, donc représentatif de celui attendu dans la couche active (principe de similitude). L'expérience est simulée numériquement par le modèle réseau (algorithme cinétique) et les résultats sont comparés.

Deux cas sont considérés, dans le premier les deux points d'injection sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour avoir un schéma d'invasion sans coalescence des amas. Le second cas correspond à une invasion avec coalescence.

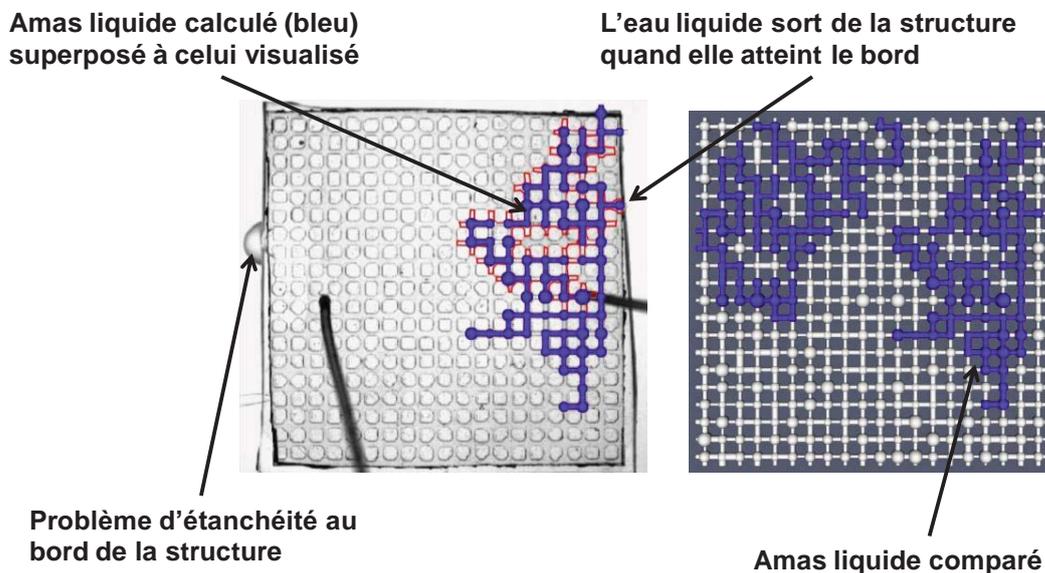


Figure 2.8 Comparaison entre les résultats du modèle (à droite) et de l'expérience de visualisation (à gauche). L'interface liquide/gaz dans la structure expérimentale est indiquée par un trait rouge.

La Figure 2.8 montre les résultats obtenus dans le premier cas (sans coalescence). A cause de problèmes d'étanchéité aux bords de la structure expérimentale, un seul amas a pu être comparé. Nous observons que la forme de l'amas calculé est très similaire à celle de l'amas visualisé (la même zone est non envahie au milieu de l'amas, cf. Figure 2.8). On observe la forme interdigitée de l'amas attendue dans un réseau hydrophobe (voir la section 3 et la Figure 2.10).

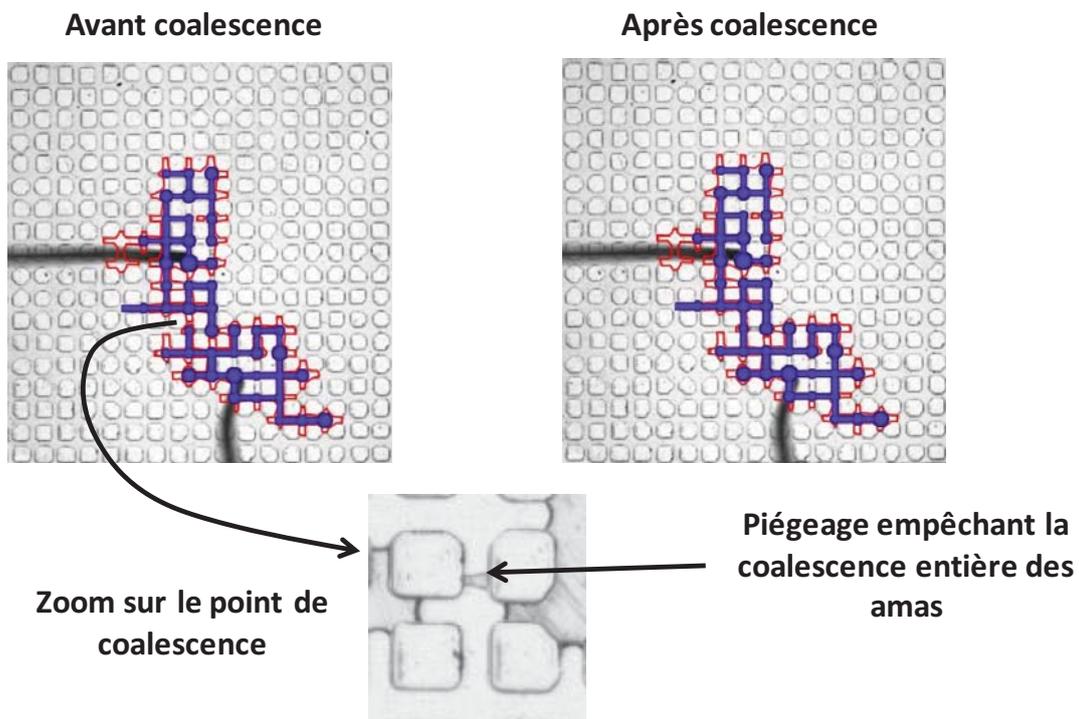


Figure 2.9 Comparaison entre les résultats du modèle (bleu) et de l'expérience de visualisation (interface en rouge), dans le scénario avec coalescence.

Dans le second cas (voire la Figure 2.9), les points d'injection sont plus proches l'un de l'autre, ce qui entraîne une coalescence des deux amas liquides. Les formes des amas liquides calculés et visualisés sont très similaires. Le point de coalescence prédit par le modèle correspond au premier point où les amas dans l'expérience sont les plus proches. Le piégeage, qui n'est pas pris en compte dans le modèle entraîne un retard de la coalescence des amas pendant l'expérience. Le phénomène de piégeage est supposé être négligeable dans le cas de la couche active, car il est très probable que la phase gazeuse

trouve toujours un chemin pour s'échapper, en passant par exemple par des défauts de la paroi des pores secondaires ou des nano-pores à l'intérieur des agglomérats. Ce point reste à confirmer cependant.

Ces expériences apportent des éléments de validation des algorithmes d'invasion proposés (algorithme cinétique). Même si la comparaison modèle-expérience n'est pas parfaite (en raison notamment de l'effet du piégeage pour le second cas, et les écarts relatifs des géométries expérience/modèle), ces éléments paraissent suffisamment convaincants pour continuer l'étude en s'appuyant sur les algorithmes proposés.

L'algorithme d'invasion est un élément très important dans le développement d'un modèle diphasique de la couche active, sachant que tous les autres phénomènes qui ont lieu dans ce milieu poreux (transport des gaz, transport des protons, réaction électrochimique) sont directement influencés par la répartition de l'eau (voir Chapitre III). Ces éléments de validation, même s'ils se limitent à une comparaison assez qualitative des figures d'invasion, sont donc rassurants. Ils sont toutefois limités au cas hydrophobe. Il serait intéressant d'effectuer ce type d'expérience avec des micromodèles hydrophiles ainsi que des micromodèles de mouillabilité mixte hydrophile /hydrophobe.

3. Exploitation du modèle

3.1. Etude statistique

Parmi les paramètres d'entrée du modèle figurent la distribution des tailles des pores (décrite dans le chapitre I), la fraction f des agglomérats actifs et le pourcentage de pores hydrophiles. Ces paramètres sont imposés à partir de tirages aléatoires. Prenons une distribution de tailles des pores donnée. Cette distribution peut être répartie dans le réseau de plusieurs façons différentes. Par exemple le diamètre qui est assigné au pore i peut avoir une valeur pour un certain tirage et une autre dans un autre tirage. Il en est de même pour la position des agglomérats actifs, où pour une fraction f donnée les agglomérats peuvent être choisis dans plusieurs endroits différents du réseau (sauf si tous les

agglomérats sont actifs). Quand le pourcentage des pores hydrophiles est différent de 0% et de 100%, il y a de même de nombreuses façons possibles pour répartir les pores hydrophiles et les pores hydrophobes de façon à ce que la fraction de pores hydrophiles ait une valeur donnée. Ceci conduit naturellement à la notion de réalisation. Le principe de l'étude statistique est ainsi de répéter les calculs pour un grand nombre de réalisations. On s'intéresse alors aux moyennes (moyenne d'ensemble) des grandeurs étudiées (saturation, nombre de points de percée, etc.), ainsi que la dispersion des données de sortie (écart type, p.d.f., etc.).

L'étude statistique réalisée dans ce travail concerne l'évolution de certains paramètres quand la fraction f des agglomérats actifs augmente. Les paramètres étudiés sont les suivants :

- Le pourcentage (fraction) du nombre de points de percée obtenus à la fin de la simulation, qui est le rapport entre le nombre de points de percée obtenus et le nombre total de points de percée possibles. Les points de percée représentent autant de points d'injection pour la GDL. Le mécanisme d'invasion de la GDL à partir de sources multiples à l'interface CM/GDL est un aspect spécifique du diphasique dans les GDL [8][9]. C'est la raison pour laquelle la caractérisation du nombre de points de percée est particulièrement importante.
- La saturation de l'eau liquide dans le réseau à la fin de la simulation.
- Le pourcentage de pores envahis, par rapport au nombre total de pores.
- Le pourcentage de liens envahis, par rapport au nombre total de liens.
- Le temps de la première percée (uniquement pour l'algorithme cinétique).
- Le temps de la dernière percée (uniquement pour l'algorithme cinétique).

L'évolution de ces paramètres a été étudiée en faisant varier les données d'entrée suivantes :

- La taille du réseau (cf. section 3.2).
- L'épaisseur du réseau (cf. section 3.3).
- La nature de la distribution des tailles de liens (cf. section 3.4).
- Le pourcentage des pores et des liens hydrophiles (cf. section 3.5).

- La distribution du débit de production de l'eau liquide dans l'épaisseur (uniquement dans le cas de l'algorithme cinétique, cf. section 3.6).

La plupart des cas sont simulés avec les deux algorithmes afin de les comparer. Pour un jeu de paramètres donnés et pour chaque valeur de f , les simulations sont répétées pour 200 réalisations différentes du réseau, les paramètres distribués aléatoirement étant les suivants :

- Les tailles des pores et des liens.
- La position des agglomérats actifs.
- La position des pores et des liens hydrophiles (quand le pourcentage des pores et des liens hydrophiles est compris strictement entre 0% et 100%).

Le cas de référence

Sauf mention contraire, les réseaux utilisés dans cette étude statistique sont des réseaux 3D, avec un pas de réseau égal à 150 nm . Les diamètres des liens sont générés suivant une loi de distribution normale (voir la section 3.4). Ils sont compris entre 10 nm et 100 nm . Le diamètre de chaque pore d_p est pris supérieur au diamètre du plus grand lien qui lui est adjacent : $d_p = \max(d_{ii}) + \delta d$ avec $\delta d = 50\text{ nm}$. Afin de ne pas dépasser le pas du réseau, une valeur maximale du diamètre des pores est fixée à 140 nm . La porosité du réseau est égale à 40%. La taille de réseau par défaut est $10 \times 10 \times 10$. Quant au débit de production d'eau liquide à la surface des agglomérats, il est considéré constant dans tout le réseau, sauf dans la section 3.6.

Par défaut nous comparons les résultats obtenus avec des réseaux complètement hydrophiles et complètement hydrophobes. Des réseaux avec une mouillabilité mixte sont étudiés uniquement dans la section 3.5.

Le volume total simulé correspond à un cube de cote égale à $1,5\mu\text{m}$. Ces dimensions sont au moins dix fois plus faibles que l'épaisseur de la CCL réelle (minimum entre $10\mu\text{m}$ et $16\mu\text{m}$). Néanmoins, nous allons étudier l'effet des différents paramètres sur le transport

d'eau liquide dans des structures qui représentent uniquement une partie de la structure de la CCL. Ce choix a été fait d'une part afin de réduire le temps de calcul nécessaire pour faire les études statistiques. D'autre part, ce choix est supporté par les résultats obtenus quand la taille du réseau est variée (voir les sections 3.2 et 3.3).

Effet de la mouillabilité sur la distribution de l'eau liquide

Afin d'étudier l'effet de la mouillabilité, la fraction de pores hydrophiles est variée entre 0% et 100% avec un pas de 10%. Pour une fraction $x\%$ donnée, $x\%$ de pores et $x\%$ de liens sont choisis aléatoirement et sont considérés hydrophiles (avec un angle de contact $\theta < 90^\circ$).

Pour mieux comprendre l'effet de la mouillabilité observé lors de l'étude statistique, il est intéressant de voir comment la distribution de l'eau liquide est affectée quand on passe d'un milieu hydrophobe à un milieu hydrophile. Pour cela des simulations sur des réseaux 2D ont été réalisées afin de visualiser plus facilement les différentes distributions. Dans ces simulations, un seul agglomérat actif est considéré. Le réseau est envahi à partir de cet agglomérat jusqu'à la percée (Figure 2.10). Il faut noter que pour ce cas spécifique il n'y a aucune différence en termes de distribution des phases entre les résultats obtenus avec les deux algorithmes séquentiel et cinétique.

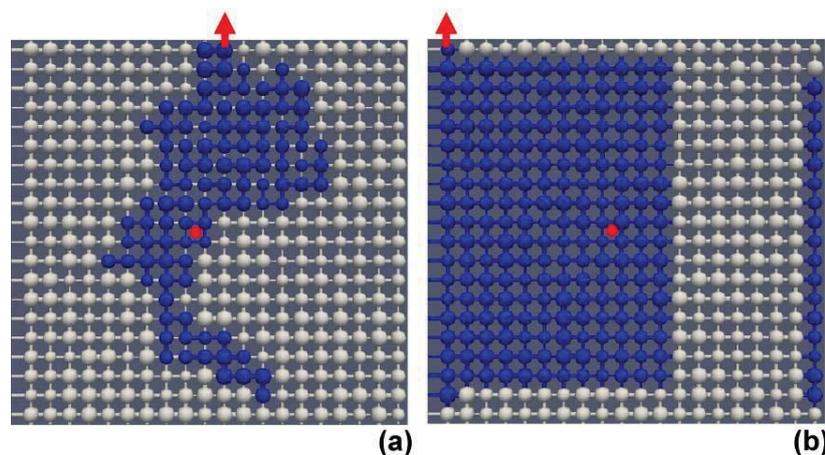


Figure 2.10 Distribution de l'eau liquide (bleu) obtenue par l'activation d'un seul agglomérat (point rouge) dans (a) un réseau hydrophobe et (b) un réseau hydrophile.

Les résultats présentés sur la Figure 2.10 montrent que l'eau envahit le réseau hydrophobe sous une forme inter-digitée (Figure 2.10(a)), alors que l'invasion d'un réseau hydrophile se fait selon une figure d'invasion compacte (Figure 2.10(b)). Cette différence dans les figures d'invasion en fonction de la mouillabilité est à l'origine de plusieurs résultats obtenus lors de l'étude statistique. Cette comparaison est présentée au début de cette section afin de pouvoir lui faire référence systématiquement dans la suite.

3.2. Effet de la taille du réseau

Des simulations ont été réalisées avec des réseaux 3D de différentes tailles ($10 \times 10 \times 10$ et $20 \times 20 \times 20$). Les résultats montrés dans cette partie ont été obtenus avec les deux algorithmes d'invasion, séquentiel et cinétique. Une comparaison plus détaillée entre les deux algorithmes ainsi qu'une analyse de l'effet de l'hydrophobicité seront présentées dans la section 3.5.

Les courbes présentées de la Figure 2.11 à la Figure 2.14 montrent que généralement les tendances globales ne sont pas affectées par la taille du réseau que ce soit en hydrophile ou en hydrophobe, avec l'algorithme séquentiel ou avec l'algorithme cinétique. Quand la taille du réseau devient plus grande, les fluctuations statistiques des données autour de leur moyenne diminuent (les barres d'erreurs dans les courbes présentées de la Figure 2.11 à la Figure 2.14 qui correspondent à une variation d'un écart type autour de la moyenne) et la courbe devient plus lisse.

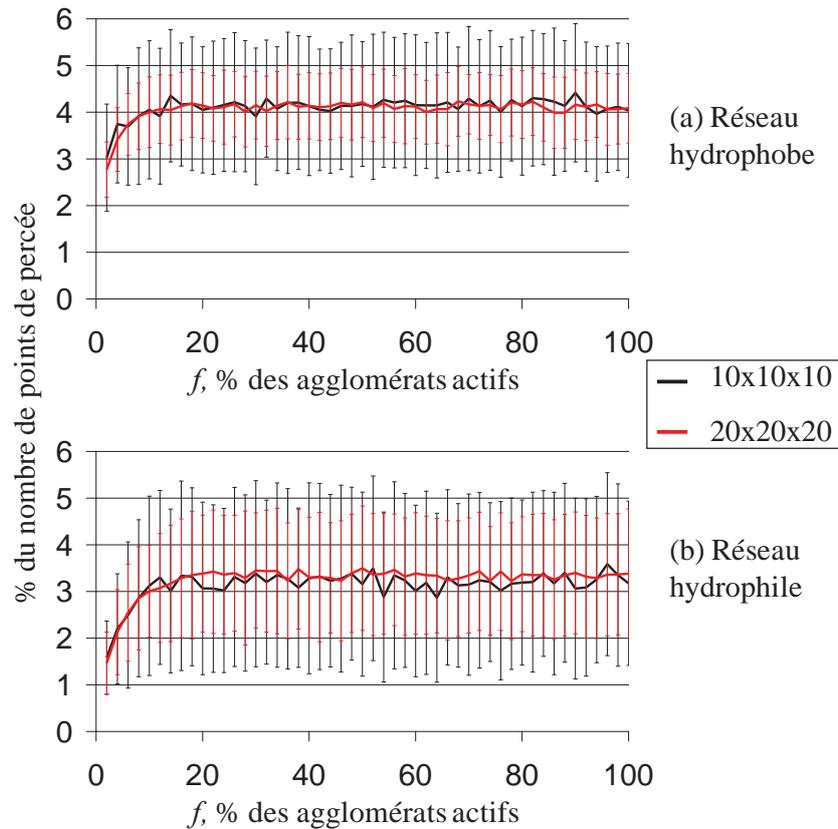


Figure 2.11 Effet de la taille du réseau cubique sur l'évolution du pourcentage du nombre de points de percée quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme séquentiel sur des réseaux (a) hydrophobes (b) hydrophiles.

Avec l'algorithme séquentiel, une augmentation de la saturation liquide avec la taille du réseau est toutefois observée avec un réseau hydrophile quand f est petit (Figure 2.12 (b)). Cette différence reste cependant largement comprise dans la plage de dispersion des données.

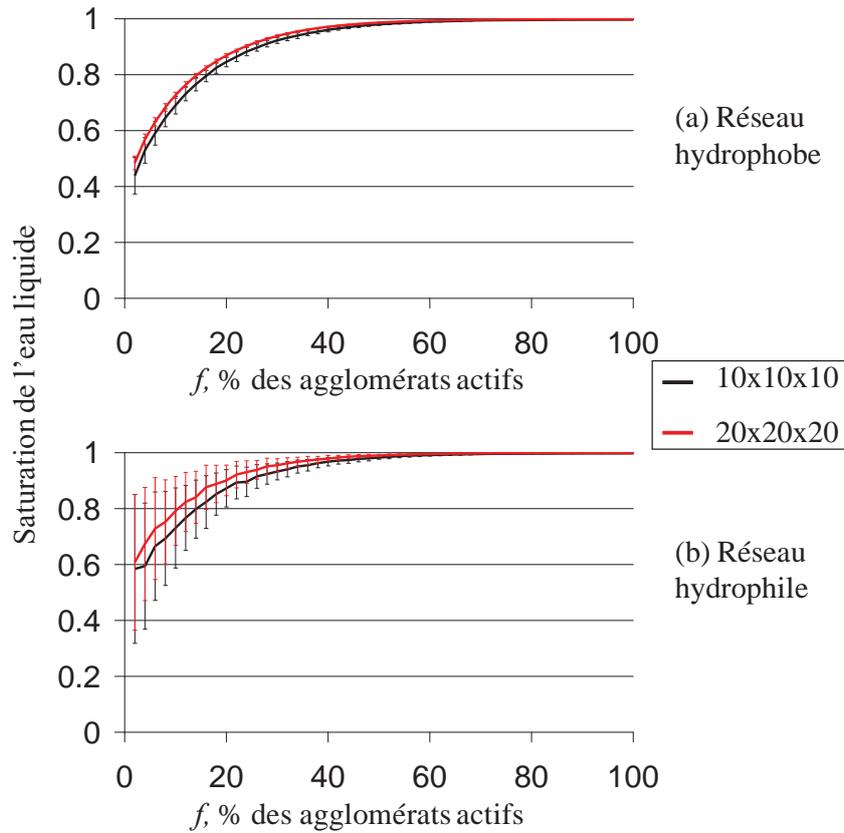


Figure 2.12 Effet de la taille du réseau cubique sur l'évolution de la saturation liquide quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme séquentiel sur des réseaux (a) hydrophobes (b) hydrophiles.

Dans le cas de l'algorithme cinétique, on observe un effet de la taille du réseau sur la fraction du nombre de points de percée dans le cas hydrophobe (Figure 2.13). En effet quand f tend vers 100% , le nombre de points de percée tend vers 1 , ce qui correspond à une fraction de 1% pour un réseau de taille $10 \times 10 \times 10$ et de 0.25% pour un réseau de taille $20 \times 20 \times 20$.

Dans la suite les barres d'erreur ne sont pas représentées pour que les courbes soient plus lisibles.

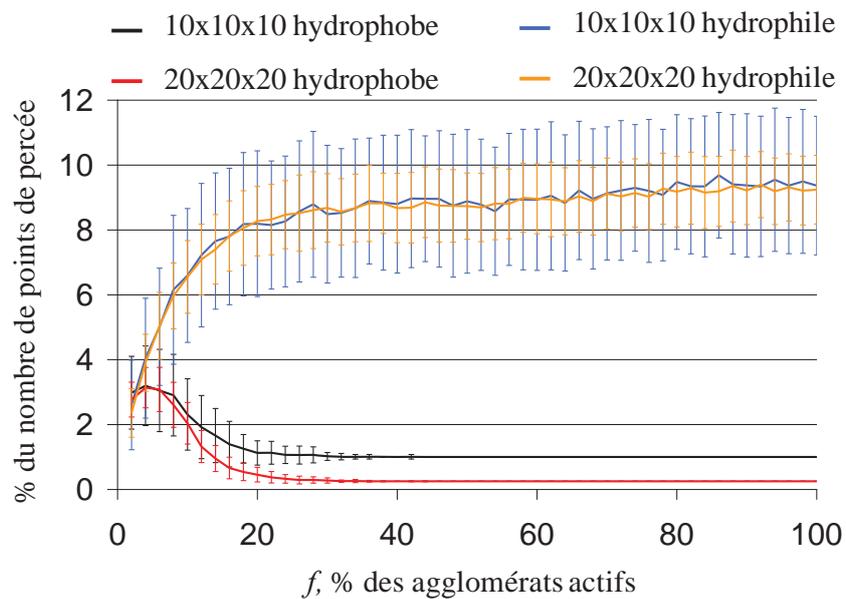


Figure 2.13 Effet de la taille du réseau cubique sur l'évolution du pourcentage de points de percée quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme cinétique sur des réseaux hydrophobes et hydrophiles.

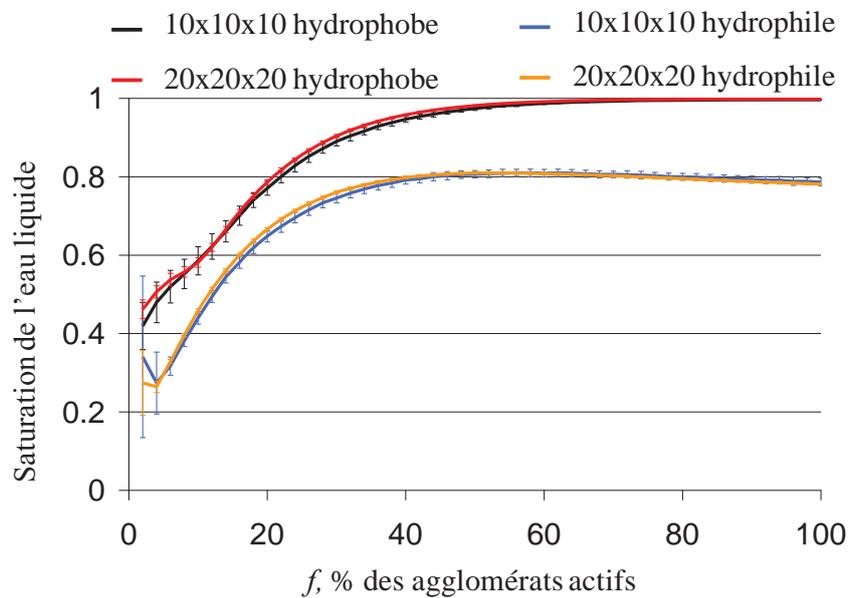


Figure 2.14 Effet de la taille du réseau cubique sur l'évolution de la saturation liquide quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme cinétique sur des réseaux hydrophobes et hydrophiles.

Observations générales

Les observations suivantes concernent les tendances globales de N_{BT} et de la saturation en fonction de f . Ces observations sont généralement valables pour tous les cas étudiés. Ces observations sont discutées en détails dans la section 3.5 de ce Chapitre.

Impact de f sur N_{BT}

Dans le cas de l'algorithme séquentiel, l'augmentation de f n'a plus aucun effet sur la valeur de N_{BT} dès qu'elle dépasse la valeur de 10% (cf. Figure 2.11). Donc tous les points de percée sont atteints rapidement avec l'algorithme séquentiel. De toute façon, avec cet algorithme le nombre de points de percée ne peut qu'augmenter. En effet, quand un agglomérat supplémentaire est activé, l'amas créée va soit coalescer avec un amas déjà existant (pas de variation de N_{BT}) soit atteindre un nouveau point de percée (augmentation de N_{BT}).

Dans le cas de l'algorithme cinétique l'effet de l'augmentation de f sur N_{BT} dépend de la mouillabilité du réseau (cf. Figure 2.13). Pour un réseau hydrophobe, N_{BT} atteint un maximum pour des valeurs très faibles de f . Puis il diminue jusqu'à atteindre une valeur stable vers $f = 20\%$. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de f n'a aucun effet sur N_{BT} . Pour un réseau hydrophile, N_{BT} augmente avec f sur toute la courbe (cf. Figure 2.13). Cette augmentation est plus rapide quand $f < 20\%$, et elle devient très lente quand f varie entre 20% et 100%.

Impact de f sur la saturation

D'une façon générale (cf. Figure 2.12 et Figure 2.14), l'augmentation de f entraîne une augmentation de la saturation liquide dans le réseau (sauf pour un réseau hydrophile envahi en utilisant l'algorithme cinétique, cf. section 3.5 et Figure 2.14). L'augmentation de la saturation est plus rapide quand $f < 50\%$. Au-delà de cette valeur la saturation liquide atteint un plateau quasi constant. Cette évolution est cohérente avec l'intuition ;

quand plus d'agglomérats sont actifs, il y a plus d'eau liquide dans le réseau. Le cas du réseau hydrophile sera discuté en détail dans la section 3.5 de ce Chapitre.

Dispersion des résultats autour de la moyenne

Sur les figures précédentes, les barres d'erreur, qui représentent les écarts types, montrent qu'il y a une dispersion parfois importante des résultats de simulation autour de la moyenne. Cette dispersion est étudiée pour chaque algorithme.

Les dispersions obtenues avec l'algorithme séquentiel

Afin d'analyser les dispersions (fluctuations statistiques) des données de sortie, des simulations ont été réalisées sur 400 réalisations d'un réseau 3D de taille $10 \times 10 \times 10$. Les figures suivantes montrent des résultats concernant la p.d.f. (densité de probabilité) du nombre de points de percée et de la saturation liquide.

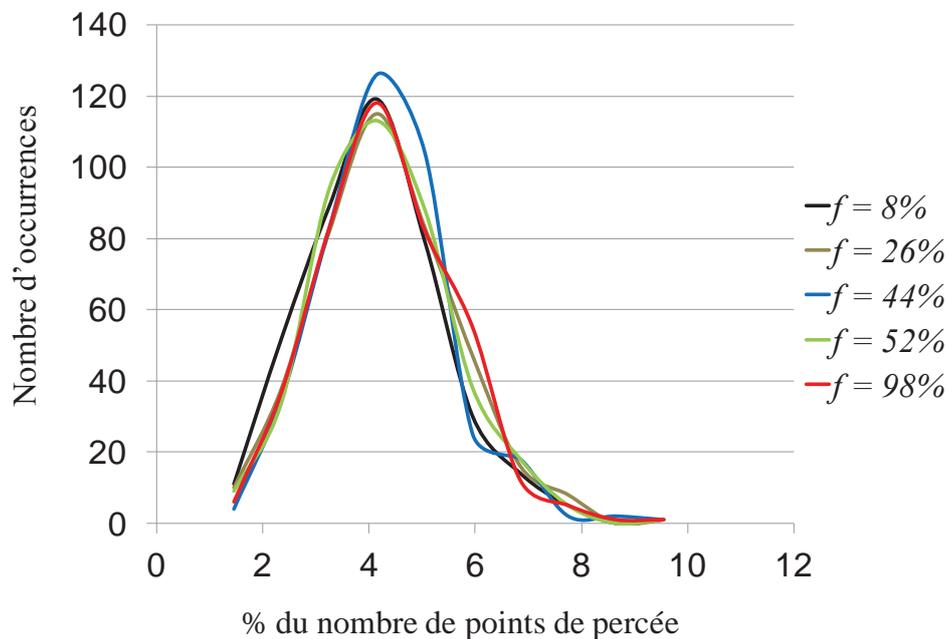


Figure 2.15 Histogramme (p.d.f.) du pourcentage du nombre de points de percée obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophobes avec l'algorithme séquentiel pour différentes valeurs de f .

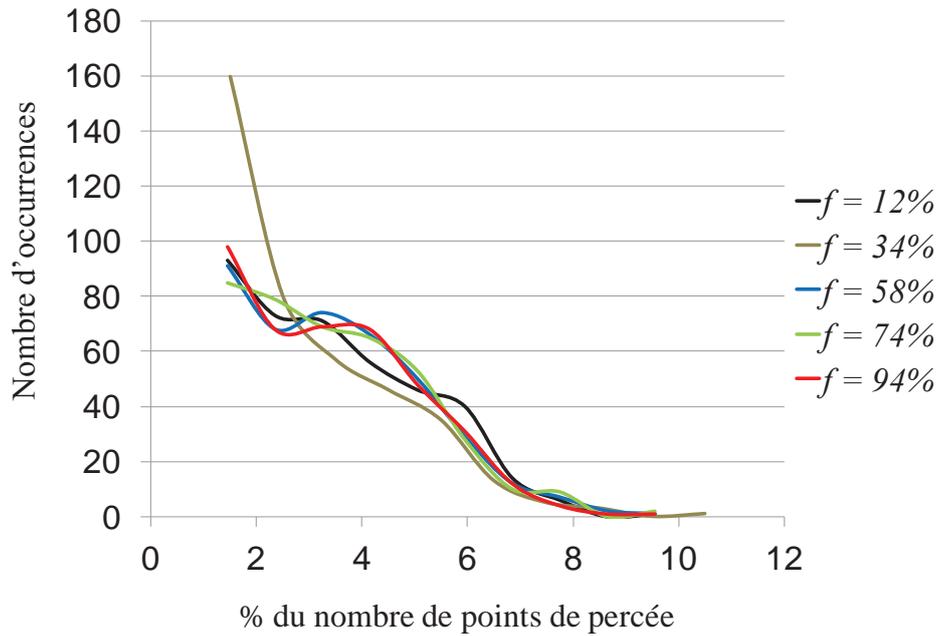


Figure 2.16 Histogramme (p.d.f.) du pourcentage du nombre de points de percée obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophiles avec l'algorithme séquentiel pour différentes valeurs de f .

Nous pouvons constater que de la forme de la p.d.f. est presque la même pour toutes les valeurs de f . Concernant le nombre de points de percée l'étendue de la p.d.f. (la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale) est presque indépendante de f (cf. Figure 2.15 et Figure 2.16), par contre pour la saturation liquide, l'étendue de la p.d.f. devient quasi nulle, dès que $f > 60\%$ (cf. Figure 2.17 et Figure 2.18). D'autre part, la p.d.f. de chaque paramètre varie fortement quand nous passons d'un réseau hydrophobe à un réseau hydrophile.

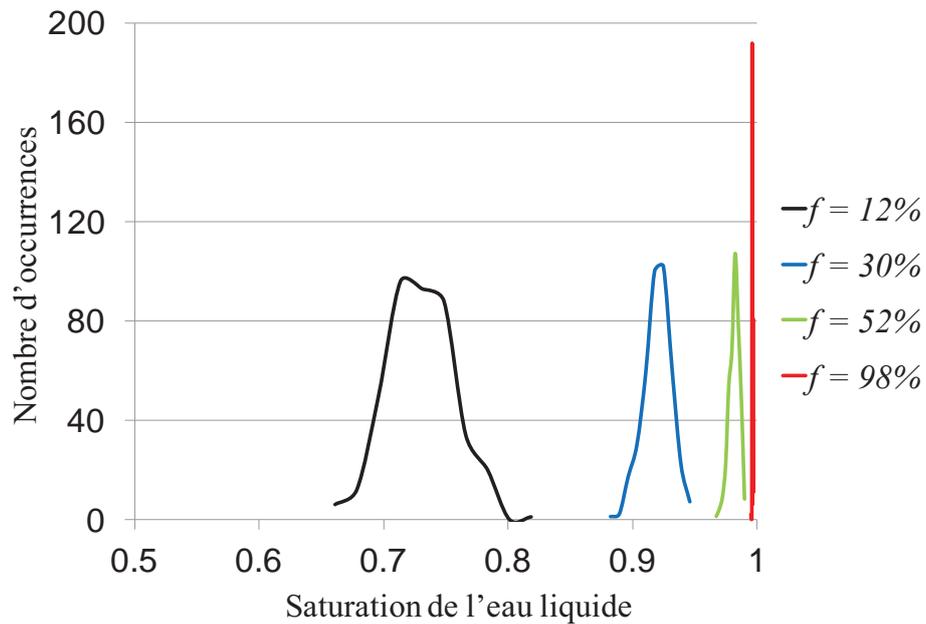


Figure 2.17 Histogramme des valeurs de la saturation de l'eau liquide obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophobes avec l'algorithme séquentiel pour différentes valeur de f .

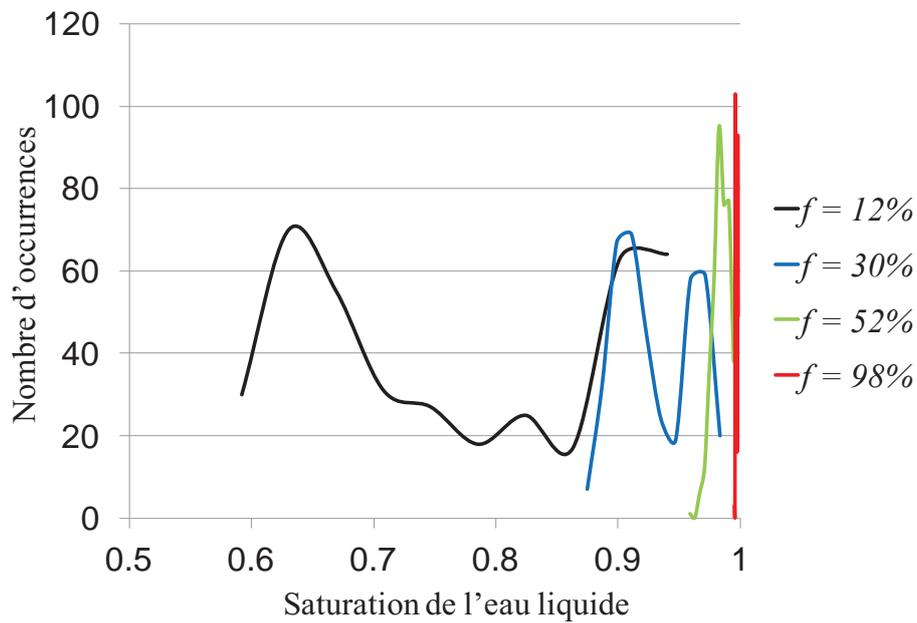


Figure 2.18 Histogramme des valeurs de la saturation de l'eau liquide obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophiles avec l'algorithme séquentiel pour différentes valeur de f .

Dans le cas hydrophobe les p.d.f. des deux grandeurs de sorties ont très approximativement la forme d'une gaussienne. En revanche, dans le cas hydrophile, la majorité des valeurs de N_{BT} est concentrée vers la valeur minimale obtenue lors des 400 réalisations (voir la Figure 2.19).

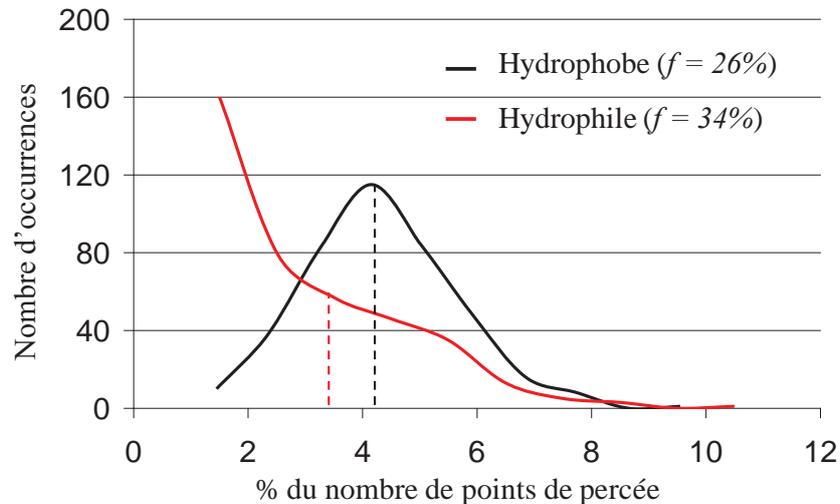


Figure 2.19 Histogramme (p.d.f.) du pourcentage du nombre de points de percée (la moyenne est indiquée en trait discontinu) obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophobes et hydrophiles avec l'algorithme séquentiel.

Concernant la p.d.f. de la saturation liquide dans le cas hydrophile, les différentes valeurs sont réparties sur deux régions distinctes (voire la Figure 2.20). En effet, la figure d'invasion de l'eau liquide est compacte quand le réseau est hydrophile. Durant l'invasion d'un réseau hydrophile à l'aide de l'algorithme séquentiel, le premier pas consiste à activer un seul agglomérat. Selon la position de cet agglomérat par rapport à l'interface CCL/GDL deux scénarios distincts sont plus probables.

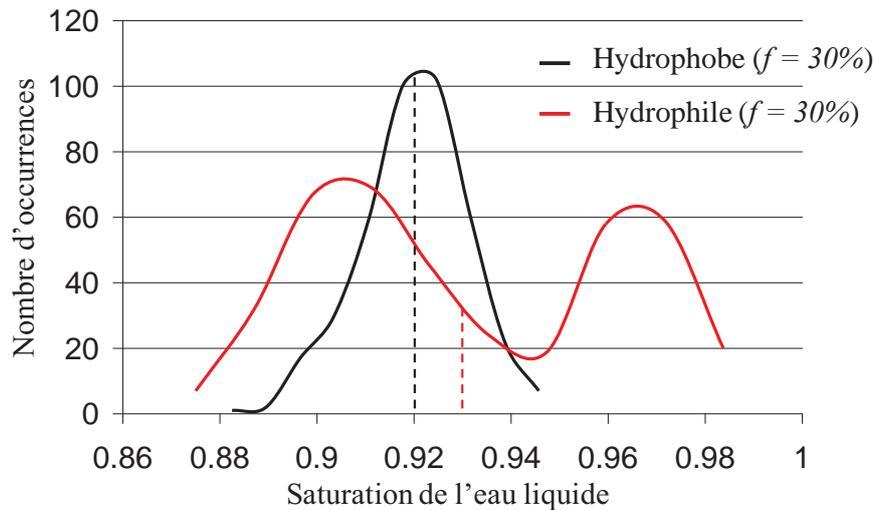


Figure 2.20 Histogramme des valeurs de la saturation de l'eau liquide (la moyenne est indiquée en trait discontinu) obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophobes et hydrophiles avec l'algorithme séquentiel.

Dans le premier scénario l'agglomérat est situé dans la moitié du réseau qui est loin de l'interface CCL/GDL. En conséquence, l'amas liquide alimenté par cet agglomérat va envahir une grande partie du réseau (à cause de sa forme compacte) avant d'atteindre la percée et de s'arrêter de croître. Pendant les étapes suivantes de l'invasion, l'activation des autres agglomérats peut entraîner une augmentation de la saturation, mais comme les nouveaux amas ont beaucoup de chance de coalescer avec le premier amas, il est très probable que le nombre de points de percée reste faible. Dans l'autre scénario, le premier agglomérat actif est situé dans la moitié du réseau proche de l'interface CCL/GDL. Quand l'amas liquide généré par cet agglomérat grossit, il va former, à cause de sa forme compacte, une barrière partielle proche de l'interface CCL/GDL, obligeant ainsi les nouveaux amas à coalescer avec lui avant d'atteindre la percée. Dans ce deuxième scénario, les autres amas ne grossissent pas beaucoup avant de coalescer avec le premier amas. En conséquence la saturation liquide reste relativement faible, et le nombre de points de percée a moins de chance de beaucoup augmenter. Dans les deux cas, la majorité des valeurs de N_{BT} obtenues lors des 400 simulations sont faibles. L'histogramme des valeurs de la saturation de la Figure 2.20 reflète les deux scénarios décrits ci-dessus.

Les dispersions obtenues avec l'algorithme cinétique

L'analyse de la dispersion des résultats obtenus avec l'algorithme cinétique est faite sur des simulations réalisées avec un réseau 3D de taille $10 \times 10 \times 10$. Pour chaque valeur de f la simulation est répétée 600 fois.

Dans le cas de l'algorithme cinétique, la dispersion des données de sortie n'est pas toujours la même quand f varie. La Figure 2.21 montre l'histogramme de N_{BT} dans le cas hydrophobe à 4% d'agglomérats actifs. Il ressemble à un histogramme correspondant à une gaussienne tronquée du côté des valeurs minimales (le nombre de point de percée ne peut être inférieur à 1). Au-delà de $f > 30\%$, les fluctuations statistiques deviennent quasi nulles (elles sont complètement nulles au-delà de 42%, cf. Figure 2.13-(cas hydrophobe)). Concernant la saturation de l'eau liquide, la p.d.f. est proche d'une gaussienne (Figure 2.22) et cela pour toutes les valeurs de f . L'écart-type diminue rapidement quand f augmente (cf. Figure 2.14).

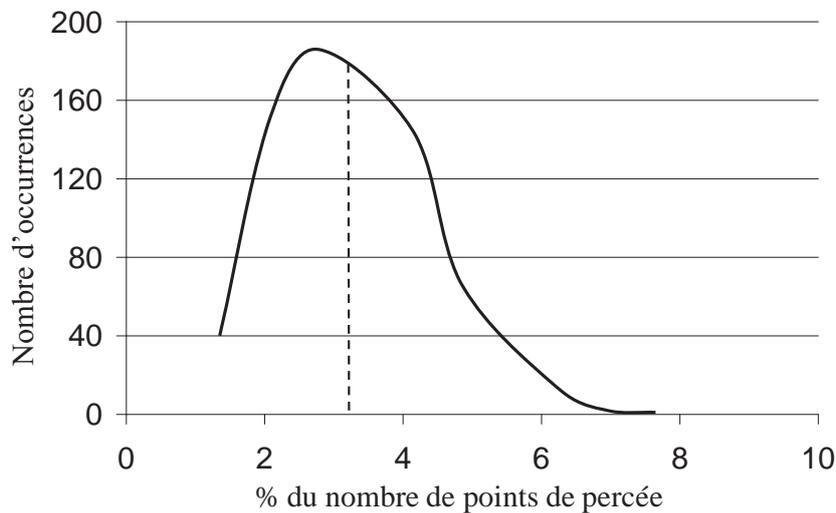


Figure 2.21 Histogramme de la fraction du nombre de points de percée (la moyenne est indiquée en trait discontinu) obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophobes avec l'algorithme cinétique ($f=4\%$).

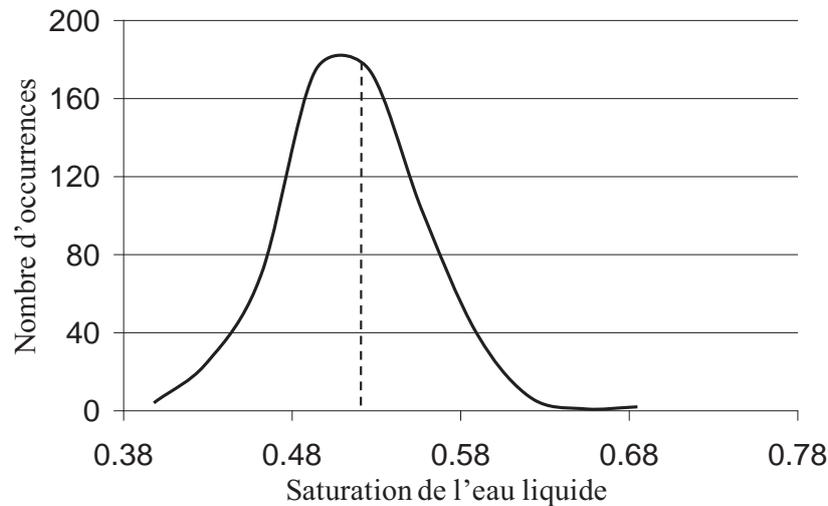


Figure 2.22 Histogramme des valeurs de la saturation de l'eau liquide (la moyenne est indiquée en trait discontinu) obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophobes avec l'algorithme cinétique ($f=4\%$).

Dans le cas hydrophile, les histogrammes varient avec l'augmentation de f . Comme cela est illustré sur la Figure 2.23, la variance (moyenne des carrés des écarts à la moyenne) de N_{BT} diminue quand f augmente, ce qui donne des histogrammes moins étalés. Quand f s'approche encore plus de 100% deux petits plateaux apparaissent des deux côtés du pic central.

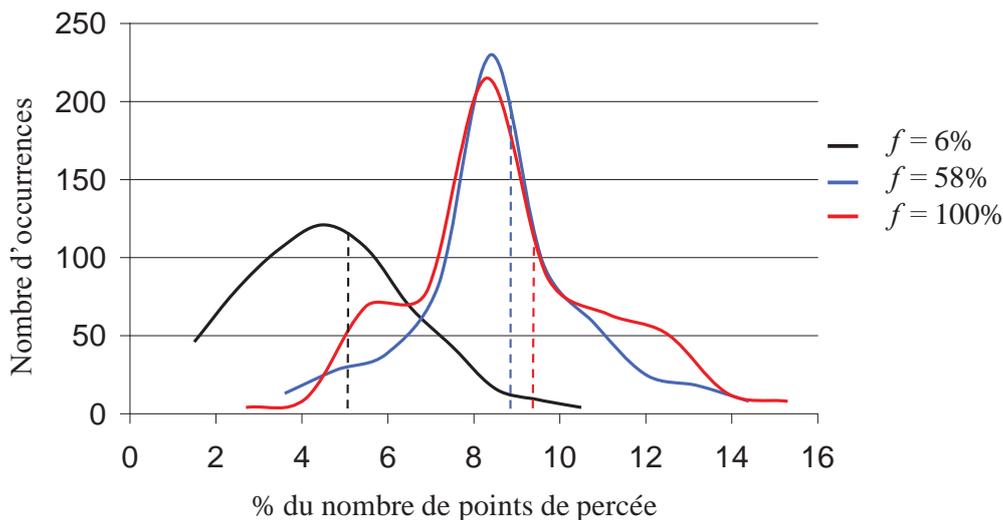


Figure 2.23 Histogramme du pourcentage du nombre de points de percée (la moyenne est indiquée en trait discontinu) obtenu pendant l'invasion de réseaux hydrophiles avec l'algorithme cinétique.

La p.d.f. de la saturation liquide a souvent la forme d'une gaussienne (Figure 2.24 (b)), (sauf pour $f < 6\%$, où la p.d.f. change radicalement et devient très dissymétrique ; entre 65% et 80% des valeurs sont concentrées vers les valeurs minimales obtenues sur les 600 répétitions (Figure 2.24 (a))).

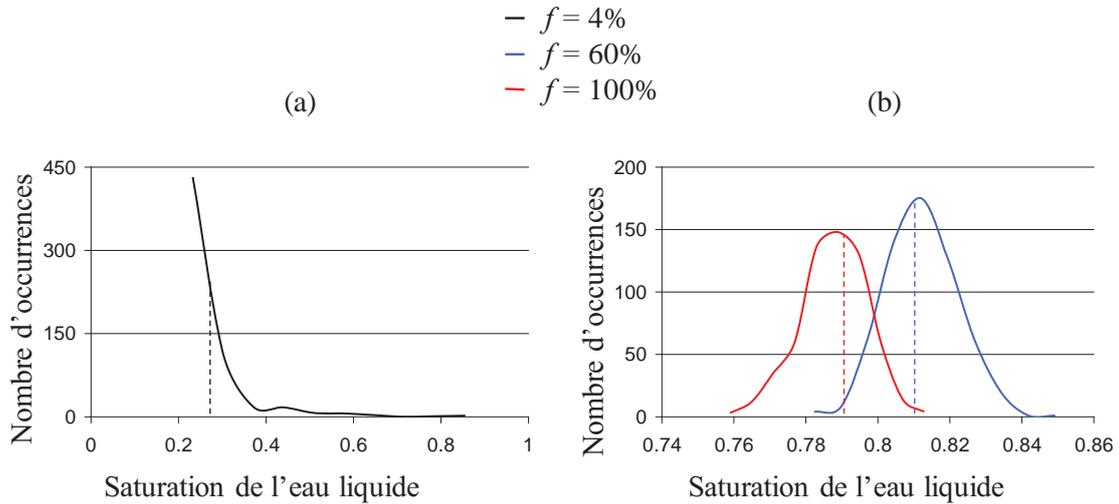


Figure 2.24 Histogramme des valeurs de la saturation de l'eau liquide (la moyenne est indiquée en trait discontinu) obtenue pendant l'invasion de réseaux hydrophiles avec l'algorithme cinétique.

Les dispersions et la CCL réelle

Les dispersions de N_{BT} et de la saturation liquide sont liées à la répartition des diamètres et des agglomérats actifs dans le réseau. Leur étude nous permet de savoir si le comportement de l'eau liquide sera affecté beaucoup par la reproductibilité des CCL par exemple. En effet, si nous prenons deux échantillons d'une CCL réelle qui ont la même distribution des tailles de pores, cette distribution n'est pas forcément répartie de la même façon dans les deux échantillons. Dans la majorité des cas les p.d.f. sont proches de la loi normale. Dans les cas où l'étendue de la p.d.f. est faible, nous pouvons nous attendre à un fonctionnement relativement similaire des différents échantillons de la CCL. Nous pouvons faire la même conclusion quand la p.d.f. est très dissymétrique et dont certaines valeurs sont nettement plus probables que les autres (cf. Figure 2.24(a)). Quand la p.d.f. a une étendue relativement large, cela suggère que les différents échantillons de la CCL ont

beaucoup de chance d'être envahis par l'eau liquide de façons différentes. Dans ce dernier cas, le fonctionnement de la CCL peut ne pas être homogène.

3.3. Effet de l'épaisseur du réseau

Les trois figures suivantes montrent l'effet de l'épaisseur de réseau sur les différents paramètres de sortie. Les réseaux choisis sont des réseaux de tailles $20 \times 10 \times 20$, $20 \times 20 \times 20$ et $20 \times 40 \times 20$. Ces trois réseaux correspondent respectivement à des épaisseurs de $1.5 \mu m$, $3 \mu m$ et de $6 \mu m$.

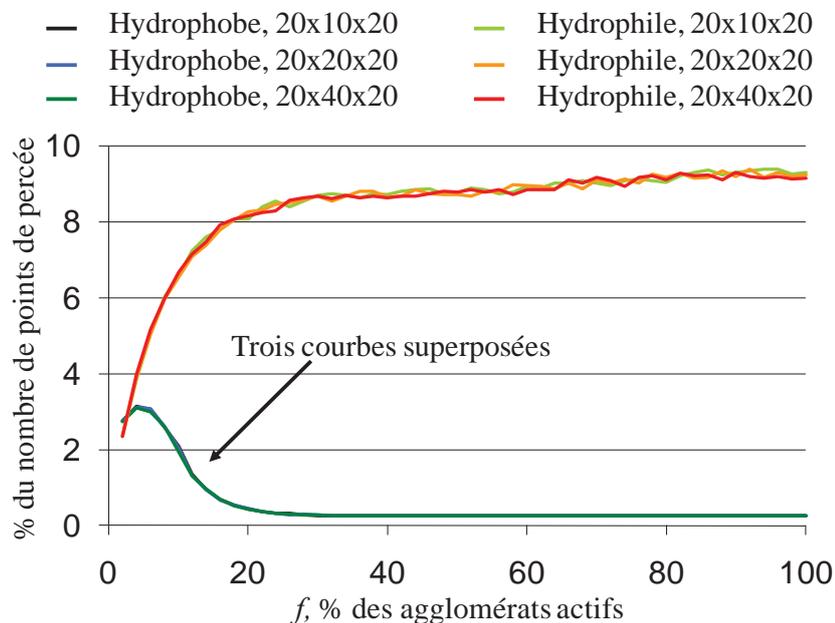


Figure 2.25 Effet de l'épaisseur du réseau sur l'évolution du pourcentage de points de percée quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme cinétique sur des réseaux hydrophobes et hydrophiles.

Les résultats montrent qu'il y a peu d'effet de l'épaisseur sur le nombre de points de percée (Figure 2.25) et sur la saturation totale (Figure 2.26). Ces résultats montrent que l'invasion se fait d'une façon à peu près uniforme sur toute l'épaisseur de la couche. Donc, si nous considérons le transport du liquide seul sans couplage avec les autres phénomènes (principalement le transport du gaz), il n'est pas nécessaire de simuler toute l'épaisseur de la couche active pour bien décrire le transport du liquide.

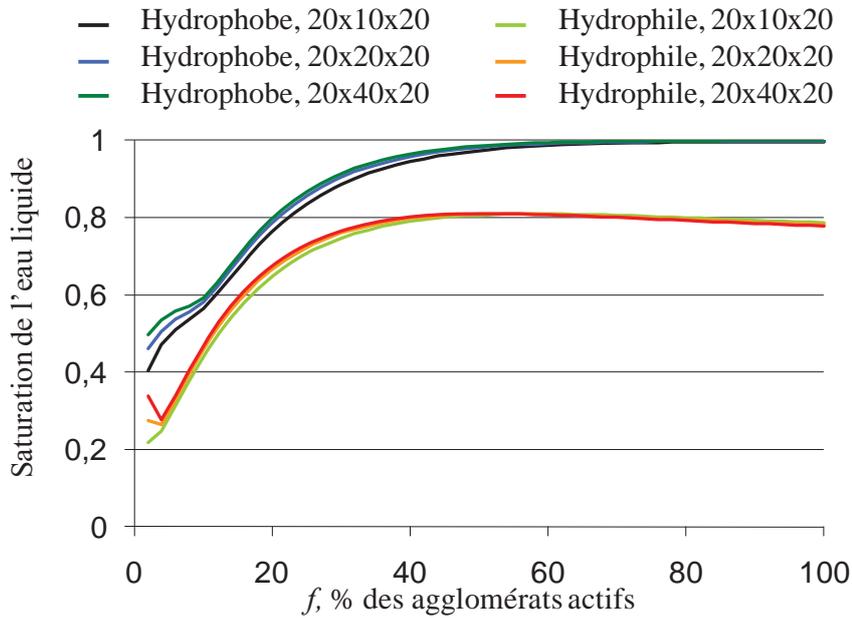


Figure 2.26 Effet de l'épaisseur du réseau sur l'évolution de la saturation liquide quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme cinétique sur des réseaux hydrophobes et hydrophiles.

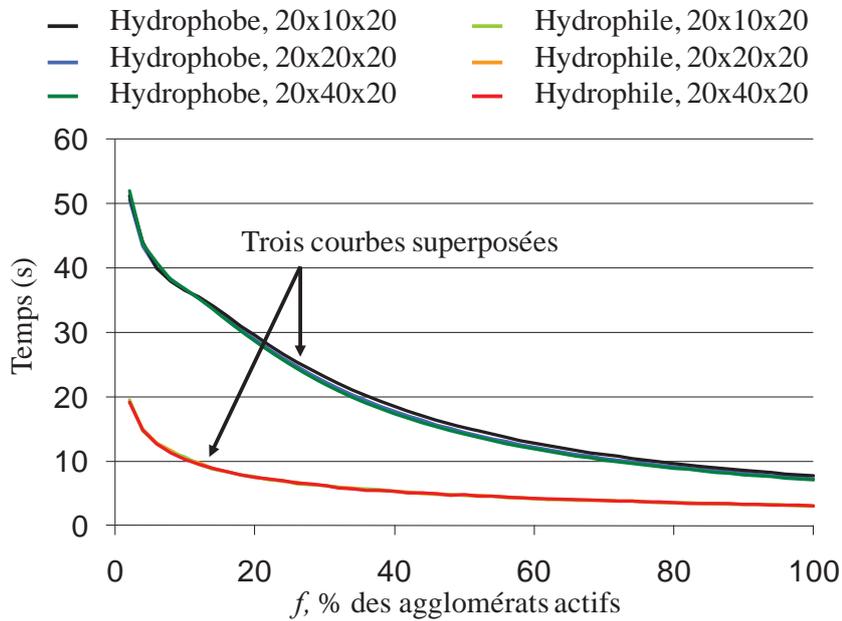


Figure 2.27 Effet de l'épaisseur du réseau sur l'évolution du temps de la première percée quand le pourcentage des agglomérats actifs augmente. Résultats obtenus avec l'algorithme cinétique sur des réseaux hydrophobes et hydrophiles.

Concernant le temps de la première percée, on pourrait s'attendre a priori à ce que ce paramètre dépende de l'épaisseur du réseau. On voit sur la Figure 2.27 qu'il n'en est rien quand on porte les résultats en fonction du pourcentage d'agglomérats actifs. Pour une même valeur de f , le nombre total d'agglomérats actifs dans le cas du réseau de taille $20 \times 10 \times 20$ est deux fois plus petit que le nombre d'agglomérats actifs dans un réseau de taille $20 \times 20 \times 20$. Si nous représentions l'évolution de temps de première percée en fonction du nombre total d'agglomérats actifs, les courbes qui correspondent au réseau $20 \times 20 \times 20$ seraient décalées vers la droite de la Figure 2.27. En conséquence pour un même nombre total d'agglomérats actifs le temps de la première percée dans un réseau plus épais sera plus grand que dans un réseau moins épais, ce qui est en accord avec l'intuition.

3.4. Effet de la distribution des tailles des liens

Deux distributions des tailles de liens ont été utilisées, la première suit la loi normale et la deuxième suit la loi uniforme (Figure 2.28). L'étude est menée sur des réseaux 3D de taille $10 \times 10 \times 10$, soit complétement hydrophobes ou soit complétement hydrophiles. Les deux algorithmes d'invasion sont aussi comparés.

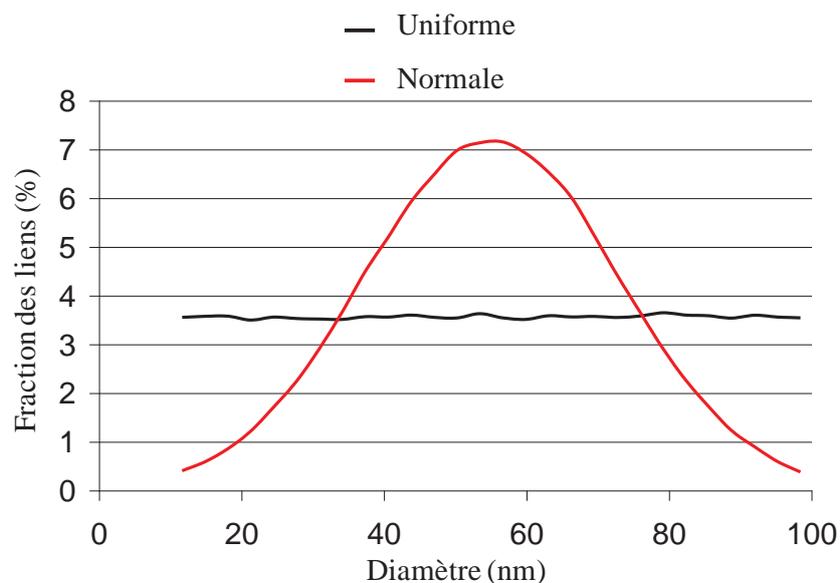


Figure 2.28 Formes des distributions des tailles des liens utilisées.

Aucun effet de la distribution n'est remarqué sur les résultats obtenus avec l'algorithme séquentiel que ce soit sur le nombre de points de percée (Figure 2.29) ou sur la saturation de l'eau liquide (Figure 2.30).

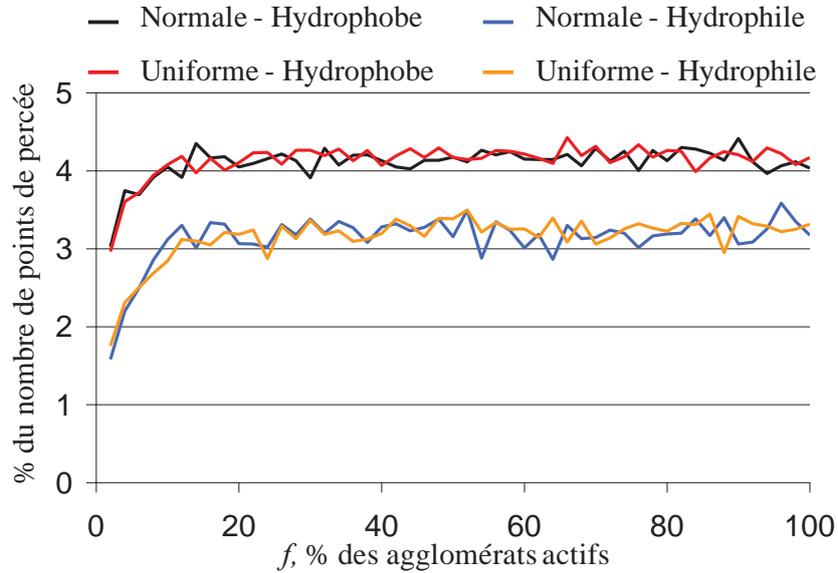


Figure 2.29 Effet de la distribution de la taille des liens sur l'évolution du pourcentage du nombre de points de percée calculée avec l'algorithme séquentiel.

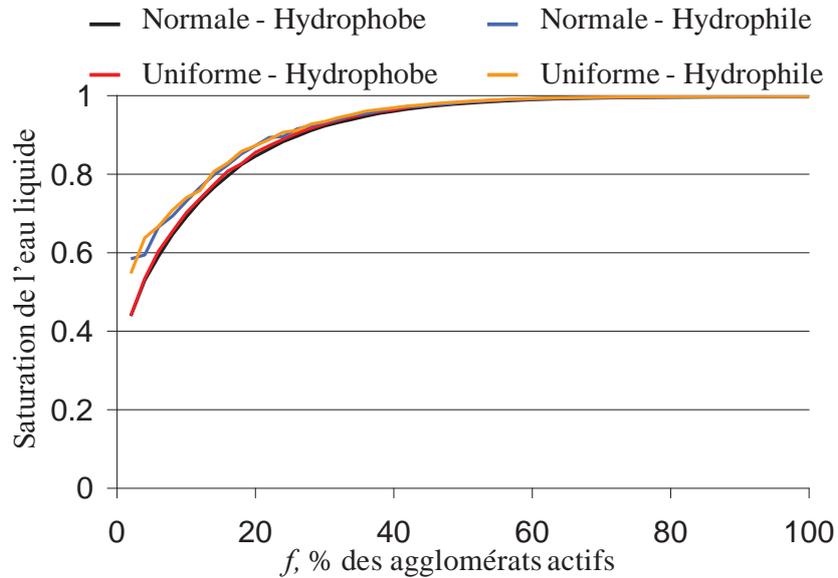


Figure 2.30 Effet de la distribution de la taille des liens sur l'évolution de la saturation de l'eau liquide calculée avec l'algorithme séquentiel.

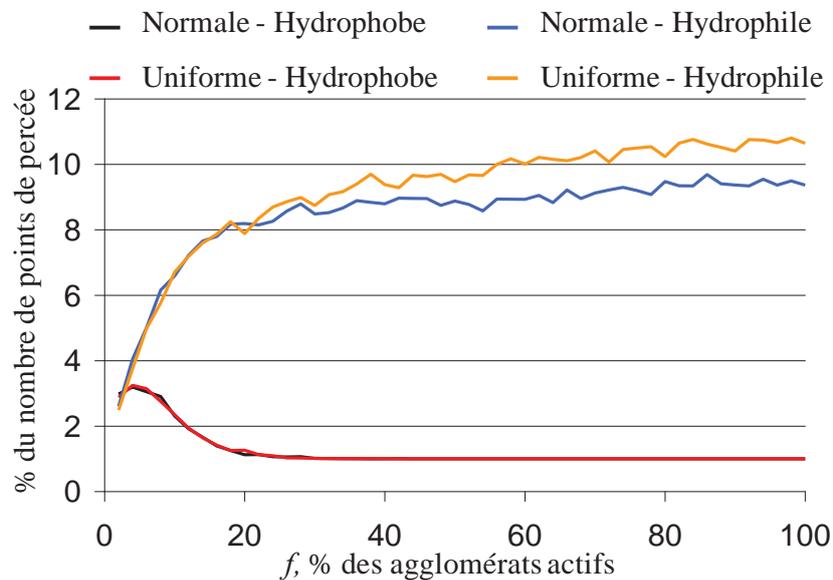


Figure 2.31 Effet de la distribution de la taille des liens sur l'évolution du pourcentage du nombre de points de percée calculée avec l'algorithme cinétique.

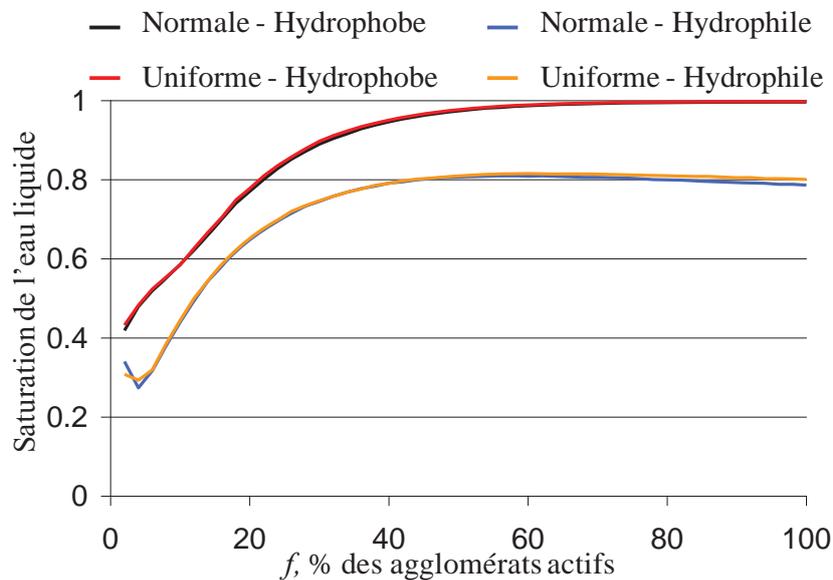


Figure 2.32 Effet de la distribution de la taille des liens sur l'évolution de la saturation de l'eau liquide calculée avec l'algorithme cinétique.

Avec l'algorithme cinétique, on peut observer une augmentation du nombre de points de percée dans le cas hydrophile quand la distribution des tailles des liens passe de la

distribution normale à la distribution uniforme (Figure 2.31). Dans le cas hydrophobe aucun effet n'est observé. La saturation en eau liquide n'est, quant à elle, pas affectée par le changement de la distribution des tailles que le réseau soit hydrophobe ou hydrophile (Figure 2.32).

Le chemin que l'eau liquide va emprunter pendant l'invasion est déterminé par les diamètres des différents éléments qui se trouvent à l'interface liquide/gaz. En effet ces diamètres sont utilisés pour calculer la pression capillaire seuil qui constitue le critère d'invasion (cf. la section 11 de ce chapitre). La distribution des tailles des liens est générée en utilisant l'algorithme « Mersenne Twister » [11] qui est un générateur de nombre pseudo-aléatoire de qualité avec une période $2^{19937} - 1$. Il permet d'avoir des diamètres différents d'un élément à l'autre même si le nombre des éléments est très grand. Donc même si la nature de la distribution des tailles varie, la hiérarchie des diamètres reste statistiquement invariante, ce qui explique le peu de sensibilité des résultats à la nature de la distribution (en se limitant à des distributions étroites, ce qui convient a priori pour les pores secondaires de la CCL), du moins avec l'algorithme séquentiel.

Concernant l'algorithme cinétique, et contrairement à l'algorithme séquentiel, la valeur des diamètres (et pas seulement leur hiérarchie) peut jouer un rôle pendant le processus d'invasion. En effet, l'interface liquide/gaz peut changer quand deux amas coalescent entre eux. Si les amas coalescent différemment (plus rapidement ou plus lentement) cela va mener à des interfaces différentes, donc à des choix locaux d'invasion différents.

La vitesse de croissance d'un amas donné (le temps nécessaire pour envahir un certain nombre de pores et de liens) est déterminée par le débit de l'eau liquide qui l'alimente et aussi par le volume des éléments situés sur sa frontière (interface liquide/gaz) puisque ce sont ces éléments qui vont être envahis pendant la croissance. Soient, dans un réseau donné, deux amas liquides en cours de croissance alimentés par le même débit d'eau liquide. Le moment où ces deux amas vont coalescer dépend du volume de la série des éléments interfaciaux (à sa frontière) envahis à chaque pas de temps afin de savoir leurs

vitesse de croissance respectives. Soient V_1 et V_2 ces volumes pour chacun des ces deux amas, et v_1 et v_2 les volumes relatifs définis comme suit :

$$\begin{aligned}v_1 &= \frac{V_1}{V_1 + V_2} \\v_2 &= \frac{V_2}{V_1 + V_2}\end{aligned}\tag{8}$$

Si les deux amas considérés ont des interfaces assez développées au moment de la coalescence, statistiquement les volumes relatifs v_1 et v_2 ne seront pas beaucoup affectés par la variation de la nature de la distribution des tailles. En effet, quand l'interface liquide/gaz est grande, elle contient assez d'éléments pour bien représenter la distribution utilisée. Si par exemple la distribution des tailles suit la loi normale, dans l'interface de chaque amas il va y avoir 15% de liens qui ont un diamètre compris entre 10 et 40 nm, 70% des liens qui ont un diamètre entre 40 et 70 nm et 15% des liens qui ont un diamètres entre 70 et 100 nm. Et si la distribution des tailles devient uniforme, chacun des deux amas va avoir une interface composée de 33% des liens avec un diamètre entre 10 et 40 nm, 33% des liens avec un diamètre entre 40 et 70 nm et 33% des liens avec un diamètre entre 70 et 100 nm. Donc relativement, v_1 et v_2 ne vont pas beaucoup changer avec la distribution, et donc les deux amas vont coalescer toujours à peu près au même instant de leur croissance.

Quand plusieurs agglomérats sont actifs dans le réseau les amas liquides sont plus proches les uns des autres. Ils ont donc plus de chance de coalescer rapidement avant que leurs interfaces liquide/gaz respectives soient très développées. En plus la forme compacte des amas liquide dans le cas hydrophile permet d'avoir une interface plus petite que dans le cas hydrophobe, où les amas ont une forme inter-digitée générant ainsi une plus grande interface. Les éléments formant l'interface liquide/gaz d'un amas ne sont alors pas suffisamment nombreux pour bien échantillonner la distribution des tailles des liens imposée. Avec la distribution normale, les diamètres des liens interfaciaux ont plus de chance d'être compris entre 40 et 70 nm. Alors qu'avec une distribution uniforme

l'une des interfaces peut avoir des liens avec des diamètres compris entre 10 et 40 nm, tandis que l'autre n'a que des liens avec des diamètres compris entre 70 et 100 nm. Dans ce cas, les volumes relatifs v_1 et v_2 vont dépendre de la nature de la distribution des tailles, ce qui va entraîner la coalescence entre les deux amas à des instants différents selon la distribution considérée. Ceci explique les légères différences entre les résultats correspondants à chacune des distributions observées sur la Figure 2.31 pour le cas hydrophile.

3.5. Effet de la mouillabilité

Nombre de point de percée

Quand f augmente le nombre de points de percée calculé en utilisant l'algorithme séquentiel augmente jusqu'à atteindre un plateau à partir d'environ $f = 15\%$ (Figure 2.33). Ce type de profil est obtenu pour toutes les valeurs de la fraction de pores hydrophiles.

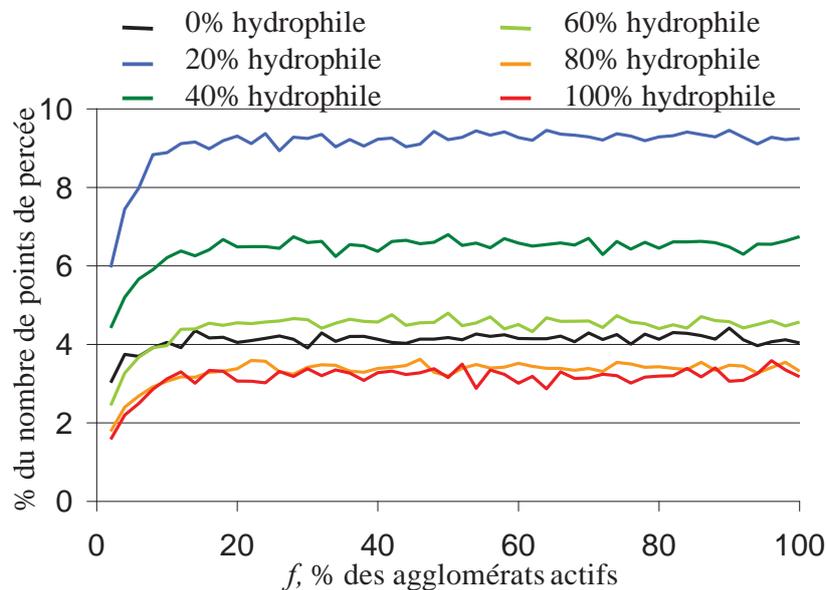


Figure 2.33 Effet de la mouillabilité sur l'évolution du pourcentage du nombre de points de percée calculé avec l'algorithme séquentiel.

Par contre la valeur de ce plateau varie quand l'hydrophilie du réseau augmente. La Figure 2.34 permet d'illustrer cette variation. Elle représente l'évolution du pourcentage de points de percée quand le pourcentage des pores hydrophiles augmente pour le cas de $f=100\%$, sachant que la valeur du plateau est presque la même à partir de $f>15\%$. Un maximum de points de percée (9%) est obtenu avec un réseau 20% hydrophile. La valeur la plus faible (3%) est obtenue avec un réseau 100% hydrophile.

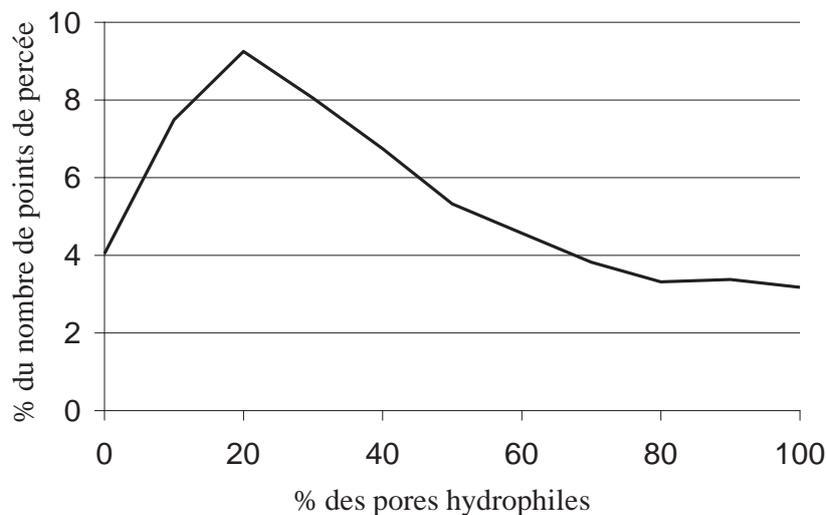


Figure 2.34 Evolution du pourcentage de points de percée quand le réseau devient de plus en plus hydrophile. Les résultats correspondent à $f=100\%$ et ils ont été obtenus avec l'algorithme séquentiel.

Les évolutions calculées par l'algorithme cinétique sont différentes de celles calculées par l'algorithme séquentiel. Pour des réseaux suffisamment hydrophobes (Figure 2.35), l'évolution du nombre de points de percée avec f passe par un maximum. Ce maximum disparaît quand le pourcentage des pores hydrophiles devient supérieur à 30%. Au-delà de cette valeur le nombre de points de percée augmente de façon monotone avec la fraction des agglomérats actifs (Figure 2.36). Nous n'observons pas de plateau comme dans le cas de l'algorithme séquentiel lorsque le réseau est suffisamment hydrophile.

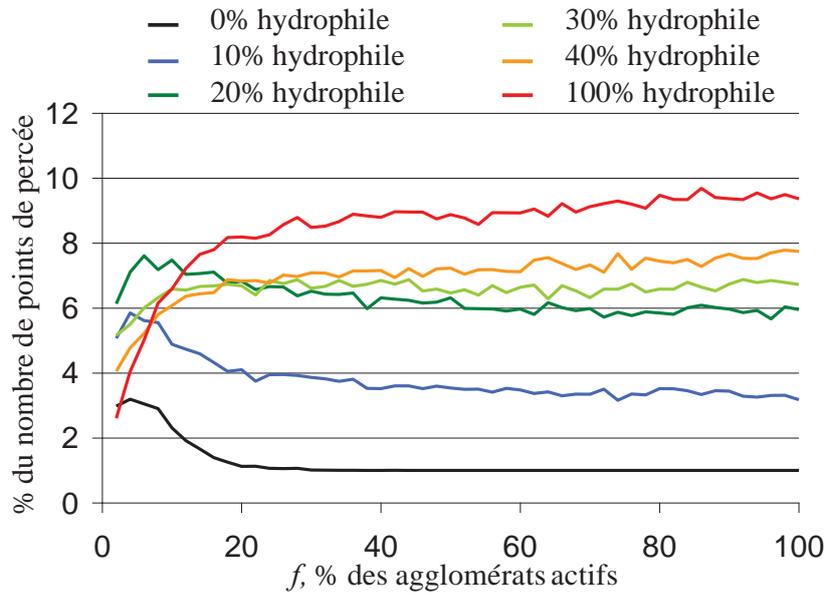


Figure 2.35 Effet de la mouillabilité sur l'évolution du pourcentage de points de percée calculée avec l'algorithme cinétique.

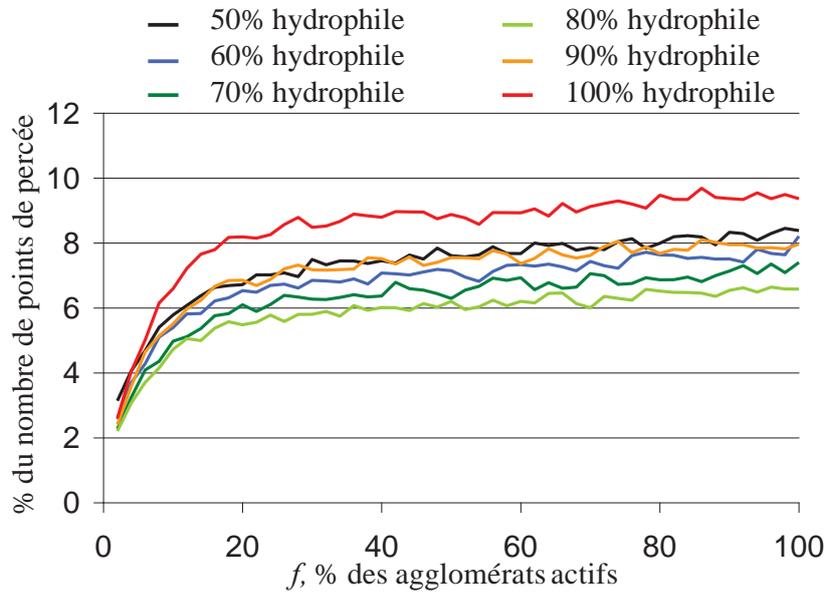


Figure 2.36 Effet de la mouillabilité sur l'évolution du pourcentage de points de percée calculée avec l'algorithme cinétique pour des réseaux hydrophiles.

La Figure 2.37 illustre la variation de la valeur moyenne du nombre de points de percée quand le pourcentage des pores hydrophiles augmente pour différentes valeurs de f . Pour $f < 20\%$, un maximum de points de percée est obtenu avec un réseau 20% hydrophile. Ce maximum est aussi observé avec l'algorithme séquentiel (Figure 2.34). Par contre il est alors présent pour toutes les valeurs de f . Deux maxima sont observés sur la Figure 2.37 quand $f > 20\%$: le premier (un maximum local) à 50% de pores hydrophiles et le deuxième, qui est un maximum absolu, est obtenu quand le réseau est complètement hydrophile. Un minimum local est obtenu avec des réseaux 80% hydrophiles.

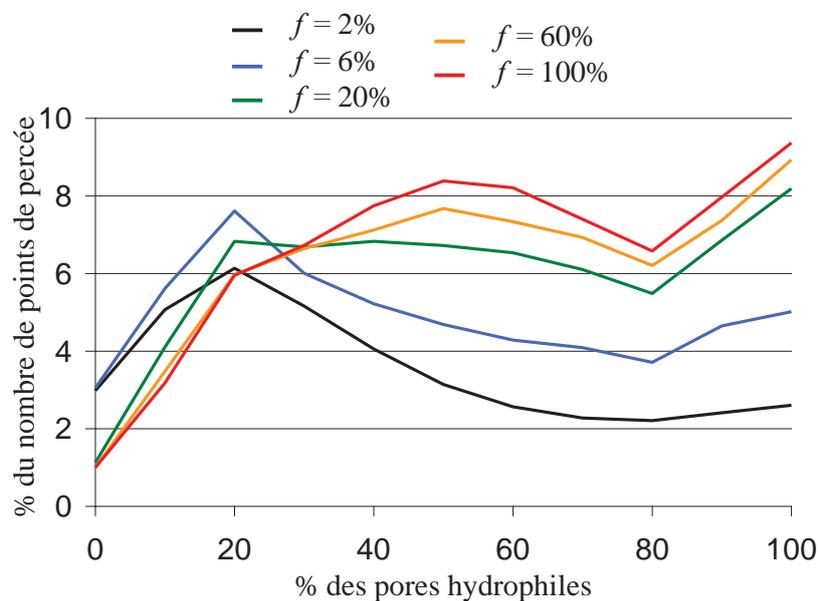


Figure 2.37 Evolution du pourcentage du nombre de points de percée quand le réseau devient de plus en plus hydrophile. Les résultats ont été obtenus avec l'algorithme cinétique.

Nous pouvons noter que les résultats obtenus, concernant l'effet de la mouillabilité sur le nombre de points de percée en utilisant l'algorithme séquentiel (indépendamment de la valeur de f), sont relativement similaires à ceux obtenus avec l'algorithme cinétique pour des valeurs très faibles de f .

Saturation de l'eau liquide

L'évolution avec f de la saturation calculée par l'algorithme séquentiel (Figure 2.38) montre que la saturation augmente de façon monotone avec la fraction des agglomérats actifs et tend vers 1 rapidement. La valeur de la saturation totale varie avec le pourcentage de pores hydrophiles uniquement quand le nombre d'agglomérats actifs est suffisamment faible. Par exemple, pour $f = 2\%$, quand le pourcentage des pores hydrophiles augmente, la saturation diminue de 0.44 (à 0% de pores hydrophiles) jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0.27 (à 60% de pores hydrophiles), puis elle augmente jusqu'à la valeur maximale de 0.58 atteinte avec un réseau complètement hydrophile. Les variations deviennent rapidement négligeables quand f devient plus grand.

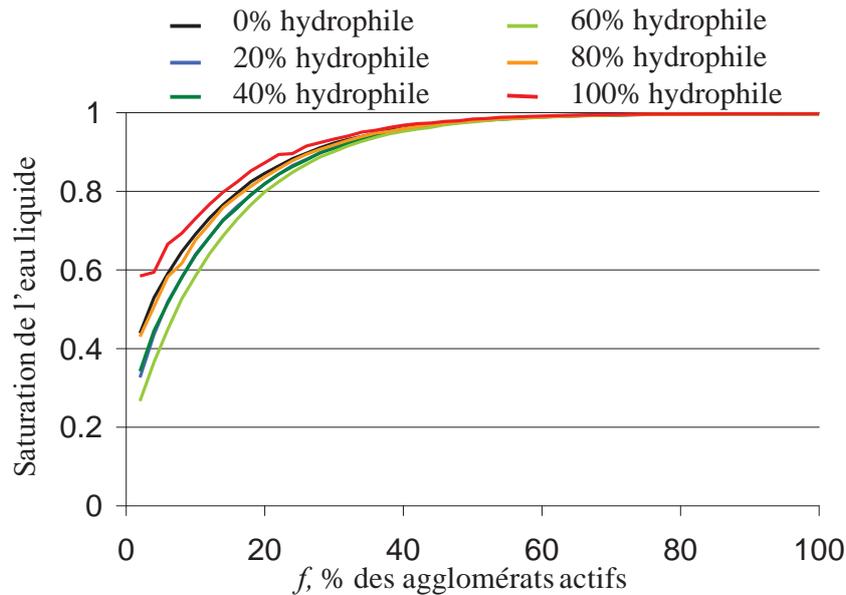


Figure 2.38 Effet de la mouillabilité sur l'évolution de la saturation de l'eau liquide calculée avec l'algorithme séquentiel.

Par rapport aux résultats obtenus avec l'algorithme cinétique, on peut voir aussi que globalement la saturation augmente avec la fraction d'agglomérats actifs (Figure 2.39), sauf quand le réseau devient très hydrophile ($\sim 100\%$). Dans le cas des réseaux très hydrophiles (courbe pour une fraction de pores hydrophiles 100% sur la Figure 2.39),

l'algorithme cinétique prédit en effet un minimum de saturation à $f = 4\%$ et une légère diminution de la saturation quand f tend vers 100% (Figure 2.39).

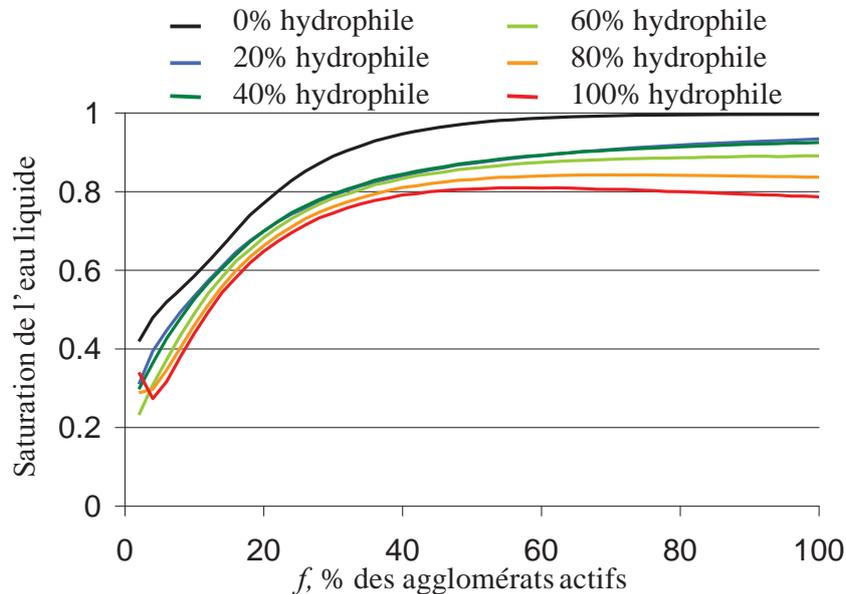


Figure 2.39 Effet de la mouillabilité sur l'évolution de la saturation de l'eau liquide calculée avec l'algorithme cinétique.

Il est intéressant de noter que l'algorithme séquentiel prédit que la saturation liquide est maximale quand le réseau est 100% hydrophile (Figure 2.38) alors que l'algorithme cinétique prédit le contraire. En effet quand le réseau est hydrophobe, la valeur maximale de saturation atteinte quand f varie est alors égale à 1 . Par contre la valeur maximale obtenue avec un réseau hydrophile est légèrement supérieur à 0.8 .

Analyse des résultats

Comparaison des algorithmes

Les différences entre les résultats obtenus avec les deux algorithmes peuvent être expliquées de la façon suivante. Avec l'algorithme séquentiel les agglomérats sont activés l'un après l'autre. A chaque étape il y a une création d'un nouvel amas liquide. Cet amas va soit resté séparé des autres amas déjà existants, ce qui va entraîner l'apparition d'un nouveau point de percé, soit coalescer avec des amas déjà en place, le

nombre de points de percée reste alors invariant. Dans tous les cas la saturation liquide va augmenter. De ce fait aucune diminution des paramètres de sortie ne peut être observée quand l'algorithme séquentiel est utilisé. De plus, quand 15% des agglomérats ont été déjà activés, la probabilité pour qu'un nouvel amas entraîne un nouveau point de percée diminue très fortement. En conséquence, un plateau est obtenu au-delà de cette valeur de f .

L'algorithme cinétique permet a priori de mieux représenter le phénomène de coalescence entre les amas, qui est un phénomène dépendant du temps. Ce phénomène devient de plus en plus fréquent au fur et à mesure que le nombre d'agglomérats actifs augmente, ce qui augmente le nombre d'amas liquides croissant dans le réseau. Ce deuxième algorithme permet ainsi de simuler la diminution du nombre de points de percée quand f augmente dans un réseau hydrophobe. Il permet aussi d'avoir une évolution différente de la saturation quand le réseau est hydrophile. La Figure 2.40 montre bien qu'à 2% d'agglomérats actifs il y a peu de différences entre les résultats obtenus par les deux algorithmes concernant l'effet de la mouillabilité sur le nombre de points de percée. En revanche, quand tous les agglomérats sont actifs, les deux algorithmes conduisent à des résultats très différents.

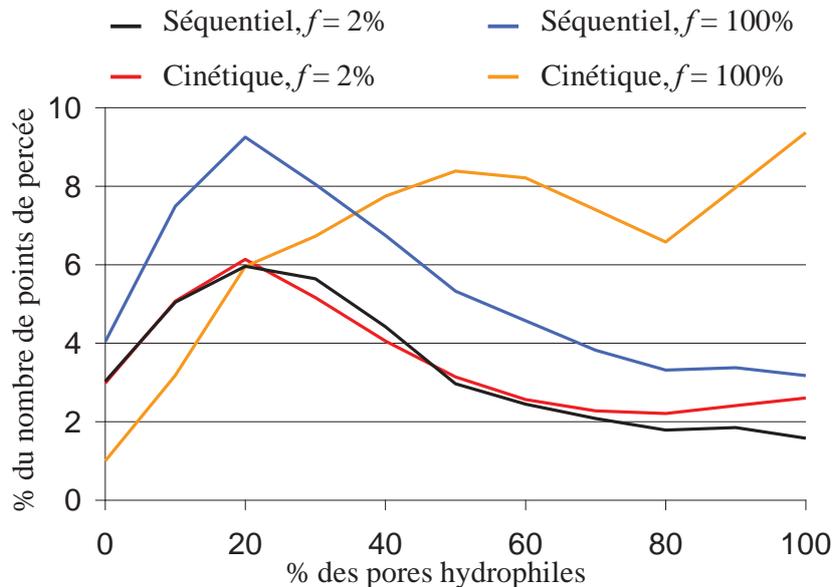


Figure 2.40 Evolution du pourcentage de points de percée en fonction du pourcentage de pores hydrophiles. Comparaison entre l'algorithme séquentiel et l'algorithme cinétique.

Concernant la saturation liquide, des différences entre les deux algorithmes augmentent avec l'hydrophilie du réseau (même à $f = 2\%$) comme cela est illustré sur la Figure 2.41.

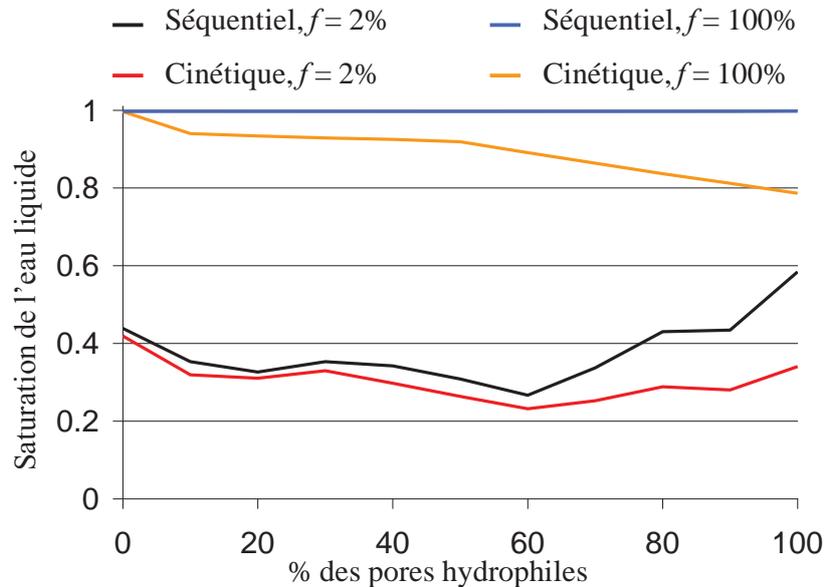


Figure 2.41 Evolution de la saturation en eau liquide en fonction du pourcentage de pores hydrophiles. Comparaison entre l'algorithme séquentiel et l'algorithme cinétique.

Prenons le cas du nombre de points de percée. Selon l'algorithme séquentiel, le minimum du nombre de points de percée quand $f = 100\%$ est obtenu dans le cas hydrophile, alors qu'avec l'algorithme cinétique le minimum est obtenu pour un réseau hydrophobe (cf. Figure 2.40). Cela résulte de la répartition compacte de l'eau liquide dans le cas hydrophile. En utilisant l'algorithme séquentiel, un seul agglomérat est activé au début de la simulation. Dans le cas hydrophile l'invasion se fait selon une forme compacte qui permet d'envahir une partie très importante du réseau avant la percée, et ceci d'autant plus que l'agglomérat sélectionné est situé loin de l'interface CCL/GDL. En conséquence, une saturation liquide importante est obtenue dès la percée du premier amas, ce qui réduit considérablement la probabilité de créer de nouveaux amas séparés dans les étapes suivantes. Par conséquent le nombre de points de percée reste faible et la saturation liquide à la fin du déplacement est élevée (cf Figure 2.38). Cette constatation

est en accord avec le résultat observé concernant la saturation liquide à $f = 2\%$, où elle est maximale dans le cas hydrophile (cf. Figure 2.41).

Avec l'algorithme cinétique, un maximum de points de percée est observé (à $f = 5\%$, cf. Figure 2.35) quand le réseau est complètement hydrophobe, et un minimum de saturation liquide est observé (à $f = 4\%$, cf. Figure 2.39) quand le réseau est complètement hydrophile. Pour expliquer qualitativement ces points particuliers, des simulations ont été réalisées sur des réseaux 2D qui permettent de visualiser plus facilement les figures d'invasion.

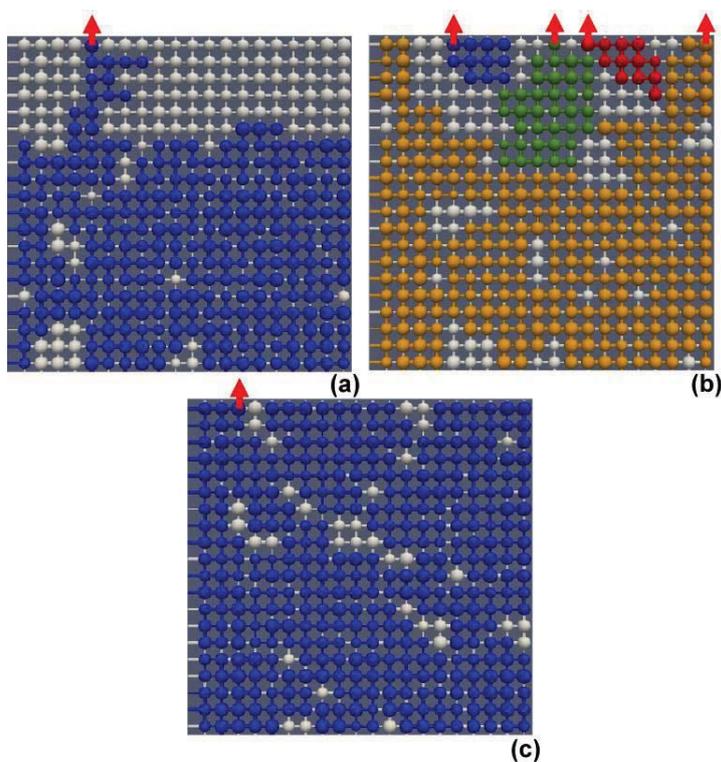


Figure 2.42 Répartition de l'eau liquide après l'invasion d'un réseau hydrophobe 2D (algorithme cinétique) pour différentes valeurs de f : 2% (a), 15% (b) et 40% (c). Les couleurs bleue, verte, orange et rouge montrent les amas liquides séparés. Les flèches rouges indiquent les points de percée.

La Figure 2.42 illustre le fait qu'un maximum de N_{BT} est obtenu pour $f = 15\%$ dans le cas d'un réseau 2D hydrophobe (à $f = 5\%$ dans le cas 3D). Comme cela est montré sur la Figure 2.42 (a), un seul amas liquide est obtenu à la fin de la simulation quand le nombre

d'agglomérats actifs est très faible, ce qui produit un seul point de percée. Quand le nombre d'agglomérats actifs augmente, le nombre d'amas liquide séparés augmente aussi, ce qui permet d'avoir plus de points de percée (Figure 2.42 (b)). Cependant, quand f devient supérieur à certaines valeurs (5% en 3D et 15% en 2D), les agglomérats actifs deviennent très proches les uns des autres ; en conséquence les amas coalescent rapidement. Ceci réduit fortement la probabilité d'observer des amas liquides séparés, et par voie de conséquence le nombre de points de percée qui devient égal à 1 comme illustré sur la Figure 2.35.

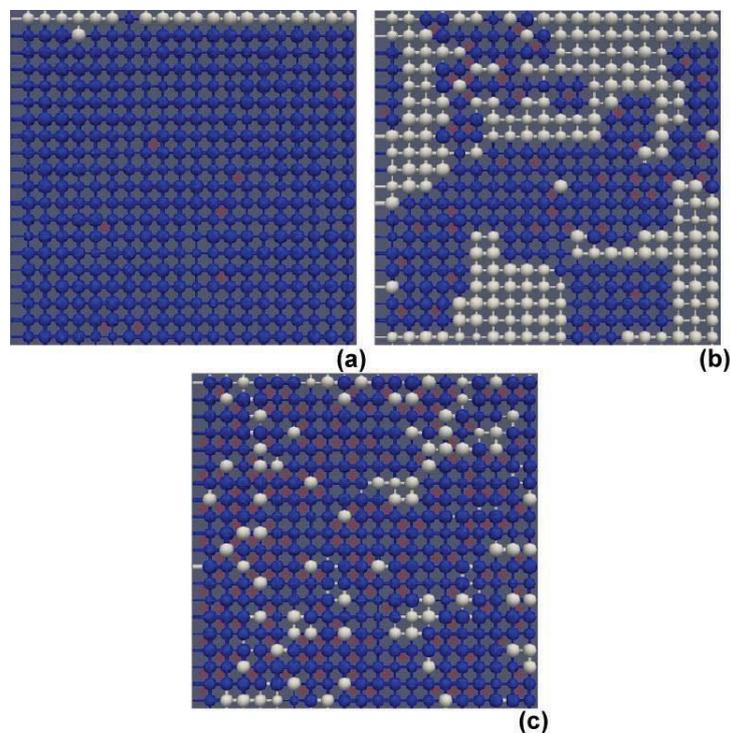


Figure 2.43 Répartition de l'eau liquide (en bleu) après l'invasion d'un réseau hydrophile 2D (algorithme cinétique) pour différentes valeurs de f : 2% (a), 10% (b) et 40% (c). Les croix rouges indiquent les positions des agglomérats actifs.

Dans le cas d'un réseau hydrophile, quand le nombre d'agglomérats actifs est faible, les amas liquides, du fait de leur forme compacte, ont plus de temps et d'espace pour croître avant de coalescer (Figure 2.43 (a)). Ceci conduit à une saturation liquide importante à la fin de la simulation. Quand f augmente légèrement les amas liquides deviennent plus proches et ils coalescent rapidement avant de grossir dans le réseau. Comme certains de

ces amas sont proches de l'interface CCL/GDL, la masse liquide connectée forme un chemin pour que l'eau sorte vers la GDL, laissant ainsi un niveau de saturation relativement faible dans le réseau. La Figure 2.43 (b) illustre cette situation qui est obtenue à $f = 4\%$ dans le cas 3D et à $f = 10\%$ dans le cas 2D et correspond à un minimum de saturation liquide à la fin du déplacement. Quand f augmente encore les amas liquides coalescent encore plus rapidement avant de beaucoup grossir mais cette fois ils sont plus denses dans le réseau (le nombre de sources d'eau liquide augmente). En conséquence, même si les amas liquides restent petits la saturation liquide globale augmente (Figure 2.43 (c)).

Algorithme cinétique : hydrophobe vs hydrophile

Il a été observé que globalement le nombre de points de percée augmente (cf. Figure 2.37) et la saturation totale diminue (cf. Figure 2.39) quand le réseau de pore devient hydrophile (surtout quand f n'est plus petit). Ces différences peuvent être expliquées qualitativement par la forme des figures d'invasion de l'eau liquide dans un réseau hydrophobe et un réseau hydrophile respectivement (Figure 2.10). La principale constatation est que la coalescence entre les amas liquides est plus probable dans le cas hydrophobe (en raison des digitations capillaires, voir ci-dessous). En revanche, elle est plus rapide dans le cas hydrophile (en raison de la compacité de la figure d'invasion). Considérons deux amas liquides en cours de croissance espacés d'une distance donnée dans le réseau. De façon imagée, la situation est analogue à celle des « mains ouvertes » et « des mains fermées ». Imaginons deux mains de masses données qui s'approchent l'une de l'autre. Si ces mains sont fermées le contact entre ces deux mains ne sera possible que si la distance les séparant (distance entre les centres de masse) est relativement petite.. Si, au contraire, les deux mains sont ouvertes le contact entre les deux mains devient probable pour des distances plus importantes que dans le cas où elles sont fermées. Ainsi, à cause de la forme compacte des amas liquides dans le cas hydrophile (main fermée) la probabilité de coalescence des amas (pour f fixé) est plus faible, et par conséquent le nombre de points de percée (qui est lié au nombre d'amas séparés) est plus important.

Dans un réseau hydrophobe, les doigts de deux amas liquides peuvent s'interpénétrer (comme les doigts d'une main ouverte) avant de coalescer, alors que ce n'est pas possible dans le cas hydrophile où les amas ont une forme compacte. En effet, un doigt d'un amas liquide est entouré d'une sorte de barrière capillaire : il s'agit d'un ensemble de liens qui ont des pressions capillaires seuil élevées. Cette barrière est aussi difficile à traverser par le doigt de l'autre amas, ainsi chaque amas liquide va envahir une bonne partie du réseau avant de traverser cette barrière et de coalescer avec l'autre amas. Ainsi, les amas liquides dans un réseau hydrophile coalescent presque instantanément une fois proches les uns des autres tandis que dans le cas hydrophobe ils prennent le temps d'envahir plus de pores et de liens, ce qui explique le niveau de saturation élevé dans le cas hydrophobe comparé au cas hydrophile.

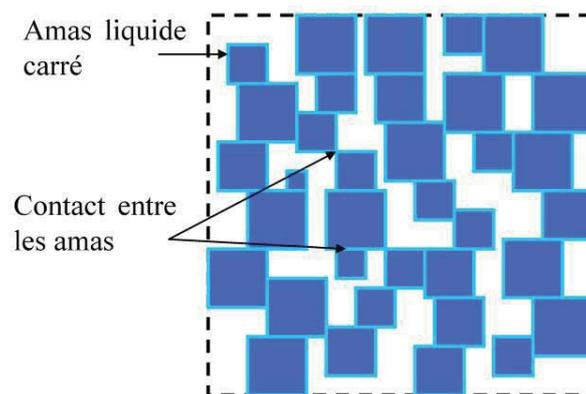


Figure 2.44 Schématisation du contact entre des amas compacts de forme carrée dans un réseau 2D (de forme cubique dans un réseau 3D). L'interface avec la GDL se situe en haut de la figure.

D'après la Figure 2.39, la saturation liquide dans un réseau hydrophile ne dépasse pas 0.8 même quand tous les agglomérats sont actifs, alors qu'elle atteint 1 dans un réseau hydrophobe. Pour comprendre ce résultat considérons une série d'amas liquides cubiques (carrés en 2D) en cours de croissance répartis de façon aléatoire dans le réseau (Figure 2.44). Puisque leurs centres ne sont pas situés dans la même rangée verticale, la surface de contact entre ces cubes au moment de leur coalescence est très petite (par exemple dans un cas extrême le contact entre deux cubes se réduit à un point correspondant à un contact entre deux sommets des cubes). Cette configuration laissera forcément un bon nombre de pores non envahis par le liquide.

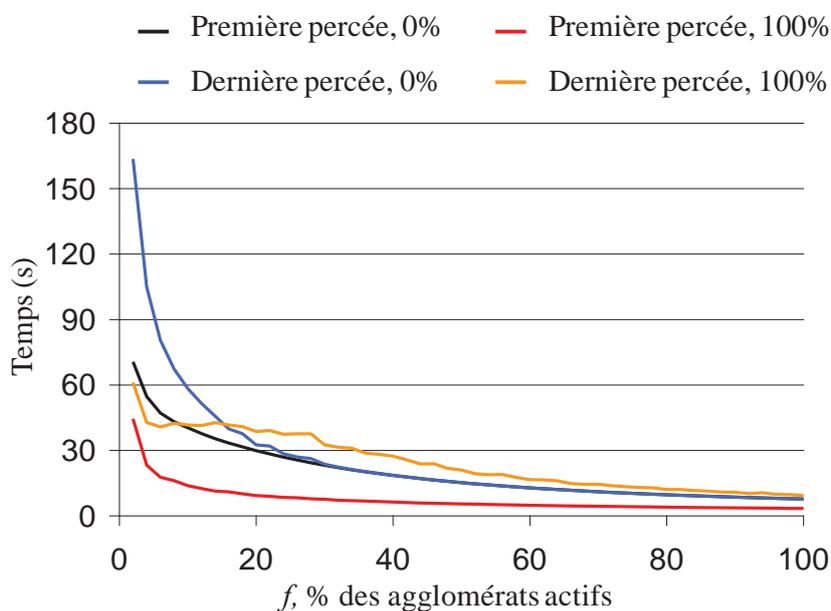


Figure 2.45 Evolution des temps de première et dernière percée en fonction de f pour des réseaux 0% hydrophiles et 100% hydrophiles. Résultats obtenus avec l'algorithme cinétique.

Comme expliqué ci-dessus, les amas liquides coalescent rapidement dans le cas hydrophile (même si la probabilité est faible). Il en va de même concernant la percée à l'interface CCL/GDL qui est atteinte rapidement. La Figure 2.45 montre bien que le premier point de percée est atteint très rapidement dans le cas hydrophile comparé au cas hydrophobe. Quand les premiers amas prennent plus de temps pour atteindre l'interface CCL/GDL, ils envahissent nécessairement une plus grande fraction de la porosité, ce qui augmente la saturation liquide comme cela est observé dans le cas hydrophobe. Cela est montré sur le Figure 2.45, le temps de la dernière percée, qui représente aussi la fin de la simulation, est égal, dans le cas hydrophobe, au temps de la première percée dès que $f > 30\%$. Ceci n'est pas surprenant puisqu'un seul point de percée est en fait obtenu à la fin de chaque simulation à partir de cette valeur de f .

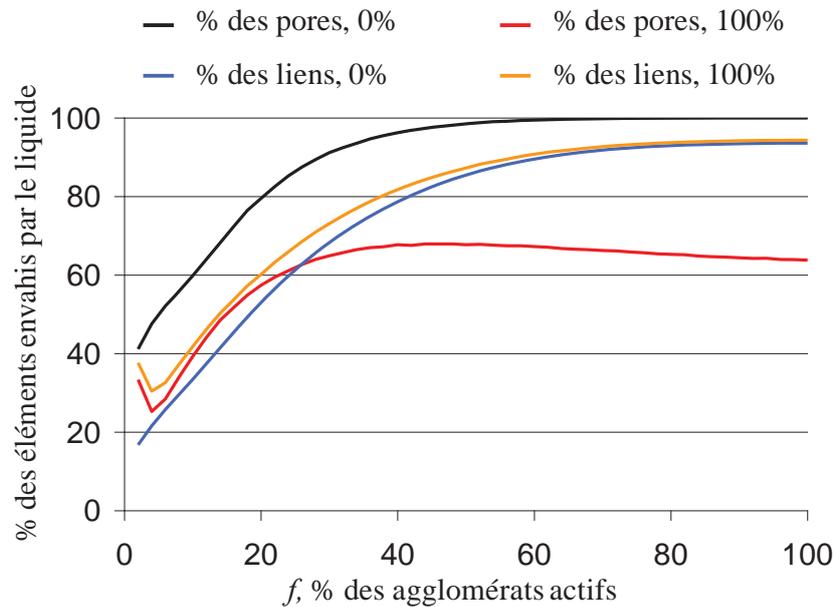


Figure 2.46 Evolution du pourcentage de pores et de liens complètement envahis par l'eau liquide, en fonction du pourcentage d'agglomérats actifs dans les cas 0% hydrophile et 100% hydrophile (algorithme cinétique).

Comme le montre la Figure 2.46, la diminution de la saturation totale observée lorsque nous passons d'un réseau hydrophobe à un réseau hydrophile résulte principalement d'une diminution du nombre de pores envahis (ce qui est cohérent avec la discussion sur l'impact de la figure d'invasion sur la saturation discutée précédemment). Certains pores non envahis restent même piégés dans des amas liquides. Il s'agit surtout de pores de grand diamètre (l'invasion des éléments de faibles diamètres est privilégiée dans un réseau hydrophile). Dans la Figure 2.43 (c), quelques pores (en gris) sont situés à l'intérieur de l'amas liquide (en bleu). Rappelons que le piégeage n'est pas pris en compte dans notre modèle. Cette situation est donc due au fait que les grands pores sont plus difficiles à envahir que les éléments de plus faibles diamètres dans un réseau hydrophile.

3.6. Effet de la répartition du débit d'eau liquide

Pour obtenir tous les résultats montrés jusqu'ici, le même débit de production de l'eau liquide est imposé par agglomérat actif. Dans cette partie, l'effet de la variation de ce

débit à travers l'épaisseur de la couche active est étudié. Les trois cas suivants sont comparés :

- Débit identique dans chaque agglomérat actif (comme dans les simulations précédentes)
- Débit variant linéairement à travers l'épaisseur avec un débit maximal côté GDL (cas représentant une limitation de la production due au transport des gaz).
- Débit variant linéairement à travers l'épaisseur avec un débit maximal côté membrane (cas représentant une limitation due au transport des protons).

Le débit maximal étant égal à 10 fois le débit minimal. L'étude est réalisée avec l'algorithme cinétique uniquement. En effet, la valeur du débit n'a aucun effet possible sur les résultats obtenus avec l'algorithme séquentiel. Pendant la simulation avec ce dernier algorithme, un seul agglomérat est activé à chaque étape. Donc un seul amas existe dans le réseau à chaque étape de la simulation. Le seul critère qui détermine comment cet amas va envahir le réseau est la pression capillaire seuil qui est indépendante de la valeur du débit d'eau. D'autre part, dans le cas de l'algorithme cinétique, les agglomérats sont tous activés simultanément. Ceci conduit à l'existence de plusieurs amas qui croissent simultanément. La coalescence de ces amas dépend de la vitesse avec laquelle ils grossissent, ce qui dépend des débits de production d'eau liquide assignés aux agglomérats actifs.

La Figure 2.48 montre que la variation du débit d'eau n'a presque aucun effet sur la saturation en liquide, que ça soit en hydrophile ou en hydrophobe. Concernant le nombre de points de percée, une influence est remarquée uniquement dans le cas hydrophile (Figure 2.49). En effet quand le débit de production d'eau est plus important côté membrane, les amas liquides qui sont loin de l'interface CCL/GDL croissent rapidement et coalescent avec un grand nombre d'amas avant d'atteindre la percée, ce qui diminue le nombre de points de percée obtenu à la fin de la simulation. Quand les débits de production d'eau sont plus importants côté GDL, plusieurs amas liquides proches de l'interface CCL/GDL atteignent rapidement la percée avant que les autres amas croissent suffisamment pour coalescer avec eux, ce qui augmente le nombre de points de percée

obtenu. Ces résultats obtenus dans le cas hydrophile résultent de la forme compacte des amas. Cette forme les oblige à croître dans une région localement confinée autour du point de départ de l'amas (contrairement au cas hydrophobe). De ce fait, les amas qui se trouvent dans des régions où le débit de production d'eau est fort (respectivement faible), ne contiendront que des agglomérats qui produisent avec des débits forts (respectivement faible). Les amas sont localisés dans différents niveaux de l'épaisseur (en raison de la forme compacte, il ne s'étale pas dans l'épaisseur contrairement au cas des digitations capillaires en réseau hydrophobe) et croissent donc avec des vitesses complètement différentes.

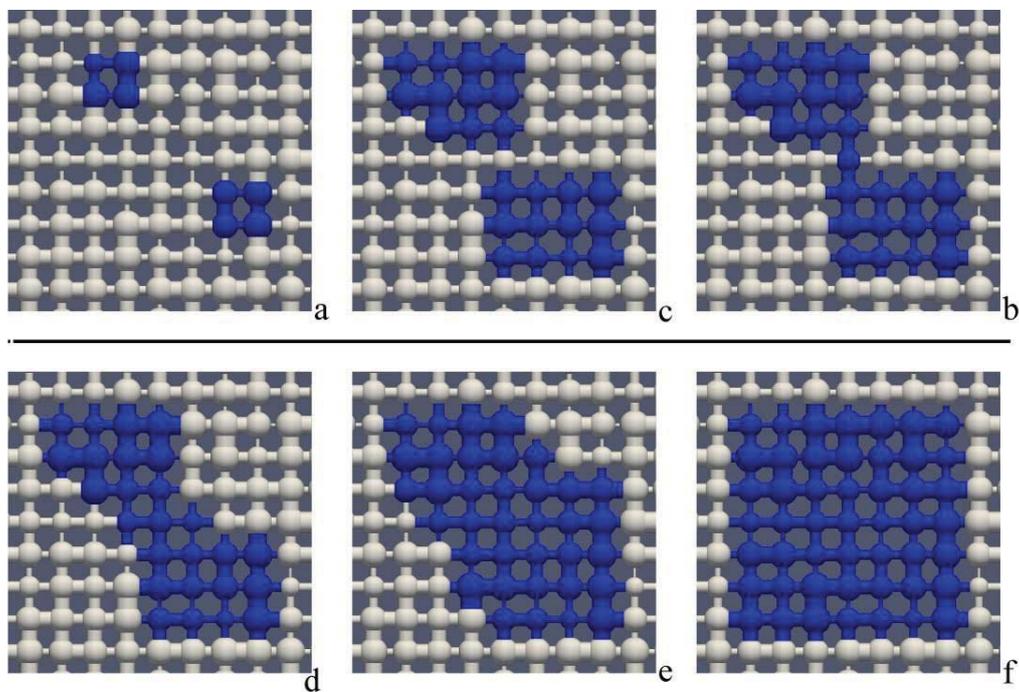


Figure 2.47 Coalescence de deux amas liquides (pores et liens en bleu) dans un milieu hydrophile 2D. Les images (a) à (f) représentent des étapes successives dans le temps obtenues pendant la simulation avec l'algorithme cinétique.

Le processus d'invasion dans le cas de débit variable est alors très différent dans ces conditions de celui où le débit de production par agglomérats actifs est partout le même. Si la variation du débit de production d'eau a donc un effet sur le nombre de points de percée, elle n'en a pas en revanche sur la valeur finale de la saturation liquide dans le

réseau. En effet à cause du processus d'invasion coopératif dans un milieu hydrophile, quand deux amas de tailles différentes coalescent l'amas formé va avoir tendance à régulariser sa forme et donc à prendre une forme compacte plus uniforme (cubique en 3D et carrée en 2D) comme celle des deux amas avant qu'ils ne se rejoignent. Ceci est illustré sur la Figure 2.47. De ce fait, la moindre saturation dans les régions moins envahies où les amas croissent plus lentement est compensée par la plus grande saturation atteinte dans des régions plus envahies (par rapport au cas du débit uniforme spatialement) où autres amas croissent plus rapidement. Ceci explique l'invariance de la saturation liquide totale à la fin du déplacement vis-à-vis de la répartition des débits d'eau liquide sur l'épaisseur.

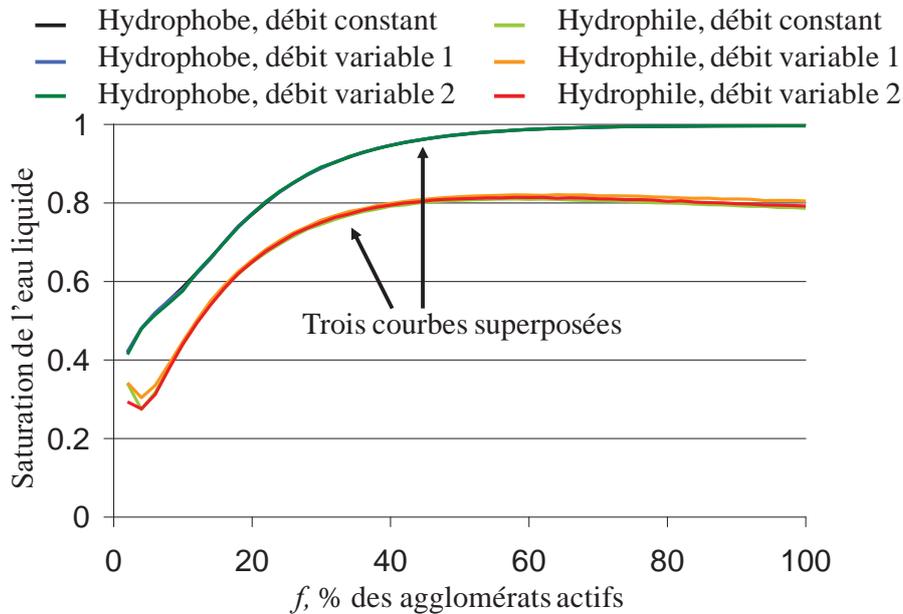


Figure 2.48 Effet de la distribution du débit de production d'eau sur la saturation liquide. « Débit variable 1 » correspond au cas où le débit maximal est du côté de la membrane, et « Débit variable 2 » correspond au cas où le débit maximal est du côté de la GDL.

L'invariance des résultats vis-à-vis de la distribution des débits dans le cas hydrophobe (surtout pour f grand) peut s'expliquer aussi par la forme ramifiée des amas liquides dans ce type de milieu. En effet la probabilité de coalescence entre différents amas est maximale dans le cas hydrophobe (un seul point de percée est obtenu). Il n'est alors évidemment pas possible d'avoir moins de points de percée quand on change la

répartition des débits comme c'est le cas en réseau hydrophile avec des débits plus élevés côté membrane.

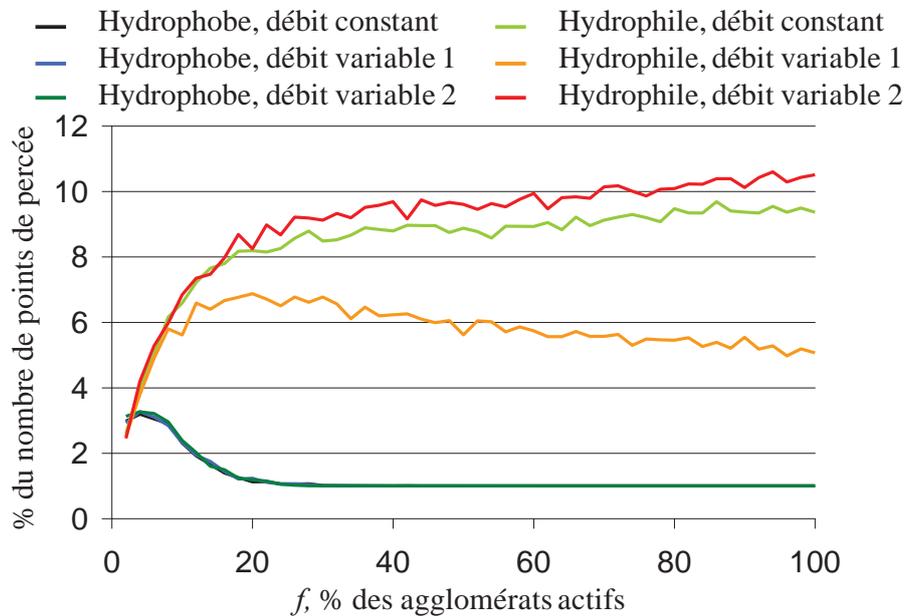


Figure 2.49 Effet de la distribution du débit de production d'eau sur le pourcentage de points de percée. « Débit variable 1 » correspond au cas où le débit maximal est du côté de la membrane, et « Débit variable 2 » correspond au cas où le débit maximal est du côté de la GDL.

Quand les débits de production d'eau sont plus forts côté GDL, les amas qui sont proches de cette interface grossissent plus vite que ceux qui sont proches de la membrane. Mais comme la probabilité de coalescence est très forte dans le cas hydrophobe, les amas proche de l'interface CCL/GDL coalescent et forme un seul amas qui va atteindre la percée. Quand les autres amas, qui croissent plus lentement, s'approchent de l'interface CCL/GDL ils ne vont pas avoir d'autre choix que de rejoindre l'amas qui a déjà percé. Ainsi le nombre de points de percée reste invariant et égal à 1.

Par ailleurs, quand le nombre d'agglomérats actifs est faible, les amas liquides sont bien espacés. Ils peuvent donc envahir une bonne partie du réseau, dans toutes les directions, avant de coalescer. Par conséquent chaque amas va contenir des agglomérats actifs répartis un peu partout dans le réseau, et donc, en moyenne, les amas vont avoir presque le même débit d'eau qui les alimente (le débit de croissance d'un amas liquide est égal à la somme des débits des agglomérats actifs qui sont compris dans l'amas). Il en résulte

que la situation est finalement similaire à celle où le débit de production d'eau est constant partout dans le réseau. En conclusion, pour toutes les valeurs de f , les résultats obtenus avec des réseaux hydrophobes (N_{BT} et la saturation liquide) sont indépendants de la répartition des débits selon l'épaisseur.

4. Conclusion

Le transport de la phase liquide est modélisé dans la limite quasi-statique (invasion contrôlée par les effets capillaires) en s'appuyant sur une représentation de la CCL de type réseau de pores (en se limitant au système des pores secondaires). Le principe de base des algorithmes d'invasion est de rechercher le chemin de moindre barrière capillaire issu de chaque agglomérat actif (chemin déterminé à partir du concept de pression capillaire seuil associée à chaque élément, pore ou lien, du réseau). Deux algorithmes ont été développés, nommés respectivement séquentiel et cinétique. L'algorithme séquentiel a l'avantage de la simplicité mais il ne conduit pas aux mêmes résultats que l'algorithme cinétique (contrairement à certaines situations d'injection latérale étudiées dans des travaux précédents portant sur les GDLs [8]). Ceci nous conduit donc à privilégier l'algorithme cinétique, a priori nettement plus adapté à la modélisation du phénomène d'invasion de la CCL.

Une étude statistique a été réalisée afin de mieux comprendre l'effet de différents paramètres du modèle. Ainsi la fraction de pores hydrophiles a une influence très importante sur le processus d'invasion alors que d'autres paramètres comme la nature de distribution des tailles de pores et la taille du réseau n'ont presque aucun effet sur les résultats (dans la limite des plages de variation étudiées). Le modèle cinétique présenté et étudié dans ce chapitre constitue un élément important du modèle complet présenté dans le chapitre qui suit. Il est à noter que le couplage avec la diffusion du gaz et les autres phénomènes de transport (transport des charges) ainsi qu'avec les réactions électrochimiques peut rendre le modèle complet plus sensible à certains paramètres que pour la situation à production d'eau imposée considérée dans ce chapitre. Ceci sera étudié dans le Chapitre IV.

Références

- [1] M. Rebai, M. Prat, Scale effect and two-phase flow in a thin hydrophobic porous layer. Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 192 (2009) 534-543.
- [2] P. P. Mukherjee, Q. Kang, C.-Y. Wang, Review: Pore-scale modeling of two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells: progress and perspective, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 346–369.
- [3] O. Chapuis, M. Prat, *Phys. Rev. E*, 75 (2007) 046311.
- [4] S. Pulloor Kuttanikkad, M. Prat and J. Pauchet, *J. Power Sources* 196 (2011) 1145.
- [5] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, N. Mayer, *J. of Power Sources*, 178 (2008) 258.
- [6] M. J. Blunt, *Soc. Petrol. Eng. J.*, 2 (1997) 449.
- [7] M. J. Blunt, *J. Pet. Sci. Eng.*, 20 (1998) 117.
- [8] L. Ceballos, Caractérisation des propriétés fluidiques des couches de diffusion des piles à combustible PEMFC par une approche numérique de type réseaux de pores et par une analyse d'images issues de la tomographie X, thèse INPT (2011).
- [9] L. Ceballos, M. Prat, Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 825-828.
- [10] L. Ceballos, M. Prat, P. Duru, Slow invasion of a nonwetting fluid from multiple inlet sources in a thin porous layer. Accepted for publication in *Phys. Rev. E*.
- [11] M. Matsumoto, T. Nishimura, *ACM Trans. on Modeling and Computer Simulation*, 8 (1998) 3-30.

Chapitre III : Modèle complet de la CCL

Dans ce chapitre, un modèle « complet » de type réseau de pores des transferts dans la CCL est présenté. Ce modèle prend en compte les phénomènes d'invasion des pores secondaires par l'eau liquide (produite dans les agglomérats actifs) modélisé par l'algorithme présenté dans le chapitre précédent ainsi que l'ensemble des autres phénomènes (réactions électrochimiques, transport des charges, transport des gaz, changement de phase liquide-vapeur, transfert de chaleur).

Sommaire

Nomenclatures	135
Abréviations	138
III. Modèle complet	139
2. Réaction électrochimique.....	140
3. Transport des charges	143
3.1. Représentation de la matrice solide	143
3.2. Les équations de transport des charges.....	145
4. Transport des gaz.....	149
4.1. Modèles de diffusion	150
4.2. Conductances.....	154
4.3. Validation et comparaison des modèles.....	162
4.4. Diffusion à travers le film de Nafion®	167
5. Evaporation	170
5.1. A l'échelle des agglomérats	170
5.2. A l'échelle des amas liquides	171
6. Transport de chaleur	172
7. Simulation de l'isotherme d'adsorption de l'azote.....	173
8. Conclusions	184
Références.....	185

Nomenclatures

Lettres latines

a	Pas du réseau (m)
a_{H_2O}	Activité de l'eau
a_{O_2}	Activité de l'oxygène
c	Concentration molaire dans la phase gazeuse ($mol\ m^{-3}$)
c_{N,O_2}	Concentration de l'oxygène dissout dans le Nafion® ($mol\ m^{-3}$)
d	Diamètre (m)
D	Coefficient de diffusion ($m^2\ s^{-1}$)
D_K	Coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2\ s^{-1}$)
D_{N,O_2}	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Nafion® ($m^2\ s^{-1}$)
e_N	Epaisseur de Nafion® (m)
e_{N_2}	Epaisseur de l'azote adsorbé (Å)
E^0	Potentiel d'équilibre (1.23 V)
F	Constante de Faraday ($96485\ A\ s\ mol^{-1}$)
g_D	Conductance liée à la diffusion décrite par Modèle_Fick et Modèle_Kn ($mol\ s^{-1}$)
g'_D	Conductance liée à la diffusion décrite par Modèle_MC ($m^3\ s^{-1}$)
I_{CCL}	Densité de courant totale ($A\ m^{-2}$)
j	Densité de courant ($A\ m^{-2}$)
j^0	Densité de courant d'échange ($A\ m^{-2}$)
j_{orr}	Densité de courant produite à la surface d'un agglomérat ($A\ m^{-2}$)
J	Flux molaire dans la phase gazeuse ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)
M	Masse molaire ($kg\ mol^{-1}$)
ℓ	Longueur (m)
p	Pression gazeuse (Pa)
p^0	Pression de référence ($1.013 \times 10^5\ Pa$)

p_{cth}	Pression capillaire seuil (Pa)
p_g	Pression de la phase gazeuse (Pa)
p_l	Pression de la phase liquide (Pa)
p_{sat}	Pression de vapeur saturante (Pa)
p/p_0	Pression relative, varie entre 0 et 1
Q	Débit molaire ($mol\ s^{-1}$)
r	Rayon (m)
r_c	Rayon critique (nm)
R_g	Constante des gaz parfaits ($8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
s_l	Saturation en eau liquide dans un pore ou dans un lien
S_{eff}	Surface spécifique (m^{-1})
S_{agg}	Surface externe d'un agglomérat (m^2)
S_{CCL}	Surface Frontale de la CCL (m^2)
ΔS_{orr}	Entropie de la réaction électrochimique ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
t	Temps d'invasion (s)
e_{N_2}	Epaisseur de l'azote adsorbé (Å)
T	Température (K)
V	Volume de pore ou de lien (m^3)
V_m	Volume molaire de l'azote liquide ($m^3\ mol^{-1}$)
W	Flux thermique (W)
x	Fraction molaire

Lettres grecs

α	Coefficient de transfert de charge
α_{O_2}	Coefficient stœchiométrique de l'eau
α_{O_2}	Coefficient stœchiométrique de l'oxygène

Chapitre III : Modèle complet de la CCL

γ	Tension superficielle de l'eau ($N m^{-1}$)
γ_{N_2}	Tension superficielle de l'azote ($N m^{-1}$)
ε	Porosité
η	Surtension (V)
θ	Angle de contact
λ	Libre parcours moyen (m)
λ_T	Conductivité thermique ($W m^{-1} K^{-1}$)
μ	Viscosité dynamique de la phase gazeuse ($Pa s$)
ρ_{H_2O}	Masse volumique de l'eau liquide ($kg m^{-3}$)
σ	Conductivité électrique ($S m^{-1}$)
$\bar{\sigma}$	Conductance électrique (S)
σ_{acc}	Coefficient d'accommodation
ϕ	Section de passage, surface (m^2)
ψ_{e^-}	Potentiel électronique (V)
ψ_{H^+}	Potentiel protonique (V)

Indices

<i>agg</i>	Agglomérat
<i>b</i>	Diffusion binaire
<i>con</i>	Connexion solide
<i>ev</i>	Débit d'évaporation
<i>e-</i>	Transport des électrons
<i>H+</i>	Transport des protons
<i>H2O</i>	Vapeur d'eau
<i>i, j, k,</i>	La référence de ces indices est expliquée dans le texte
<i>l</i>	Lien
<i>N2</i>	Azote
<i>O2</i>	Oxygène

orr Liée à la réaction électrochimique

p pore

T Transport de chaleur

Abréviations

AME Assemblage Membrane Electrode

CCL Cathode Catalyst Layer

GDL Gas Diffusion Layer

MPL Micro-Porous Layer

PEM Proton Exchange Membrane

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell

ORR Oxygen Reduction Reaction

III. Modèle complet

1. La démarche suivie

Le modèle présenté dans le Chapitre II, permet de calculer le transport par capillarité dans une structure poreuse de l'eau liquide produite par les agglomérats. Afin que le modèle soit plus proche de la réalité de la CCL, il faut lui intégrer les autres phénomènes de transport qui ont lieu dans la CCL (cf. Figure 3.1) :

- Transport de la phase gazeuse dans les pores secondaires de la CCL, notamment le mélange $O_2 + H_2O + N_2$;
- Le transport des électrons dans le carbone (représenté par les agglomérats) qui forme la matrice solide de la CCL ;
- Le transport des protons dans le Nafion® qui entoure les agglomérats ;
- Le transport de chaleur dans la matrice solide de la CCL.

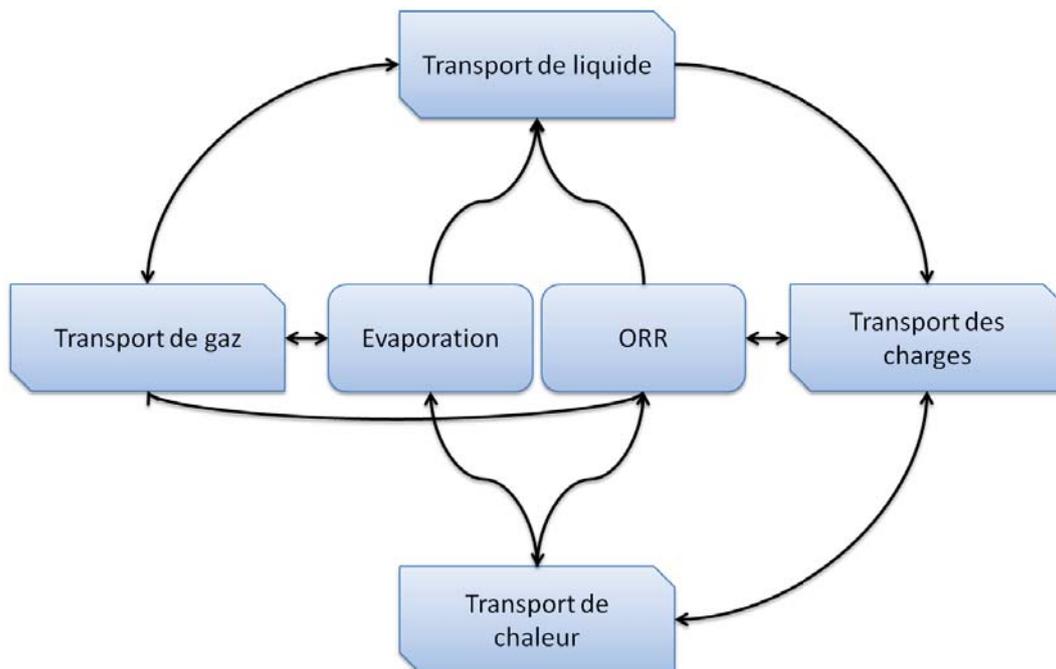


Figure 3.1 Récapitulatif des principaux phénomènes modélisés et du couplage entre eux.

Ces différents phénomènes de transport sont couplés entre eux et avec le transport de la phase liquide par deux termes sources (cf. Figure 3.1) :

- La réaction électrochimique de réduction de l'oxygène. Cette réaction représente une source pour l'eau liquide et pour la chaleur (réaction exothermique) et un puits pour l'oxygène (en phase gazeuse). La réaction électrochimique dépend aussi du transport des charges (électrons et protons) et de la température.
- L'évaporation de l'eau liquide. Ce changement de phase dépend principalement de la température et des quantités d'eau sous forme vapeur et liquide.

2. Réaction électrochimique

La réaction électrochimique à la cathode est la réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction ; ORR) :



En réalité la réaction est plus complexe, elle implique plusieurs étapes élémentaires, qui sont parfois en compétition [1]. La relation de Butler-Volmer, développée par John Alfred Valentine Butler et Max Volmer [2], permet d'exprimer d'une façon simple la cinétique de la réaction électrochimique. Elle permet de faire le lien entre le courant produit, le potentiel et l'activité des espèces chimiques participant à la réaction. Cette équation peut se présenter sous plusieurs formes selon les hypothèses simplificatrices considérées (voir [3]). Dans ce travail la forme suivante, très classique dans les modèles de PEMFC, est utilisée :

$$j_{orr} = j^0 (a_{O_2})^{\alpha_{O_2}} (a_{H_2O})^{\alpha_{H_2O}} \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (10)$$

Cette équation relie la densité de courant locale j_{orr} produite au niveau de chaque agglomérat, à la surtension η , à la température T , et aux activités de l'oxygène et de

l'eau. La grandeur j_{orr} est exprimée en ampère par unité de surface de l'agglomérat. Nous rappelons que dans ce travail nous supposons que la réaction électrochimique a lieu à la surface de l'agglomérat uniquement.

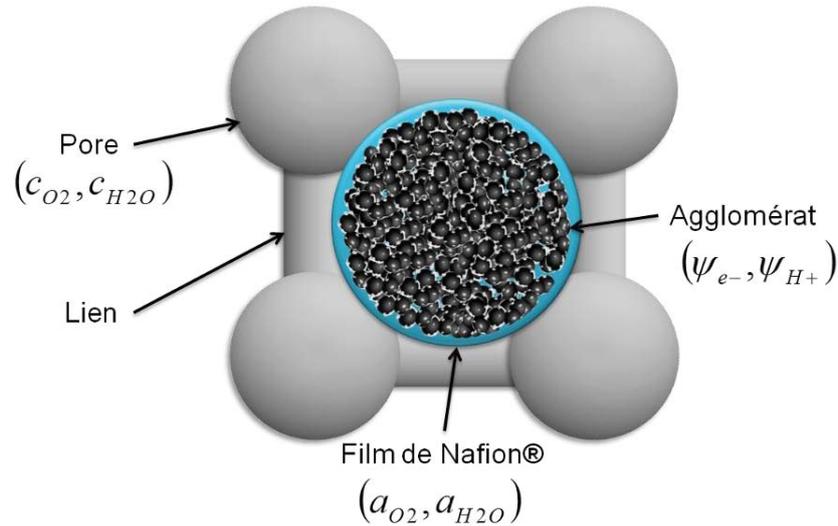


Figure 3.2 Schéma d'un agglomérat avec un film de Nafion® et des pores adjacents. Les principales grandeurs définies dans chaque élément sont indiquées.

Comme l'indique l'équation (9), deux types de charges participent à la réaction électrochimique : les protons et les électrons. Des potentiels sont associés à chacune de ces charges. Ces potentiels sont notés ψ_{e^-} (potentiel électronique) et ψ_{H^+} (potentiel protonique ou ionique). Ils sont définis à chaque agglomérat cf. Figure 3.1). La surtension est définie comme étant la différence entre ces potentiels et le potentiel à l'équilibre E^0 :

$$\eta = \psi_{e^-} - \psi_{H^+} - E^0 \quad (11)$$

Le paramètre j^0 est la densité de courant d'échange, c'est un paramètre empirique qui caractérise la cinétique de la réaction électrochimique.

Les activités a_{O_2} et a_{H_2O} sont égales aux activités moyennes respectivement de l'oxygène et de l'eau dans les pores adjacents à l'agglomérat (les liens ne sont pas considérés dans le calcul de la concentration des espèces gazeuses, cf. Figure 3.1).

La surface effective

Le diamètre des agglomérats est supposé être égal au pas du réseau. Cependant une telle hypothèse conduit à une surface effective (appelée aussi surface spécifique) de la CCL largement supérieure à celle d'une structure réelle. En effet dans l'hypothèse où la CCL est représentée par l'assemblage cubique d'agglomérats sphériques de même diamètre, la surface développée par unité de volume du milieu poreux résultant dépend uniquement du diamètre des sphères, plus précisément elle est égale à π/d . Pour $d = 150nm$ nous obtenons $\pi/d = 2.9 \cdot 10^7 m^{-1}$. La surface effective de la CCL est de l'ordre de $10^5 m^{-1}$ [4][5], ce qui est de deux ordres de grandeur plus faible que la surface estimée par la structure idéale. Pour remédier à cela, la surface externe des agglomérats S_{agg} est corrigée par le facteur $\frac{S_{eff}}{\pi/d}$, où S_{eff} représente la surface effective réelle mesurée.

La surface active des agglomérats est très importante, car c'est elle qui est utilisée pour remonter à une densité de courant totale produite par toute la CCL. Cette densité de courant totale notée $I_{CCL} (A m^{-2})$ correspond à la somme des densités de courant produites par tous les agglomérats de la CCL (cf. Eq. (12)). Classiquement, elle est exprimée par unité de surface de la CCL.

$$I_{CCL} = \frac{\sum_k (j_{orr,k} S_{agg,k})}{S_{CCL}} \quad (12)$$

où S_{CCL} représente la surface frontale (section perpendiculaire à la direction de l'épaisseur) de la CCL. Pour des raisons de simplification, tous les agglomérats sont supposés avoir la même surface. Dans une CCL, la morphologie exacte des agglomérats n'est pas très bien connue. Néanmoins, le modèle peut être mis à jour facilement pour inclure une description plus détaillée des tailles des agglomérats et de leurs surfaces effectives.

3. Transport des charges

3.1. Représentation de la matrice solide

Le transport des électrons et des protons dans la couche active est assuré par la matrice solide qui est composée d'agglomérats et d'agrégats (regroupement d'agglomérats), de grains de carbones platinés (transport des électrons) et du Nafion® (transport des protons). Dans ce travail, cette matrice solide est représentée par un réseau d'agglomérats sphériques connectés par des liens (solides) cylindriques les reliant deux à deux. Dans un réseau 2D les agglomérats ne sont pas liés géométriquement, en effet il y a toujours un lien du réseau des pores secondaires qui se trouvent entre deux agglomérats adjacents (le réseau des pores secondaires est percolant alors que le réseau des agglomérats ne l'est pas). Dans ce cas la connexion est fictive.

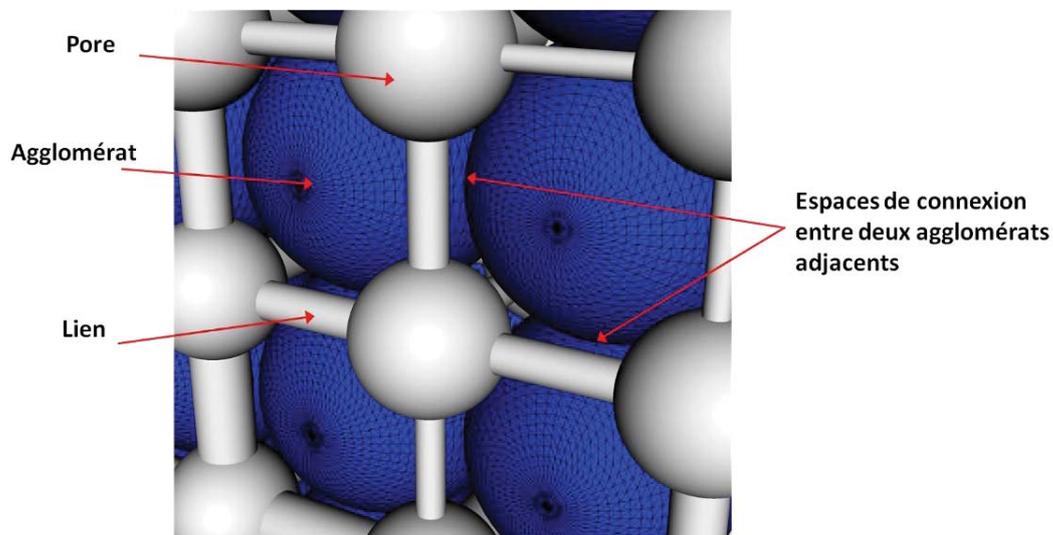


Figure 3.3 Illustration de l'espace de connexion entre deux agglomérats adjacents dans un réseau 3D. Le réseau en gris est le réseau des pores secondaires. Les sites du réseau « solide » correspondent aux agglomérats (en bleu sur cette image).

En 3D, les deux réseaux sont percolants et deux agglomérats adjacents peuvent toujours être connectés à travers l'espace vide situé entre les quatre pores et les quatre liens du réseau des pores secondaires (cf. Figure 3.3). Dans ce dernier cas, chaque connexion (lien

solide) du réseau représentant la matrice solide est entourée de quatre pores et de quatre liens. Dans un réseau 2D, seulement deux pores et un lien sont considérés comme adjacents à la connexion.

Un rayon est attribué à chaque connexion entre agglomérats. Ce rayon correspond au rayon du cercle qui a la même surface que la section de passage située entre deux agglomérats adjacents (voir Figure 3.4). Cette section est déterminée par les diamètres des pores qui sont situés autour de la connexion (4 en 3D et 2 en 2D). L'équation suivante donne l'expression de ce rayon :

$$r_{con} = \left(\frac{a^2}{\pi} - \sum_p \frac{d_p^2}{16} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Ce calcul du rayon des connexions entre agglomérats en fonction des diamètres des pores adjacents permet de tenir compte du fait que la section de passage entre agglomérats varie spatialement en fonction de la « porosité » locale. Ainsi, dans les régions où les pores sont plus larges, il y a moins de matières conductrices des charges. Ceci se traduit par un rayon de connexion plus faible.

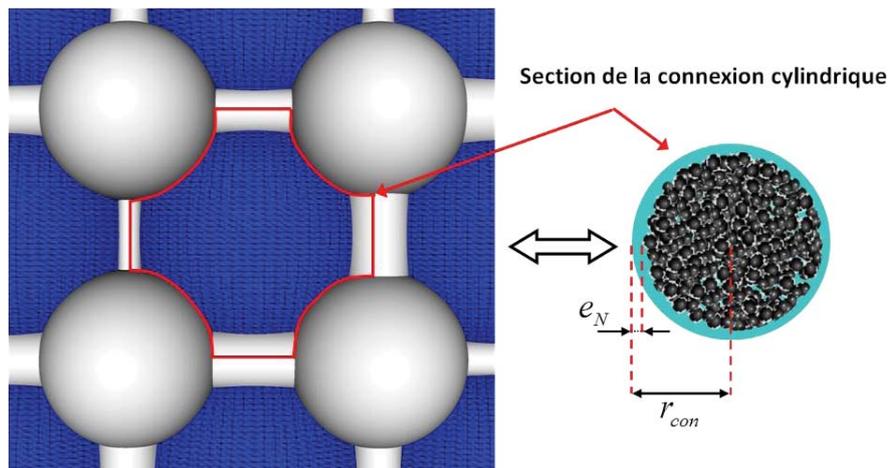


Figure 3.4 Illustration du calcul de la section des connexions entre les agglomérats et de l'épaisseur du film du Nafion®. La direction de la connexion est perpendiculaire au plan de l'image de gauche.

Dans ce travail, les agglomérats sont supposés être sphériques et entourés d'un film de Nafion® d'épaisseur e_N . Les connexions sont aussi supposées être entourées par un film de Nafion® de la même épaisseur e_N . Ce film assure la conduction protonique alors que le cœur de la connexion (représentant le carbone) assure la conduction électronique. Ce paramètre est supposé constant dans tout le réseau représentant la structure de la couche active.

En se basant sur la représentation des connexions illustrée sur la Figure 3.4, deux grandeurs caractéristiques du transport des charges sont finalement évaluées : les sections de passage relatives au transport des protons et celles relatives au transport des électrons. Ces sections sont estimées selon les formules suivantes :

$$\begin{cases} \phi_{e^-} = \pi(r_{con} - e_N)^2 \\ \phi_{H^+} = \pi(r_{con}^2 - (r_{con} - e_N)^2) \end{cases} \quad (14)$$

3.2. Les équations de transport des charges

Les potentiels électroniques ψ_{e^-} et protoniques ψ_{H^+} sont définis à chaque agglomérat (qui représentent les nœuds du réseau « solide »). Les courants électroniques et protoniques sont liés à ces potentiels par la loi d'Ohm :

$$\begin{cases} j_{e^-} = -\sigma_{e^-} \nabla \psi_{e^-} \\ j_{H^+} = -\sigma_{H^+} \nabla \psi_{H^+} \end{cases} \quad (15)$$

Les conductivités

La conductivité électronique σ_{e^-} est supposée constante ; elle dépend principalement de la nature du support carboné. Quant à la conductivité protonique σ_{H^+} , elle dépend du taux d'humidité autour du film du Nafion®. Plusieurs études ont été menées pour

déterminer la conductivité de la membrane de Nafion® en fonction de plusieurs paramètres, notamment l'épaisseur de la membrane, la température et l'humidité relative.

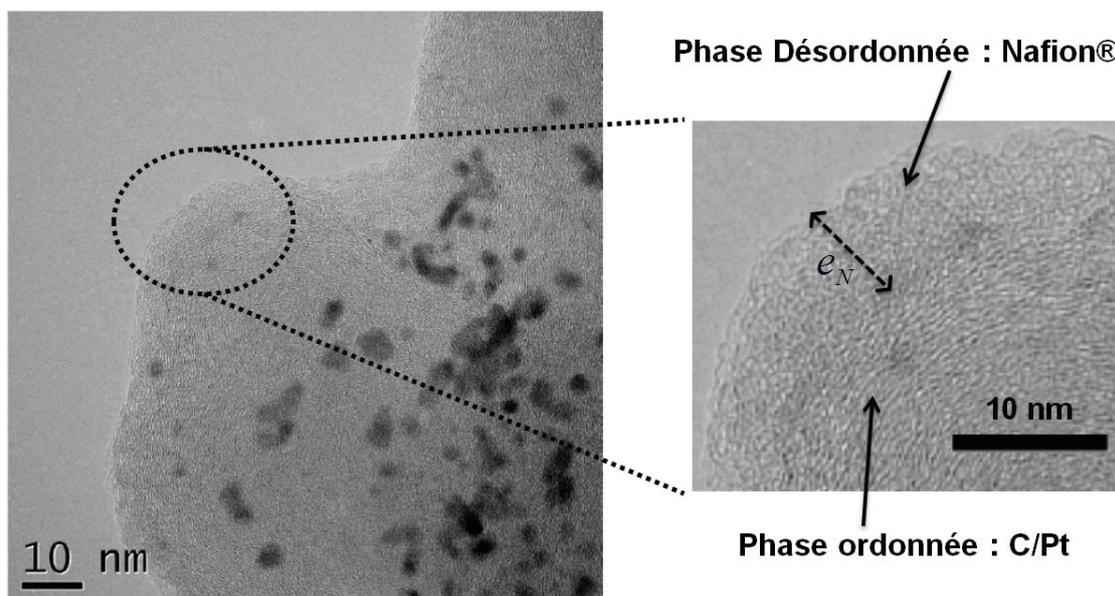


Figure 3.5 Image HRTEM montrant la couche de Nafion® (phase désordonnée) d'environ 5 nm enrobant les grains de carbone supportant les nanoparticules de Pt [7].

Cependant l'épaisseur de la membrane est très supérieure comparée à l'épaisseur du film du Nafion® entourant les agglomérats. Généralement l'épaisseur des membranes varie entre $25\mu\text{m}$ et $180\mu\text{m}$, tandis que le film du Nafion® dans la couche active a une épaisseur estimée à quelques nanomètres. Sur la Figure 3.5, une image prise par le HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) permet d'estimer l'ordre de grandeur du film du Nafion® entourant les grains de carbone platinés. L'image montre une couche d'épaisseur entre 5 nm et 10 nm.

Ces films minces sont très difficiles à caractériser et nous trouvons peu d'études dans la littérature qui s'intéressent à leurs propriétés. Paul, Fraser et Karan [8] ont récemment étudié la dépendance de la conductivité protonique d'un film de 50nm en fonction de l'humidité et de la température. Bien que l'épaisseur du film étudié soit a priori nettement supérieure à celle du film du Nafion® présent dans la couche active, ces mesures sont les plus proches du cas de la couche active que nous avons trouvées dans la littérature. Les

conductivités protoniques mesurées dans [8] sont inférieures à celles de la membrane, et dépendent fortement de l'humidité relative. Afin de pouvoir intégrer ces grandeurs mesurées dans le modèle, un ajustement de la courbe expérimentale a été réalisé. La dépendance de la conductivité protonique en fonction de l'humidité relative et de la température est ainsi exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_{H^+} = 100 \times \exp\left((15.036 \times a_{H_2O} - 15.811) \frac{1000}{T} + (-30.726 \times a_{H_2O} + 30.481) \right) \quad (16)$$

où a_{H_2O} est l'activité de l'eau à la surface du film de Nafion® (qui est prise égale, dans notre cas, à l'humidité relative autour de la connexion). Elle est calculée par la formule suivante :

$$a_{H_2O} = \frac{\langle p_{H_2O} \rangle}{p_{sat}} \quad (17)$$

où $\langle p_{H_2O} \rangle$ représente la pression partielle de la vapeur d'eau moyennée sur les pores autour de la connexion.

Bilan des charges sur un agglomérat

Soit un agglomérat i donné, et soit k un autre agglomérat adjacent à l'agglomérat i . Le courant circulant entre les deux agglomérats est noté $j_{i,k}$. Les relations suivantes sont obtenues en faisant un bilan de charges sur l'agglomérat i (cf. Figure 3.6):

$$\begin{cases} \sum_k (\phi_{e-,i,k} j_{e-,i,k}) = -\phi_{agg,i} j_{orr,i} \\ \sum_k (\phi_{H^+,i,k} j_{H^+,i,k}) = \phi_{agg,i} j_{orr,i} \end{cases} \quad (18)$$

où $j_{orr,i}$ représente la densité de courant produite par l'agglomérat via la réaction électrochimique.

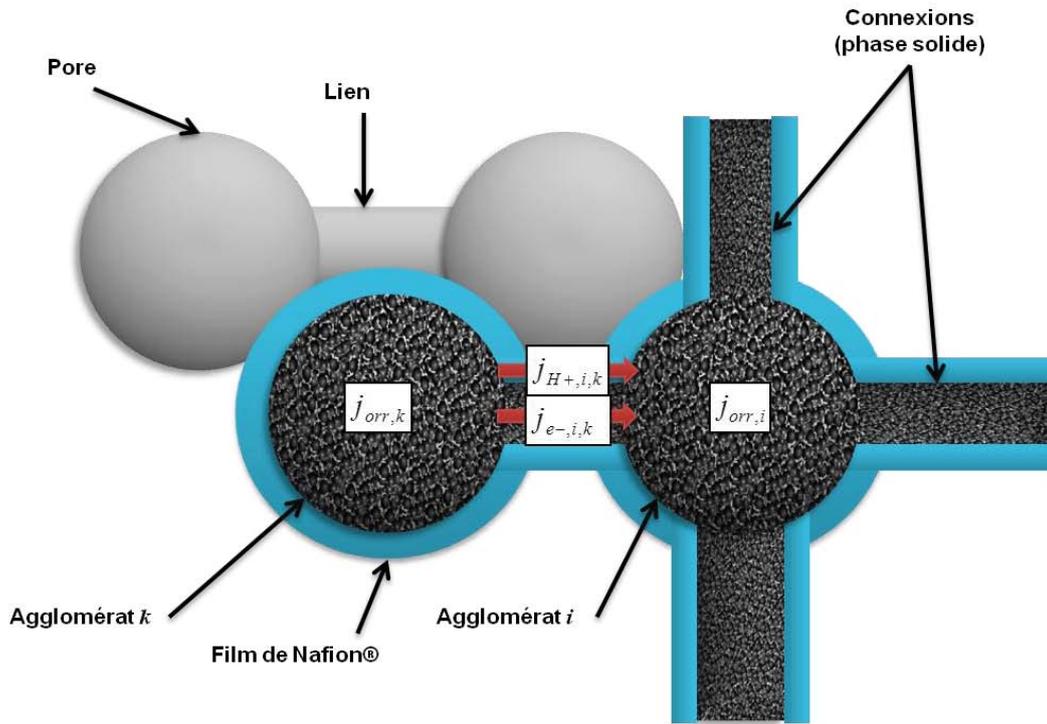


Figure 3.6 Schéma illustrant les flux qui sont comptabilisés dans le bilan des charges sur un agglomérat.

En remplaçant dans l'équation (18) les expressions des courants électroniques et protoniques données par l'équation (15), on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \sum_k \left(\frac{\sigma_{e-,i,k} \phi_{e-,i,k}}{a} (\psi_{e-,i} - \psi_{e-,k}) \right) = -\phi_{agg,i} j_{orr,i} \\ \sum_k \left(\frac{\sigma_{H+,i,k} \phi_{H+,i,k}}{a} (\psi_{H+,i} - \psi_{H+,k}) \right) = \phi_{agg,i} j_{orr,i} \end{cases} \quad (19)$$

Les conductances électroniques et protoniques sont alors définies par les formules suivantes :

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_{e-,i,k} = \frac{\sigma_{e-,i,k} \phi_{e-,i,k}}{a} \\ \bar{\sigma}_{H+,i,k} = \frac{\sigma_{H+,i,k} \phi_{H+,i,k}}{a} \end{cases} \quad (20)$$

Ces conductances caractérisent les connexions qui relient les agglomérats les uns aux autres. Le système suivant est alors obtenu en combinant les équations (19) et (20) :

$$\begin{cases} \sum_k (\bar{\sigma}_{e-,i,k} (\psi_{e-,i} - \psi_{e-,k})) = -\phi_{agg,i} j_{orr,i} \\ \sum_k (\bar{\sigma}_{H+,i,k} (\psi_{H+,i} - \psi_{H+,k})) = \phi_{agg,i} j_{orr,i} \end{cases} \quad (21)$$

La résolution de ce système permet de calculer les potentiels électroniques et protoniques à chaque agglomérat (nœud du réseau « solide ») et d'en déduire ainsi la densité de courant locale. Le terme j_{orr} dépend lui aussi des potentiels (via l'équation de Butler-Volmer, cf. Eq. (10)), ce qui rend le système non linéaire. La résolution de ce système est détaillée dans le chapitre IV.

4. Transport des gaz

Dans la couche active cathodique le mélange gazeux est constitué principalement d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau. Le transport de cette phase est assuré au premier ordre par les phénomènes de diffusion. Des résultats de simulations ont montré que les flux de diffusion sont entre 3 et 40 fois supérieurs aux flux de convection. Cependant nous allons utiliser un modèle qui prend en compte le transport diffusif et le transport convectif. Dans ce travail, trois modèles de diffusion ont été développés et comparés. Les concentrations des espèces chimiques sont définies dans chaque pore (réseau des pores secondaires). La concentration de chaque espèce est supposée uniforme dans tout le pore. Des conductances diffusives sont définies dans les liens afin de représenter le transport diffusif entre deux pores adjacents.

4.1. Modèles de diffusion

Relation de Fick

Le premier modèle (**Modèle_Fick**, pour faire référence à la loi de Fick) de diffusion est basé sur la loi de Fick :

$$J_{O_2} = -cD \frac{\partial x_{O_2}}{\partial z} \quad (22)$$

où le flux de diffusion est lié au gradient de concentration via le coefficient de diffusion binaire ($D = D_b$). Ce modèle est simple et classique pour décrire les transports diffusifs particulièrement dans le cas des mélanges binaires.

L'effet Knudsen

Le deuxième modèle (**Modèle_Kn**, pour faire référence à l'effet Knudsen) est aussi basé sur la loi de Fick, mais le coefficient de diffusion est calculé en utilisant la formule de Bosanquet [9] :

$$D = D_i = \left(\frac{1}{D_b} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)^{-1} \quad (23)$$

Cette formule permet de prendre en compte l'effet Knudsen (effet de raréfaction qui s'observe quand le libre parcours devient de l'ordre de la taille des pores) via l'introduction du coefficient de diffusion de Knudsen, qui est donné par la relation suivante :

$$D_{K,i} = \frac{d}{3} \left(\frac{8R_g T}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad [10] \quad (24)$$

Ce coefficient est propre à chaque espèce chimique i et il dépend du diamètre du pore d . Quand les pores sont plus petits l'effet Knudsen devient plus important.

Ces deux premiers modèles sont utilisés pour décrire la diffusion dans un mélange binaire uniquement, soit oxygène et azote, soit oxygène et vapeur d'eau. L'objectif principal de la considération de ces modèles est de pouvoir comparer les approches classiques à un modèle de diffusion plus complet, et ainsi estimer l'erreur qui peut être générée par certaines hypothèses simplificatrices.

Mélange multi-constituant

Le troisième modèle (**Modèle_MC**, pour faire référence au système multi-constituant) est le plus complet. Il est basé sur le travail de Young et Todd [10], où les équations de diffusion de Stefan-Maxwell pour un système multi-constituant sont présentées. Les équations obtenues permettent d'exprimer les gradients des fractions molaires x et le gradient de la pression gazeuse p en fonction des flux molaires J et d'autres paramètres :

$$c\nabla x_i = \sum_j \left(\frac{x_i J_j}{D_j} - \frac{x_j J_i}{D_i} \right) \quad (25)$$

$$\nabla p = - \frac{32\mu}{cd^2(1+Kn_p)} \frac{\sum_j (M_j^{1/2} J_j)}{\sum_j (x_j M_j^{1/2})} \quad (26)$$

Avec :

$$Kn_p = \frac{128}{3\pi} \frac{\left(\sum_j (x_j M_j) \right)^{1/2}}{\sum_j (x_j M_j^{1/2})} Kn \quad (27)$$

où $x_i = \frac{c_i}{c}$.

Ces équations ont l'avantage d'être valables pour toutes les valeurs du nombre de Knudsen $Kn = \lambda/d$, qui est le rapport entre le libre parcours moyen et le diamètre du pore. Ce paramètre permet d'identifier le régime d'écoulement gazeux. Si $Kn \ll 1$, l'écoulement s'effectue dans un régime continu, alors que lorsque $Kn \gg 1$ l'écoulement est de type moléculaire libre. Pour ces deux cas, il est possible de faire des simplifications dans les bilans de masse qui conduisent à des expressions simplifiées des flux molaires. Pour les valeurs intermédiaires du nombre de Knudsen ($0.1 < Kn < 10$), le régime d'écoulement est dit de transition. Dans ce domaine il est difficile de faire des simplifications directes sur le système d'équations [11].

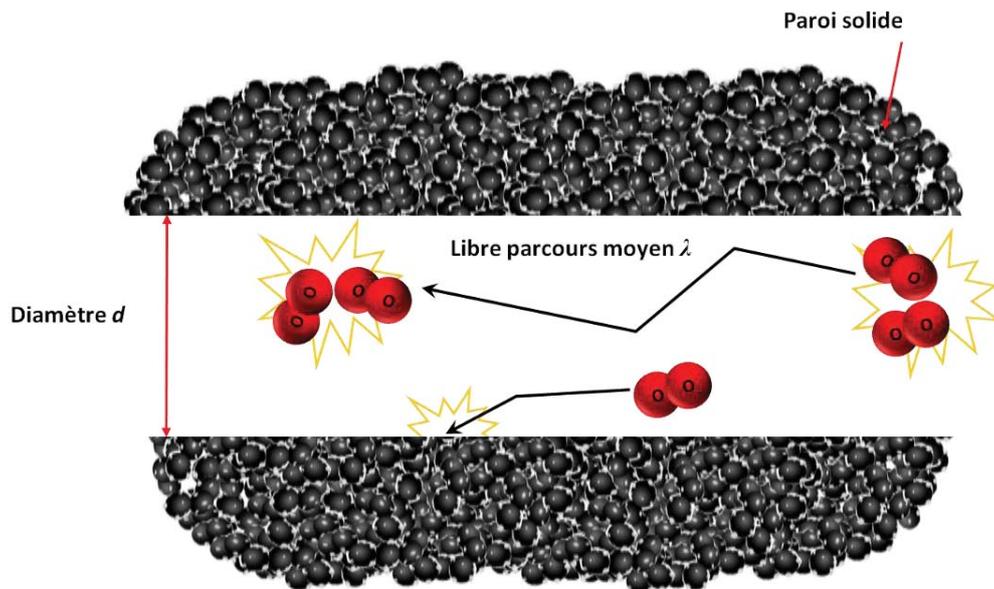


Figure 3.7 Illustration du libre parcours moyen dans un pore de diamètre d .

Le libre parcours moyen λ représente la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives (voir Figure 3.7). Ces collisions entraînent des modifications sur la trajectoire de la molécule et sur son énergie. Quand le diamètre des pores dans lesquels les molécules diffusent est proche de λ ($Kn \approx 1$), les collisions entre les molécules du gaz et la paroi deviennent aussi fréquentes que les collisions entre les molécules. Ce type de diffusion est appelé diffusion de Knudsen. Il devient de plus en

plus important au fur et à mesure que le diamètre des pores devient petit. Dans une couche active le nombre de Knudsen est compris entre 0.45 (pour $d \approx 150nm$) et 6.8 (pour $d \approx 10nm$). Ces valeurs de Kn correspondent bien au régime de transition, ce qui justifie l'intérêt d'utiliser des équations de transport indépendantes de la valeur de Kn (notamment les équations (25) et (26)). L'analyse détaillée de la structure de la CCL par Thiele et al. [18] conduit à la même conclusion en ce qui concerne le régime de l'écoulement de la phase gazeuse.

Les équations données par Young et Todd [10] permettent d'inclure l'effet du glissement sur la diffusion.

Dans le cas de la CCL, le mélange gazeux est composé d'oxygène, de la vapeur d'eau et de l'azote. Dans ce travail l'azote est supposé être une espèce stagnante ; ce qui se traduit par $J_{N_2} = 0 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Ceci est acceptable étant donné que l'azote n'est ni consommé ni produit dans la couche active. Cette hypothèse permet de simplifier considérablement l'expression analytique des flux molaires des différentes espèces. Étant donné que la méthode réseau de pores s'appuie sur des simplifications des équations de transport, l'obtention d'expressions analytiques pour les flux molaires est évidemment très utile pour développer le modèle de réseau de pores.

La variation de la pression totale du mélange gazeux entre deux pores adjacents est supposée être très faible, ce qui permet d'écrire localement l'égalité suivante $c\nabla x_i = \nabla c_i$. Les expressions des flux molaires de l'oxygène et de la vapeur d'eau sont obtenues en combinant ces dernières hypothèses avec les équations (25) et (26) :

$$\begin{cases} J_{O_2} = -(D_{O_2}^{(1)} + D_{O_2}^{(2)})\nabla c_{O_2} - D_{O_2}^{(2)}\nabla c_{H_2O} \\ J_{H_2O} = -(D_{H_2O}^{(1)} + D_{H_2O}^{(2)})\nabla c_{H_2O} - D_{H_2O}^{(2)}\nabla c_{O_2} \end{cases} \quad (28)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{O_2}^{(1)} = \frac{M_{H_2O}^{1/2} D_{O_2} D_{H_2O}}{x_{O_2} M_{O_2}^{1/2} D_{O_2} + (x_{H_2O} + x_{N_2}) M_{H_2O}^{1/2} D_{H_2O}} \\ D_{O_2}^{(2)} = \frac{x_{O_2} p d^2}{32\mu} (1 + Kn_p) \frac{x_{O_2} M_{O_2}^{1/2} D_{O_2} + x_{H_2O} M_{H_2O}^{1/2} D_{O_2} + x_{N_2} M_{N_2}^{1/2} D_{O_2}}{x_{O_2} M_{O_2}^{1/2} D_{O_2} + (x_{H_2O} + x_{N_2}) M_{H_2O}^{1/2} D_{H_2O}} \end{array} \right. \quad (29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{H_2O}^{(1)} = \frac{M_{O_2}^{1/2} D_{O_2} D_{H_2O}}{x_{H_2O} M_{H_2O}^{1/2} D_{H_2O} + (x_{O_2} + x_{N_2}) M_{O_2}^{1/2} D_{O_2}} \\ D_{H_2O}^{(2)} = \frac{x_{H_2O} p d^2}{32\mu} (1 + Kn_p) \frac{x_{O_2} M_{O_2}^{1/2} D_{H_2O} + x_{H_2O} M_{H_2O}^{1/2} D_{H_2O} + x_{N_2} M_{N_2}^{1/2} D_{H_2O}}{x_{H_2O} M_{H_2O}^{1/2} D_{H_2O} + (x_{O_2} + x_{N_2}) M_{O_2}^{1/2} D_{O_2}} \end{array} \right. \quad (30)$$

Ces relations sont également valables dans le cas du mélange binaire O₂/H₂O. Il suffit de remplacer x_{N₂} par zéro.

4.2. Conductances

Conductances entre deux pores

Soient deux pores adjacents *i* et *j*. Dans les **Modèle_Fick** et **Modèle_Kn**, le débit molaire de l'oxygène transporté entre ces deux pores $Q_{O_2,ij}$ (mol/s) peut s'exprimer en fonction des fractions molaires dans chaque pore par la relation suivante :

$$Q_{O_2,ij} = g_{D,O_2} (x_{O_2,i} - x_{O_2,j}) \quad (31)$$

Où g_{D,O_2} (mol/s) représente la conductance diffusive totale entre les deux pores. L'équation (31) est établie en discrétisant l'équation (22).

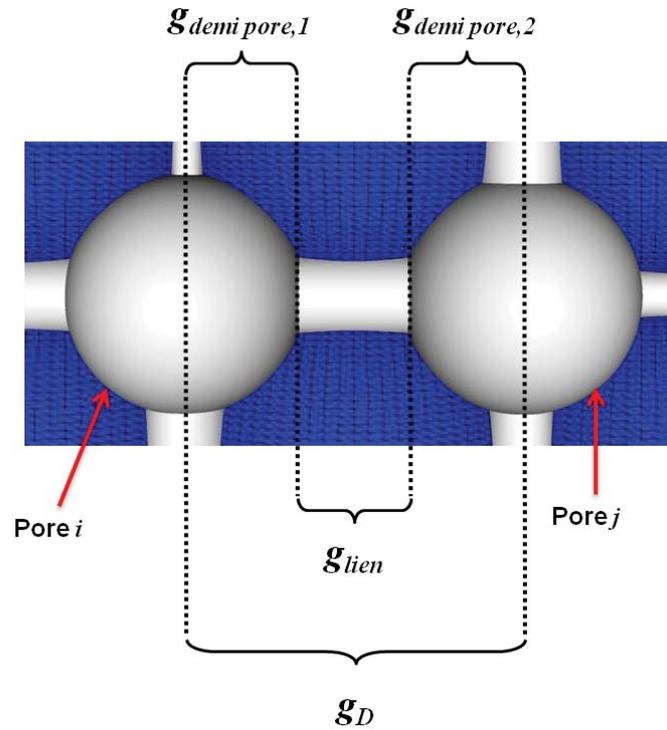


Figure 3.8 Illustration du calcul de la conductivité totale en fonction des conductivités dans le lien (cylindre gris) et les demi-pores (sphères grises).

La conductance totale est calculée en fonctions des conductances élémentaires définies dans les deux demi-pores et dans le lien les reliant (voire Figure 3.8) :

$$g_D = \left(\frac{1}{g_{D,demi\ pore,1}} + \frac{1}{g_{D,lien}} + \frac{1}{g_{D,demi\ pore,2}} \right)^{-1} \quad (32)$$

Chaque conductance élémentaire est calculée par la formule suivante :

$$g_{D,O_2} = c \frac{\phi}{\ell} D \quad (33)$$

Où :

- $D = D_b$ pour *Modèle_Fick* et $D = D_{O_2}$ pour *Modèle_Kn*.

- ϕ représente une section moyenne de passage du gaz à travers un demi-pore ou un lien.
- ℓ représente la distance sur laquelle le transport du gaz est effectué dans le demi-pore ou dans le lien.

Dans le **Modèle_MC**, les expressions des flux molaires sont différentes de celles des deux autres modèles (cf. Eq. (28)). Après une discrétisation de l'équation (28), nous obtenons les expressions suivantes :

$$\begin{cases} Q_{O_2,ij} = g'_{D1,O_2}(c_{O_2,i} - c_{O_2,j}) + g'_{D2,O_2}(c_{H_2O,i} - c_{H_2O,j}) \\ Q_{H_2O,ij} = g'_{D1,H_2O}(c_{H_2O,i} - c_{H_2O,j}) + g'_{D2,H_2O}(c_{O_2,i} - c_{O_2,j}) \end{cases} \quad (34)$$

Les conductances totales $g'_{D1}(m^3/s)$ et $g'_{D2}(m^3/s)$ dépendent des conductances élémentaires (cf. Eq. (32) et Figure 3.8) comme dans le cas des deux premiers modèles. Quant aux conductances élémentaires dans le cas du **Modèle_MC**, elles sont exprimées comme suit :

$$\begin{cases} g'_{D1,k} = \frac{\phi}{\ell}(D_k^{(1)} + D_k^{(2)}) \\ g'_{D2,k} = \frac{\phi}{\ell}D_k^{(2)} \end{cases} \quad (35)$$

où $k = O_2$ ou $k = H_2O$.

Les termes $D_{O_2}^{(1)}$ et $D_{H_2O}^{(1)}$ sont quasiment indépendants des valeurs respectives de x_{O_2} et de x_{H_2O} . Les variations maximales ont été calculées et elles sont de l'ordre de :

- 4,3% pour $D_{O_2}^1$ quand on passe de l'oxygène pur à l'air (22% d'O₂).
- 2,7% pour $D_{H_2O}^1$ quand on passe de 0% d'humidité relative à 100%.

D'autre part les termes $D_{O_2}^{(2)}$ et $D_{H_2O}^{(2)}$ dépendent respectivement de x_{O_2} et de x_{H_2O} d'une façon quasi-linéaire. Ils sont cependant considérés constants localement pour les raisons suivantes :

- Les valeurs de x_{O_2} et de x_{H_2O} ne varient pas beaucoup d'un pore à l'autre, sachant que la distance entre deux pores est de l'ordre de 100 nm .
- Le système de diffusion est résolu à chaque pas de temps de la simulation, et un pas de temps correspond au remplissage complet d'un seul élément du réseau (pore ou lien). Ce pas de temps devient rapidement très petit pendant la simulation (de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes). Par conséquent, entre deux pas consécutifs, la distribution des fractions molaires au sein de la phase gazeuse ne varie pas beaucoup, ce qui justifie l'hypothèse énoncée ci-dessus.

Les valeurs des fractions molaires x_{O_2} et x_{H_2O} utilisées pour calculer les conductances g'_{D1} et g'_{D2} d'un lien sont prises égales à la moyenne arithmétique des fractions molaires des pores adjacents à ce lien.

Effet de la présence de l'eau liquide

Les expressions des conductances données par les équations (33) et (35) correspondent au cas de réseau sec, c'est-à-dire sans présence d'eau liquide. Quand l'eau liquide est présente dans les pores et les liens du réseau, les sections de passage ϕ sont corrigées en les multipliant par la fonction $f_\phi(s_l)$ qui dépend de la saturation liquide s_l et de la mouillabilité dans le pore ou dans le lien. Les expressions des conductances élémentaires en présence d'eau liquide deviennent les suivantes :

Pour le **Modèle_Fick** et le **Modèle_Kn** :

$$g_{D,O_2} = c \frac{\phi}{\ell} D f_\phi(s_l) \quad (36)$$

Pour le *Modèle_MC* :

$$\begin{cases} g'_{D1,k} = \frac{\phi}{\ell} (D_k^{(1)} + D_k^{(2)}) f_\phi(s_l) \\ g'_{D2,k} = \frac{\phi}{\ell} D_k^{(2)} f_\phi(s_l) \end{cases} \quad (37)$$

Dans le cas hydrophile, l'eau liquide est supposée être répartie sous forme d'un film liquide couvrant uniformément la paroi interne du pore ou du lien (Figure 3.9 (b) et (d)). Alors que dans le cas hydrophobe l'eau liquide est supposée former une goutte sphérique (Figure 3.9 (a) et (c)). Afin de simplifier le calcul de $f_\phi(s_l)$ dans le cas d'un lien hydrophobe, l'eau liquide est supposée être répartie sous forme de gouttes sphériques de même diamètre d_{goutte} tel que $n_{gouttes} \times d_{goutte} = \ell_{lien}$ (Figure 3.9 (a)), où $n_{gouttes}$ représente le nombre des gouttes d'eau et ℓ_{lien} représente la longueur du lien. Dans le cas d'un pore sphérique hydrophobe l'eau liquide forme une seule goutte sphérique.

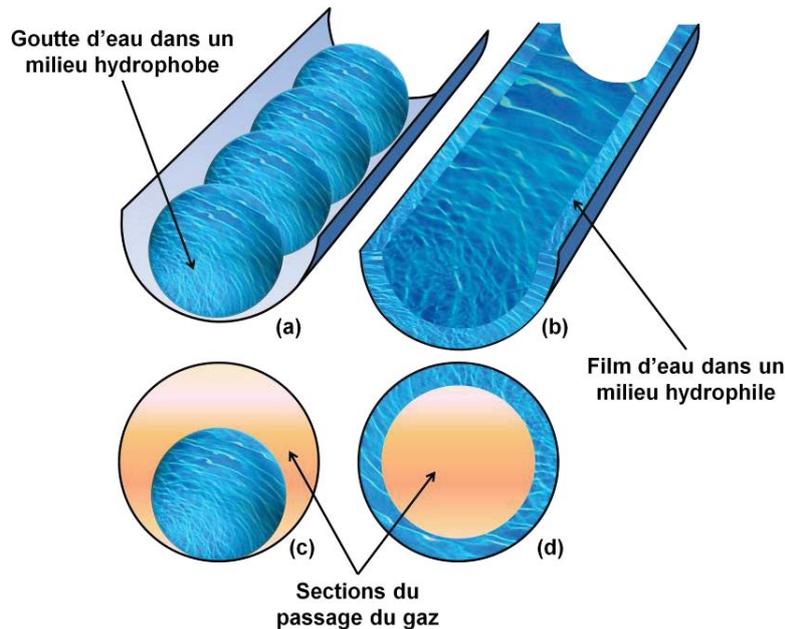


Figure 3.9 Illustration de l'hypothèse considérée sur la répartition de l'eau liquide dans un lien hydrophobe (a) et (c), et dans un lien hydrophile (b) et (d). (c) et (d) représente les sections de passage du gaz, elles sont aussi représentatives du cas du pore sphérique.

Avec les hypothèses illustrées sur la Figure 3.9, les expressions de $f_\phi(s_l)$ sont les suivantes, dans le cas d'un pore sphérique :

$$\begin{cases} f_\phi(s_l) = (1-s_l)^{2/3} & \theta < 90^\circ \\ f_\phi(s_l) = 1 - (s_l)^{2/3} & \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (38)$$

Et dans le cas d'un lien cylindrique :

$$\begin{cases} f_\phi(s_l) = (1-s_l) & \theta < 90^\circ \\ f_\phi(s_l) = \max(0; 1-3/2 s_l) & \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (39)$$

On peut remarquer que dans le cas d'un lien hydrophobe, la section de passage est nulle à partir de $s_l = 2/3$.

Afin d'établir les équations (38) et (39), il faut déterminer le rapport entre la section de passage à $s_l > 0$ et celle à $s_l = 0$. La démarche suivie est résumée dans les deux points suivants :

- Dans le cas hydrophile ($\theta < 90^\circ$), l'eau liquide est supposée être répartie sous forme d'un film d'une épaisseur r_{eau} . La section de passage du gaz à une saturation s_l donnée dépend de $r - r_{eau}$, où r représente le rayon du pore ou du lien à $s_l = 0$. L'expression de r_{eau} en fonction de s_l est obtenue en identifiant le volume de l'eau liquide au produit de s_l et du volume de pore ou de lien V : $V_{liquide} = s_l V_{pore/lien}$. Un simple développement mathématique est nécessaire pour obtenir les expressions de $f_\phi(s_l)$ dans le cas hydrophile.
- Dans le cas hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) l'eau liquide est supposée être répartie sous forme de gouttes sphériques de même rayon r_{eau} . Pour un pore donné, l'eau

liquide est supposée former une seule goutte de rayon r_{eau} . La fonction $f_{\phi}(s_l)$ est alors calculée de la même façon que dans le cas hydrophile. Dans le cas d'un lien hydrophobe, il faut déterminer deux paramètres afin d'estimer l'effet de l'eau liquide sur la section de passage. Ces paramètres sont le nombre de gouttes $n_{gouttes}$ et leur rayon r_{eau} . En supposant que les gouttes couvrent toute la longueur du lien ℓ nous obtenons la relation suivante : $n_{gouttes} = \ell/2r_{eau}$. La deuxième relation qui permet de déterminer r_{eau} (et par la suite $f_{\phi}(s_l)$) est l'expression du volume d'eau liquide : $V_{liquide} = n_{gouttes}(4/3)\pi r_{eau}^3 = s_l V_{lien}$ (comme dans le cas hydrophile). Une différence entre le cas du lien hydrophobe est les autres cas, c'est que les gouttes sphériques peuvent avoir un rayon égal à celui du lien, bloquant ainsi le passage de gaz sans que la valeur de la saturation soit égale à 1. D'où l'utilisation de la fonction $\max()$ afin d'éviter que $f_{\phi}(s_l)$ prenne des valeurs négatives.

Bilan de masse sur un pore

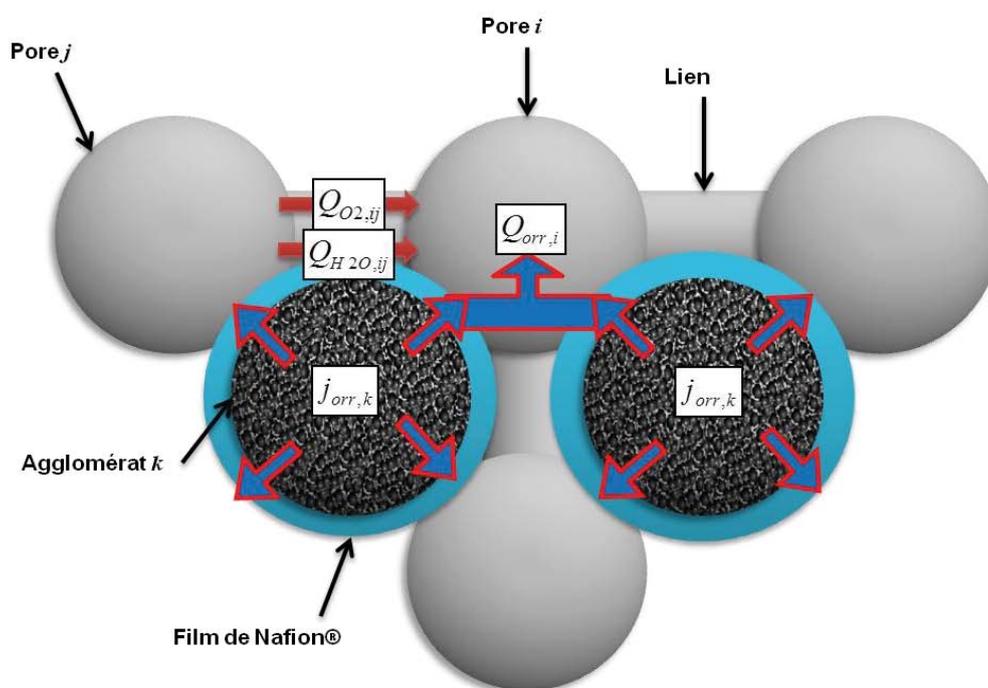


Figure 3.10 Schéma illustrant le calcul du bilan de masse sur un pore i .

Le bilan de masse écrit pour chaque pore « i » permet d'obtenir le système d'équations suivant (cf. Figure 3.10) :

$$\begin{cases} \sum_j Q_{O_2,ij} = -\frac{Q_{orr,i}}{2} \\ \sum_j Q_{H_2O,ij} = Q_{ev,i} \end{cases} \quad (40)$$

où $Q_{orr,i}$ (mol/s) est le débit molaire lié à la réaction électrochimique, il est exprimé en fonction des densités de courant locales $j_{orr,k}$ (A/m^2) des agglomérats « k », adjacents au pore i , comme suit :

$$Q_{orr,i} = \sum_k \left(-\frac{\chi_{i,k} \phi_{agg,k} j_{orr,k}}{2F} \right) \quad (41)$$

Le paramètre $\chi_{i,k}$ permet de répartir les débits de production et de consommation d'un agglomérat sur les pores adjacents. Il est exprimé en fonction des diamètres des pores « j » adjacents à l'agglomérat « k » :

$$\chi_{i,k} = \frac{d_i^2}{\sum_j (d_j^2)} \text{ avec } \sum_i (\chi_{i,k}) = 1 \quad (42)$$

En effet, le pore « i » qui a un plus grand diamètre reçoit un débit plus important de la part de l'agglomérat « k », et ceci relativement à la surface de l'agglomérat vue par le pore (qui dépend éventuellement du carré du diamètre du pore).

$Q_{ev,i}$ (mol/s) représente le débit molaire d'évaporation de l'eau liquide produite par les agglomérats adjacents. Le calcul de ce débit est détaillé dans la section 5 de ce chapitre. Le débit de production d'eau par les agglomérats adjacents au pore « i » est égale à $Q_{orr,i}$,

cette eau est supposée être produite sous forme liquide, donc elle n'apparaît pas dans le bilan de l'équation (40). S'il y a évaporation partielle ou complète de cette eau le débit correspondant sera inclus dans le terme $Q_{ev,i}$.

4.3. Validation et comparaison des modèles

Coefficient de diffusion effectif global

La validation du modèle de diffusion consiste à comparer le coefficient de diffusion effectif global de l'oxygène dans l'azote calculé par le modèle au coefficient de diffusion effectif global mesuré sur la même structure que celle modélisée. La démarche est la suivante :

- Identifier une structure dont la mesure du coefficient de diffusion ainsi que la distribution des tailles des pores sont connues ;
- Utiliser la distribution des tailles des pores afin de créer un réseau de pores « représentatif » de la structure poreuse testée ;
- Calculer le coefficient de diffusion avec le modèle et comparer ce résultat à la mesure.

Le système de diffusion est résolu en imposant un gradient de concentration de l'oxygène à travers l'épaisseur de la couche. Le coefficient effectif global de diffusion D_{CCL} est calculé à partir de la formule suivante (cf. Figure 3.11) :

$$Q_{CCL} = AD_{CCL} \left(\frac{\Delta x_{O_2}}{L} \right) \quad (43)$$

Où Q_{CCL} représente le débit molaire d'oxygène traversant la couche active simulée, A représente la section totale dans le plan de la couche, et L représente l'épaisseur de la couche.

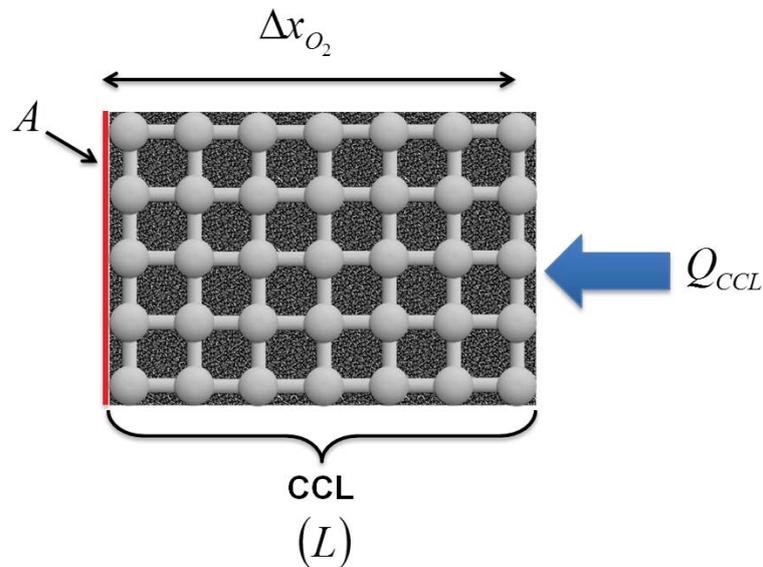


Figure 3.11 Schéma illustrant les grandeurs utilisées dans le calcul du coefficient de diffusion effective global. La surface A est perpendiculaire au plan du schéma.

Ce coefficient de diffusion est souvent confondu avec le coefficient de diffusion effectif D_{eff} classique en milieu poreux. Ce dernier coefficient est lié à l'existence d'un Volume Élémentaire représentative (VER), qui est à la base des théories de changement d'échelle. Le VER est un volume élémentaire de la structure poreuse qui doit être assez petit pour que les grandeurs calculées sur ce volume puissent garder un caractère local, tout en étant assez grand pour permettre de définir des grandeurs effectives équivalentes à celles d'un milieu homogène continu. Concernant la couche active, la définition d'un VER n'est pas évidente vu sa faible épaisseur (mesurée en taille moyenne de pores secondaires), si bien qu'il est plus simple de considérer la réponse globale de la couche.

Le coefficient D_{CCL} est donc un paramètre global (= à l'échelle de la couche) qui permet d'évaluer la capacité de la couche active à assurer la bonne diffusion du gaz. Plus il est grand, plus il est facile pour le gaz de traverser toute l'épaisseur de la couche. Si sa définition via l'Eq. (43) paraît cohérente avec le *Modèle_Fick* et le *Modèle_Kn*, cela est beaucoup moins évident dans le cas du *Modèle_MC*. Nous l'adopterons néanmoins, de façon à être cohérent avec les mesures expérimentales.

Validation du modèle de diffusion

Deux structures sont choisies pour cette démarche de validation. La première est une structure idéale constituée par un assemblage cubique de sphères solides de même diamètre. Cette structure, illustrée sur la Figure 3.12, est à la base des expériences de Bruggeman qui ont conduit à la corrélation de Bruggeman pour les milieux poreux [12], corrélation très utilisée dans la littérature sur les piles. Cette corrélation consiste à corriger le coefficient de diffusion en milieu libre D_{libre} en fonction de la porosité ε afin d'estimer le coefficient de diffusion effectif D_{eff} dans le milieu poreux selon la formule suivante :

$$D_{eff} = \varepsilon^{3/2} D_{libre} \quad (44)$$

Comme la structure est régulière (spatialement périodique) il est possible d'identifier le coefficient de diffusion global D_{CCL} au coefficient de diffusion effectif. Le coefficient de diffusion dans le milieu libre est égal au coefficient de diffusion binaire $D_{libre} = D_b$.

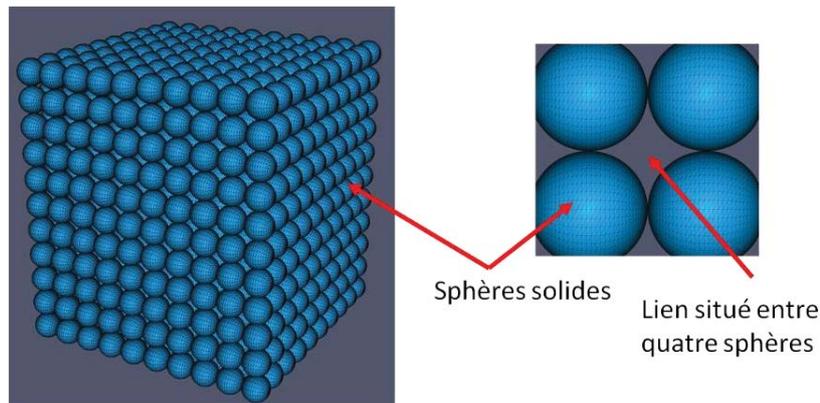


Figure 3.12 Illustration de la structure idéale qui est à la base de la corrélation de Bruggeman.

Dans cette structure illustrée dans la Figure 3.12, les pores correspondent à l'espace libre situé au centre d'un empilement cubique de 8 sphères. Les liens correspondent à l'espace situé entre quatre sphères adjacentes. Le pas du réseau a correspond aux diamètres des

sphères solides. Les diamètres des pores et des liens sont donnés par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}d_p &= (\sqrt{3} - 1)a \\d_l &= (\sqrt{4/\pi - 1})a\end{aligned}\tag{45}$$

La porosité de la structure idéale est indépendante du diamètre des sphères et égale à $(1 - \pi/6)$. D'après la corrélation de Bruggeman le coefficient de diffusion est $D_{\text{mesuré}} = (1 - \pi/6)^{3/2} D_b \approx 6.64 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Le modèle réseau de pores conduit à un coefficient de diffusion $D_{\text{calculée}} = 6.66 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ce qui est en très bon accord avec la corrélation de Bruggeman. Ce résultat a été obtenu en utilisant le **Modèle_Fick**, afin de valider la résolution du système régissant la diffusion sans la prise en compte de l'effet Knudsen.

La deuxième structure choisie correspond à une couche active réelle pour laquelle des mesures du coefficient de diffusion ont été réalisées par Shen *et al.* [13], en utilisant une cellule de diffusion de Loschmidt. Le coefficient de diffusion mesuré est $D_{\text{mesuré}} = (1.47 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La couche active sur laquelle les mesures ont été réalisées a été caractérisée par une porosimétrie mercure. La distribution des tailles de pores obtenue a été utilisée pour construire le réseau de pores. Le coefficient de diffusion calculé est $D_{\text{calculé}} = (1 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ce qui est du bon ordre de grandeur comparé à la mesure expérimentale (sachant que le coefficient de diffusion dans un milieu continu est de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Comparaison des trois modèles

L'évolution du coefficient de diffusion effective global de l'oxygène dans l'azote, en fonction de la porosité d'un réseau sec (sans présence d'eau liquide) est présentée dans la Figure 3.13. Les résultats obtenus par les trois modèles sont comparés à la corrélation de

Bruggeman. La distribution des tailles des liens utilisée lors de cette étude a été obtenue en utilisant la distribution de Weibull [14], où les diamètres sont générés en utilisant la formule suivante :

$$d = d_{\min} + (d_{\max} - d_{\min}) \left[-\delta \ln(\xi(1 - \exp(-1/\delta)) + \exp(-1/\delta)) \right]^{1/\omega} \quad (46)$$

où ξ est un nombre aléatoire généré entre [0,1], $\omega = 2$ et $\delta = 0.1$. La porosité est contrôlée en augmentant la différence entre les diamètres des pores et ceux des liens adjacents (voir la section 5 du Chapitre I). Les réseaux utilisés ont une taille de $30 \times 30 \times 30$. Avec cette taille là nous obtenons des fluctuations très faibles quand les tailles des liens sont redistribuées. Une étude statistique n'est pas nécessaire dans ce cas.

Cette comparaison a pour objectif de mettre l'accent sur l'importance de l'intégration de certains phénomènes dans la modélisation de la diffusion dans les pores de la CCL.

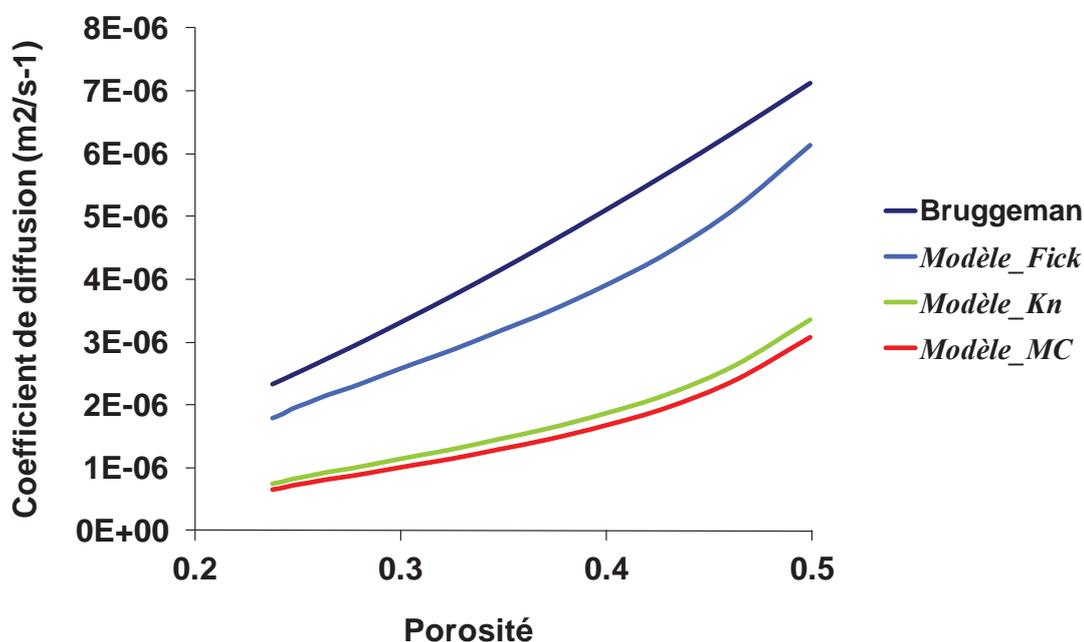


Figure 3.13 Coefficient de diffusion effective globale de l'oxygène dans l'azote, calculé avec les trois modèles de diffusion et avec la corrélation de Bruggeman.

Les principales observations concernant les résultats illustrés sur la Figure 3.13 sont résumées dans les points suivants :

- La corrélation de Bruggeman sous-estime l'effet de la structure poreuse de la CCL sur la diffusion de l'oxygène.
- L'effet de Knudsen (compris dans le *Modèle_Kn* et le *Modèle_MC*) est très important dans le cas de la CCL où les pores ont des diamètres entre 10 et 150nm. Les coefficients de diffusion calculés par le *Modèle_Fick* qui ne prend pas en compte l'effet Knudsen, sont entre 2 et 3 fois supérieurs à ceux calculés par le *Modèle_Kn* et le *Modèle_MC*.
- L'effet du glissement sur la diffusion qui est inclus dans le *Modèle_MC*, réduit de 10% la valeur du coefficient de diffusion calculé par le *Modèle_Kn*.
- Le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation de la porosité. Son augmentation devient plus rapide quand la porosité s'approche de 0.5.

Les résultats obtenus avec le *Modèle_MC* sont en accord avec ceux obtenus par Lange et al. [15] en utilisant un modèle de transport de gaz sur une structure poreuse similaire à celle utilisée dans cette comparaison.

Dans la suite le *Modèle_MC* sera utilisé pour modéliser la diffusion des gaz dans la CCL. En effet, ce modèle est plus adapté pour calculer le transport dans un mélange de trois espèces : oxygène + azote + vapeur d'eau, et il prend en compte le transport convectif.

4.4. Diffusion à travers le film de Nafion®

La réaction électrochimique est supposée se passer principalement à la surface des agglomérats sphériques, qui sont supposés être entourés d'un film de Nafion®. L'oxygène doit diffuser à travers ce film avant d'atteindre les sites réactionnels. L'équation suivante est résolue afin de déterminer la concentration de l'oxygène dissous au niveau de la surface de l'agglomérat (après diffusion à travers le film du Nafion®) :

$$-D_{N,O_2} \nabla c_{N,O_2} = -\frac{j_{orr}}{4F} \quad (47)$$

où $D_{O_2,N}$ est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Nafion®. Il est calculé en fonction de la température [16] :

$$D_{N,O_2} = 3.1 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-2768}{T}\right) [m^2 s^{-1}] \quad (48)$$

La concentration de l'oxygène dissout dans le Nafion® entourant un agglomérat est calculée en fonction de la concentration moyenne de l'oxygène dans les pores adjacents à cet agglomérat en utilisant la relation de Henry :

$$c_{N,O_2} = \frac{c_{O_2} R_g T}{H_{O_2}} \quad (49)$$

où H_{O_2} est la constante de Henry relative à l'oxygène :

$$H_{O_2} = 2.09 \times 10^5 \exp\left(\frac{-500}{T}\right) [Pa m^3 mol^{-1}] \quad (50)$$

En discrétisant l'équation (47) suivant l'épaisseur du film de Nafion®, nous obtenons la relation suivante :

$$-D_{N,O_2} \left(\frac{c_{N,O_2/agg} - c_{N,O_2/pore}}{e_N} \right) = -\frac{j_{orr}}{4F} \quad (51)$$

où $c_{N,O_2/agg}$ représente la concentration de l'oxygène dissout de côté de l'agglomérat, et $c_{N,O_2/pore}$ représente la concentration de l'oxygène dissout de côté du pore (cf. Figure 3.14) :

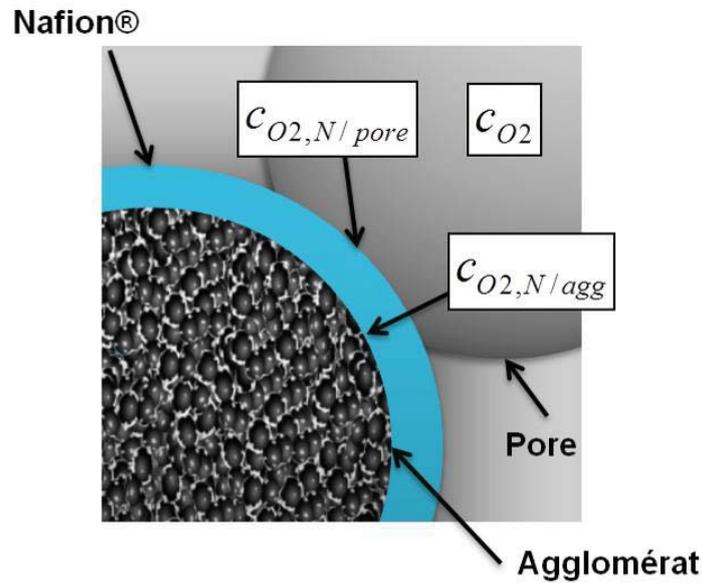


Figure 3.14 Schéma illustrant les positions où sont définies les différentes concentrations de l'oxygène.

D'autre part, l'activité de l'oxygène a_{O_2} utilisée dans l'équation (10) est calculée en fonction de $c_{N,O_2/agg}$:

$$a_{O_2} = \frac{c_{N,O_2/agg} H_{O_2}}{p^0} \quad (52)$$

où p^0 est la pression de référence.

La prise en compte de la diffusion de l'oxygène à travers le film de Nafion® rend le système d'équation plus difficile à résoudre. En effet, la valeur de j_{orr} qui détermine le flux de consommation de l'oxygène dépend de la concentration de ce dernier. Ceci oblige à faire plusieurs itérations entre l'estimation de j_{orr} et de $c_{N,O_2/agg}$ jusqu'à ce que le système converge. La prise en compte de la diffusion à travers le Nafion® augmente considérablement le temps de calcul nécessaire pour réaliser un pas de la simulation. Ce phénomène ne sera pas pris en compte dans la majorité des simulations présentées dans le chapitre suivant.

5. Evaporation

L'eau produite par la réaction électrochimique est supposée être sous forme liquide. L'eau produite au niveau des agglomérats envahit tous les pores adjacents. Avec un tel processus les simulations se réduiraient à un noyage des agglomérats, ce qui conduirait à l'arrêt du fonctionnement de la couche active suite au blocage des gaz par l'eau liquide. Afin d'éviter ce cas extrême, il est primordial de prendre en compte les phénomènes d'évaporation.

Dans ce travail l'évaporation est prise en compte à deux échelles :

5.1. A l'échelle des agglomérats

L'hypothèse principale de ce modèle consiste à produire de l'eau sous forme liquide au niveau des agglomérats. En réalité ceci ne peut être réalisé que si la phase gazeuse autour de l'agglomérat est saturée en vapeur d'eau.

L'eau produite par un agglomérat donné est répartie sur les pores adjacents. Dans chaque pore la pression partielle de vapeur saturante est calculée avec la formule de Kelvin :

$$p_{sat} = p_{sat,ref} \exp\left(-\frac{4 \gamma \cos(\theta) M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} R T d}\right) \quad (53)$$

où $p_{sat,ref}$ est la pression partielle de vapeur saturante de référence.

L'eau produite par l'agglomérat restera sous forme liquide uniquement si la pression partielle de la vapeur d'eau p_{H_2O} dans le pore est égale à la pression de vapeur saturante (physiquement elle ne peut pas la dépasser). Quand $p_{H_2O} < p_{sat}$ l'eau produite par

l'agglomérat est supposée sous forme vapeur (voir Figure 3.15). Dans ce cas un flux d'évaporation dans le pore « i » est calculé comme suit :

$$Q_{ev,i} = (\chi_i \phi_{agg}) \frac{2\sigma_{acc}}{2 - \sigma_{acc}} \left(\frac{1}{2\pi R T M_{H_2O}} \right)^{1/2} (p_{sat} - p_{H_2O}) \quad (54)$$

Ce flux ne doit pas dépasser une valeur maximale qui est égale au débit total de l'eau produite par l'agglomérat dans le pore « i » :

$$Q_{ev,max,i} = Q_{H_2O,i} = -\frac{\chi_i \phi_{agg} j_{orr}}{2F} \quad (55)$$

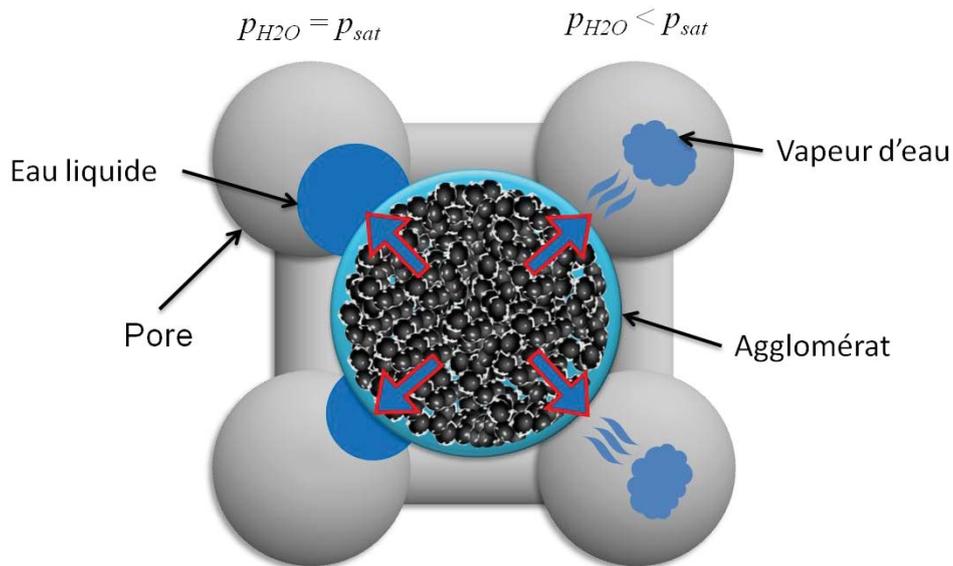


Figure 3.15 Schéma illustrant la répartition de l'eau produite par un agglomérat sur les pores adjacents, sous forme liquide ou sous forme vapeur.

5.2. A l'échelle des amas liquides

A l'interface liquide/gaz des amas liquides, il est possible d'avoir de l'évaporation qui va réduire la vitesse de croissance des amas. Dans le modèle réseau de pore, un flux

d'évaporation est estimé aux frontières de chaque amas. Il est calculé en considérant la diffusion de la vapeur d'eau entre l'interface liquide/gaz et la phase gazeuse dans un pore adjacent à cette frontière. La pression partielle de vapeur saturante à l'interface est calculée en utilisant l'équation de Kelvin. Le flux molaire d'évaporation est exprimé par :

$$Q_{H_2O} = \sum_i (g_{D,H_2O,i} (p_{sat,i} - p_{H_2O,i}) / p) \quad (56)$$

L'indice « i » dénote les pores qui se trouvent à l'interface liquide/gaz de l'amas.

La conductance g_{D,H_2O} est calculée de la même façon que la conductance de l'oxygène (cf. Eq. (33)). Le coefficient de diffusion utilisé est celui qui correspond au **Modèle_Kn**, ce qui inclut l'effet Knudsen.

6. Transport de chaleur

Le transport de chaleur est principalement assuré par la phase solide. Dans ce travail le transport de chaleur par les phases liquide et gazeuse est négligé (la conductivité thermique de la phase solide est environ 20 fois supérieure à celle de la phase gazeuse). La température est définie dans chaque agglomérat (nœuds du réseau solide). La conductivité thermique de la matrice solide est supposée être constante dans tout le réseau. Elle est assignée aux connexions introduites dans la partie 3. Le calcul du transport de chaleur est similaire à celui du transport des charges. Le bilan de chaleur effectué sur un agglomérat « i » s'écrit :

$$\sum_i (\phi_{T,i,k} (-\lambda_T \nabla T)) = W_{joule,i} + W_{surtension,i} + W_{orr,i} \quad (57)$$

L'indice « k » représente les agglomérats connectés à l'agglomérat « i ». La section ϕ_T est calculée en fonction du rayon de la connexion :

$$\phi_T = \phi_{e-} + \phi_{H+} = \pi r_{con}^2 \quad (58)$$

Les termes sources sont :

- La chaleur dégagée par l'effet Joule liée à la résistance de la phase solide au transport des charges :

$$W_{joule} = \frac{\phi_{e^-}}{a} \frac{(j_{e^-})^2}{\sigma_{e^-}} + \frac{\phi_{H^+}}{a} \frac{(j_{H^+})^2}{\sigma_{H^+}} \quad (59)$$

- La chaleur liée à la surtension :

$$W_{surtension} = \phi_{agg} j_{orr} \eta \quad (60)$$

- La chaleur due à l'entropie de la réaction électrochimique qui est une réaction exothermique

$$W_{orr} = \phi_{agg} j_{orr} \frac{T \Delta S_{orr}}{4 F} \quad (61)$$

La chaleur liée au changement de phase de l'eau est négligeable devant les autres sources de chaleur. Elle n'est donc pas considérée dans ce modèle.

7. Simulation de l'isotherme d'adsorption de l'azote

Objectifs

Des isothermes d'adsorption ont été réalisées par Soboleva et al [19] sur des CCL avec différents chargements en Nafion® et différents types de carbone (du Ketjen-Black et du Vulcan XC-72). A partir des isothermes mesurées, des PSDs ont été déduites (voir la Figure 3.16). L'objectif de cette partie, consiste à utiliser ces PSDs pour construire des réseaux de pores sur lesquels des simulations reproduisant le processus expérimental sont réalisées. Ces simulations permettent de calculer des isothermes de sorption qui sont comparés aux résultats expérimentaux. Ce qui permet de valider que la représentation de la structure de la CCL par un réseau de pore régulier est assez correcte.

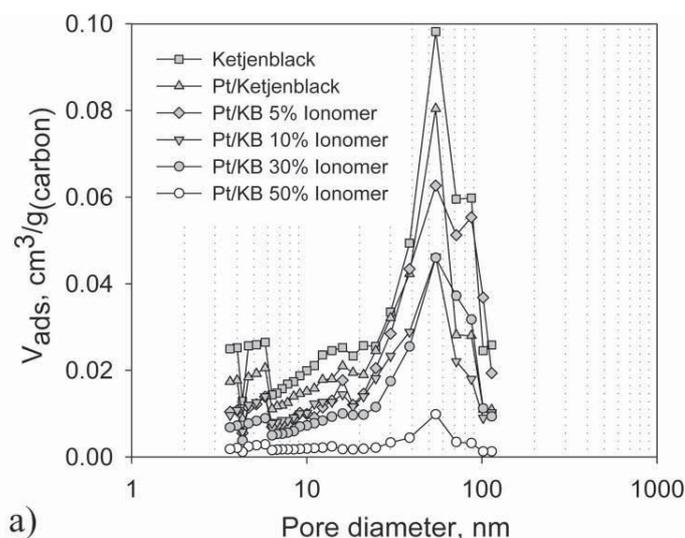


Figure 3.16 Distributions des tailles des pores obtenues par Soboleva et al. dans [19].

Description des isothermes de sorption et de l'hystérésis

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sont un moyen de caractérisation des milieux poreux [19][20]. Pour établir expérimentalement une isotherme de sorption, un échantillon du milieu poreux est mis dans une enceinte sous vide et à une température constante (classiquement de 77.4K dans les études de caractérisation). La pression est augmentée graduellement et la quantité de l'azote adsorbé dans l'échantillon est mesurée. L'azote s'adsorbe sur les parois internes des pores sous forme de plusieurs couches moléculaires. Lorsque le diamètre libre du pore (diamètre initial du pore moins l'épaisseur de la couche de l'azote adsorbé) atteint une valeur critique, l'azote se condense dans ce pore et le remplit entièrement. Ainsi, au fur et à mesure que la pression augmente le volume de l'azote adsorbé ou condensé présent dans l'échantillon augmente. Une fois la pression relative (rapport de la pression à une pression de référence, généralement la pression atmosphérique) suffisamment proche de 1, la phase de désorption est entamée. La pression est diminuée graduellement. Pendant cette seconde phase, le processus de désorption a lieu et les molécules d'azote quittent l'échantillon sous forme gazeuse. L'isotherme d'adsorption/désorption est obtenue en mesurant à chaque étape le volume d'azote présent dans l'échantillon.

La Figure 3.17 montre un exemple d'allure typique de ces isothermes. Une hystérésis est généralement obtenue à cause de la différence entre les chemins d'adsorption et de désorption. La description la plus simple de l'origine de l'hystérésis est basée sur la courbure entre l'interface liquide/gaz de l'azote adsorbé.

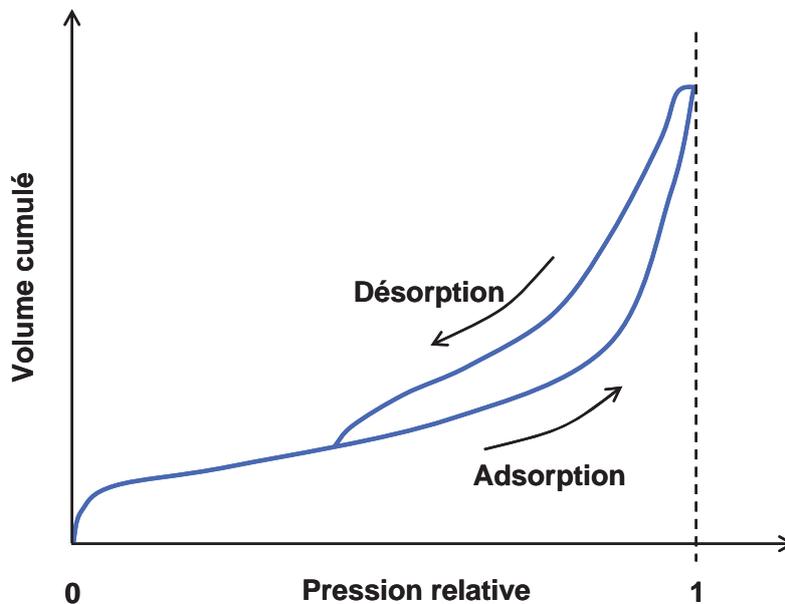


Figure 3.17 Illustration des courbes d'adsorption /désorption de l'azote. Elles sont généralement caractérisées par un phénomène d'hystérésis sauf dans la gamme des pressions relatives suffisamment faibles (c'est-à-dire hors zone de condensation capillaire).

Si nous considérons pour un volume donné de liquide un pore cylindrique par exemple, le rayon de courbure $r_{courbure}$ (l'inverse de la courbure moyenne du ménisque) est égal à deux fois le rayon du pore r_{pore} pendant la phase d'adsorption (cf. Figure 3.18(a) et Eq. (62a)), alors que le rayon de courbure est de l'ordre du rayon du pore pendant la désorption (cf. Figure 3.18(b) et Eq. (62a)).

$$\frac{2}{r_{courbure}} = \frac{1}{r_{pore}} + \frac{1}{\infty} \Rightarrow r_{courbure} = 2 r_{pore} \quad (a)$$

$$\frac{2}{r_{courbure}} = \frac{1}{r_{pore}} + \frac{1}{r_{pore}} \Rightarrow r_{courbure} = r_{pore} \quad (b)$$
(62)

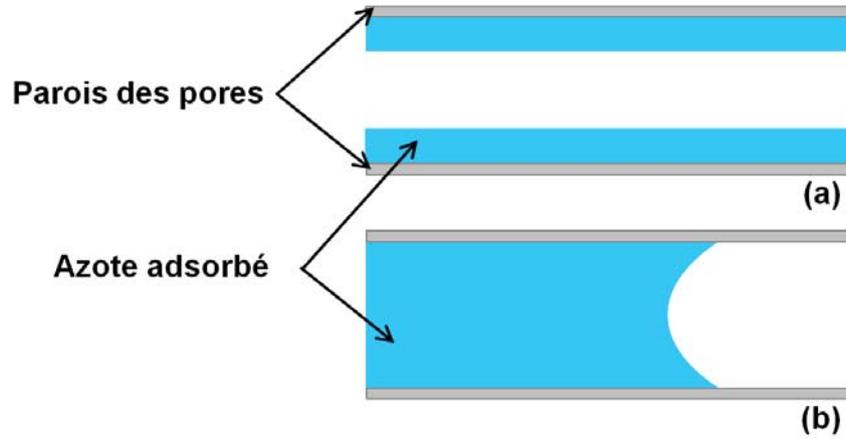


Figure 3.18 Illustration de la forme du ménisque durant l'adsorption (a) et la désorption (b).

Cette différence de rayon de courbure fait que l'azote se condense à des pressions plus importantes pendant la phase d'adsorption que pendant la phase de désorption. D'où l'hystérésis illustrée sur la Figure 3.17.

Modélisation

L'équation suivante est utilisée pour relier le volume de l'azote adsorbé à la valeur de la pression relative [19] :

$$e_{N_2} = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(p/p_0)} \right)^{1/2} (\text{Å}) \quad (63)$$

où « e_{N_2} » représente l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée, et p/p_0 représente la pression relative. Cette relation est d'origine empirique.

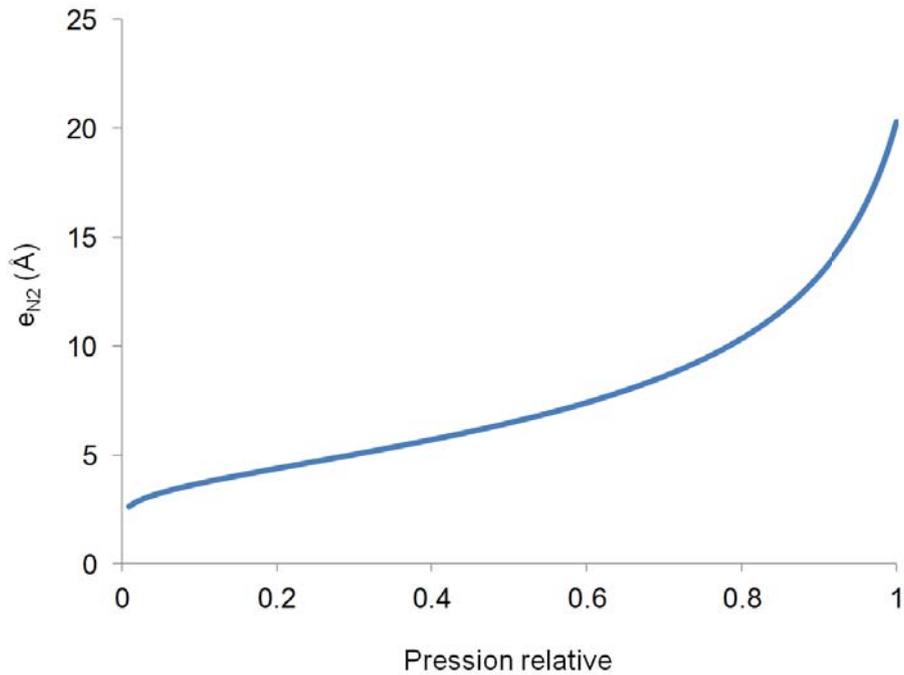


Figure 3.19 Evolution de l'épaisseur d'azote adsorbé en fonction de la pression relative.

Le diamètre libre est donné par la formule suivante :

$$d_{libre} = d - 2e_{N_2} \quad (64)$$

Où d correspond au diamètre géométrique initial.

Le rayon critique r_c qui correspond à la condensation de l'azote dépend de la pression relative via la relation de Kelvin :

$$r_c = -\frac{2 \gamma_{N_2} V_m}{R T \ln(p/p_0)} 10^7 \text{ (nm)} \quad (65)$$

où γ_{N_2} représente la tension superficielle et V_m représente le volume molaire de l'azote liquide. Pendant l'adsorption la condensation a lieu quand le diamètre libre du pore ou du lien est inférieur ou égal à r_c , tandis que l'azote est supposé être sous forme condensée

pendant la désorption dès que le diamètre libre du pore ou du lien est inférieur ou égal à $2r_c$.

Afin de simuler l'isotherme de sorption, toutes les frontières du réseau de pores généré à partir de la PSD mesurée sont supposées être une entrée pour l'azote. La pression relative de l'azote est augmentée pas à pas suivant un pas donné. Pour chaque valeur de cette pression la simulation suit les étapes suivantes :

1. Le premier lien de la frontière du réseau est visité, son diamètre libre est réduit en utilisant l'équation (64).
2. Si le diamètre libre est devenu inférieur à r_c (cf. Eq. (65)), le lien est complètement envahi par de l'azote liquide, et un autre lien de la frontière est visité.
3. Si le diamètre libre est toujours supérieur à r_c , le pore adjacent à ce lien (comme le lien est situé sur la frontière il a un seul pore adjacent) est visité et son diamètre libre est actualisé en utilisant l'équation (64).
4. Si le diamètre du pore est inférieur à r_c , il est envahi instantanément par de l'azote liquide, et le chemin est considéré comme une impasse (cf. Figure 3.20). Dans ce cas un deuxième lien de la frontière est visité.
5. Si le diamètre reste supérieur à r_c le premier lien adjacent au pore est visité et son diamètre libre est actualisé. Les étapes 1 à 3 sont répétées pour ce lien, et dans le cas où il est envahi par l'azote liquide un deuxième lien adjacent au dernier pore est visité.
6. Les étapes 4 et 5 sont répétées.
7. le processus est répété jusqu'à ce que tous les pores et les liens accessibles à partir d'un chemin continu (sans impasse créée par la condensation de l'azote) débutant par un lien sur la frontière soient visités.

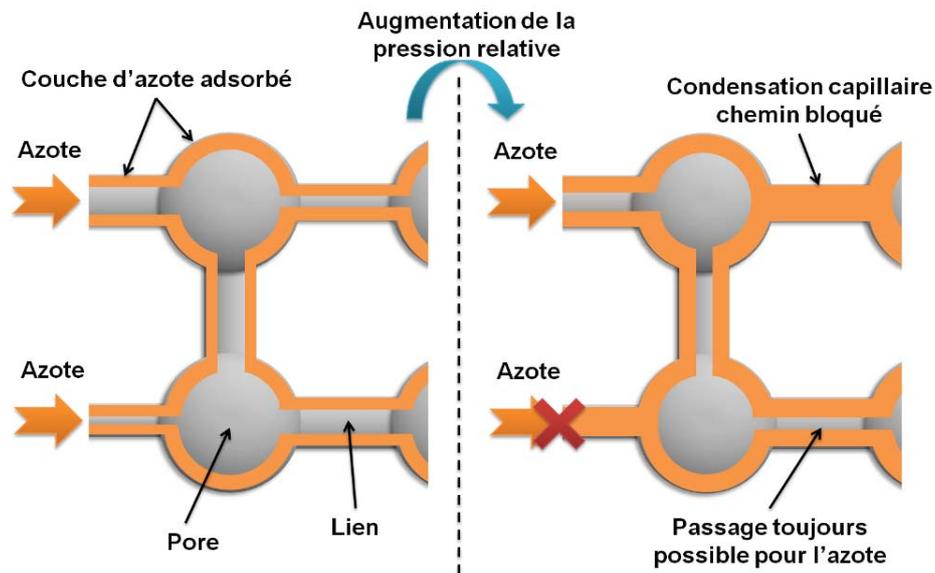


Figure 3.20 Schéma illustrant des exemples d'adsorption d'azote avec des cas de condensation capillaire.

Ces étapes de simulation sont basées sur l'algorithme de Hoshen–Kopelman [21]. Quand la pression relative devient égale à 1, elle est diminuée avec le même pas et la phase de désorption est entamée. Les étapes de 1 à 7 sont répétées avec quelques changements qui correspondent à la désorption :

- Les pores et les liens sont déjà envahis par l'azote liquide, partiellement ou entièrement ;
- Dans chaque élément visité, le diamètre libre est estimé par l'équation (64). S'il est supérieur à $2r_c$ l'élément est vidé de l'azote condensé à l'exception d'une couche d'épaisseur $2e_{N_2}$ qui correspond à la valeur de la pression relative.

Représentation de la structure

La CCL est modélisée par un réseau à deux échelles. Un premier réseau régulier 3D de taille 15x15x15 représente les pores secondaires et la distribution en tailles des liens est déduite de la courbe correspondante sur la Figure 3.16. Les pores primaires sont représentés par des sous-réseaux cubiques de taille variable selon la structure représentée. Les sous réseaux sont localisés dans l'espace cubique compris entre 8 pores et 12 liens du

réseau principal (Figure 3.21). Ce type de réseau à double porosité sera utilisé uniquement dans cette partie consacrée à la simulation des isothermes de sorption. Dans le reste de ce travail, le transport dans les pores primaires n'est pas considéré.

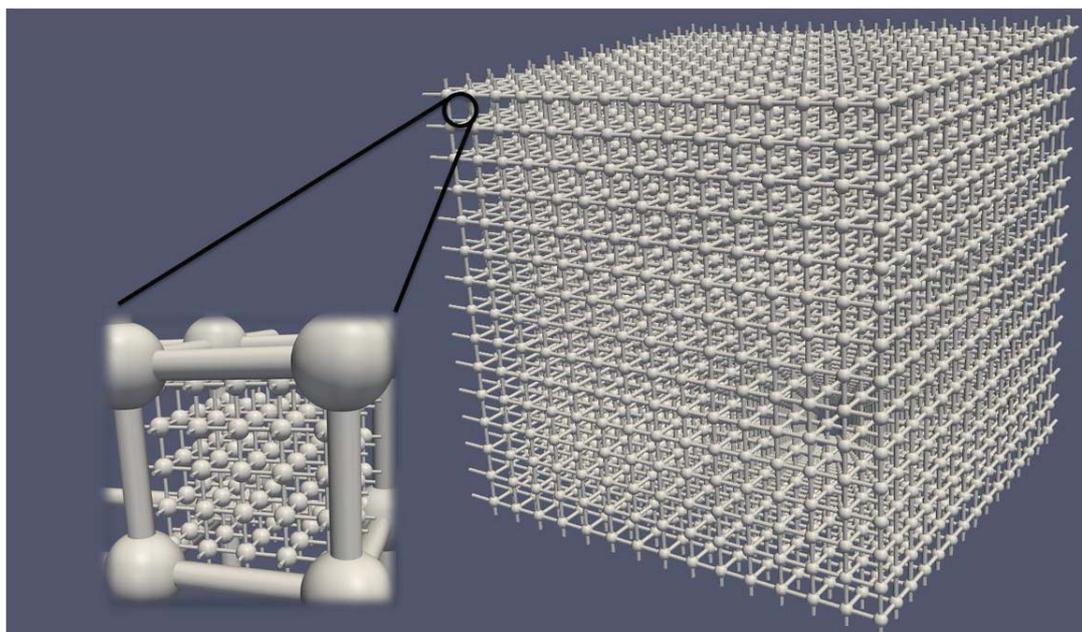


Figure 3.21 Exemple des réseaux duals qui représentent les pores secondaires (réseau à droite) et les pores primaires (réseau à gauche).

Les structures modélisées sont résumées dans le Tableau 3.1. Elles correspondent aux structures utilisées par Soboleva et al. [19] pour réaliser les isothermes de sorption (voir la Figure 3.16 qui donne les distributions des tailles de pores pour chaque structure).

<i>Composition de la structure réelle</i>	<i>Taille des sous-réseaux</i>
Ketjen-Black (KB)	5x5x5
Pt/KB	4x4x4
Pt/KB +5% Ionomère	3x3x3
Pt/KB +10% Ionomère	2x2x2
Pt/KB +30% Ionomère	1x1x1
Pt/KB +50% Ionomère	0

Tableau 3.1 Résumé des structures réelles modélisées.

L'idée en diminuant la taille des sous réseaux (pores primaires) est de représenter le blocage des pores primaires situés dans les agglomérats par les particules de platine et le Nafion®.

Résultats de simulations

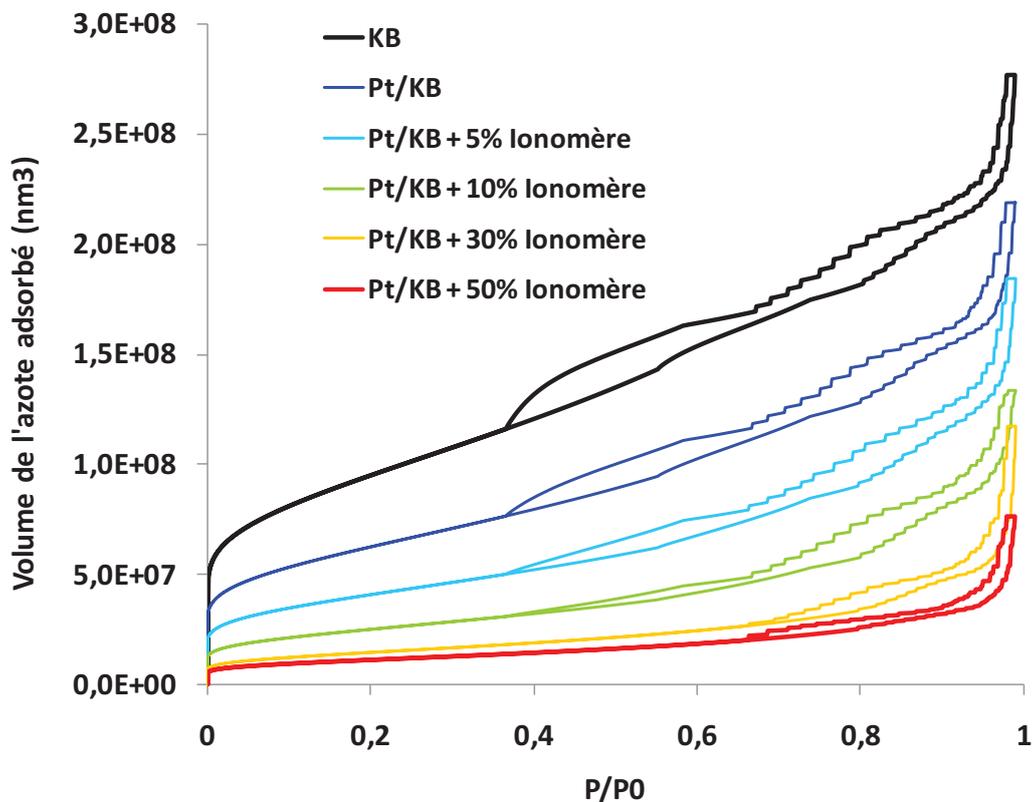


Figure 3.22 Isothermes d'adsorption obtenus avec les réseaux représentant les différents échantillons.

Les résultats obtenus avec ce modèle réseau à deux échelles sont présentés sur la Figure 3.22. Nous observons clairement l'effet de la distribution des tailles des pores et surtout des pores primaires sur les isothermes obtenues. D'une façon générale, il est possible de distinguer trois parties différentes dans les isothermes d'adsorption (voir Figure 3.22) :

- La première partie (pression relative inférieure à 0.35) correspond à l'adsorption pure sans condensation capillaire. Pendant cette phase des monocouches d'azote

- sont adsorbées sur les parois des pores. Cette partie de la courbe permet de déterminer une estimation de la surface effective du milieu poreux (surface totale créée par les parois des pores). A partir d'une certaine valeur de la pression relative (environ 0.05) le volume adsorbé augmente linéairement, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'adsorption de plusieurs monocouches superposées ;
- La deuxième partie de la courbe (pression relative entre 0.35 et 0.7) correspond au remplissage des pores primaires par l'azote liquide. Ces pores ont des diamètres plus faibles que ceux des pores secondaires et se remplissent donc en premier ;
 - La troisième partie (pression relative supérieure à 0.7) correspond principalement au remplissage des pores secondaires qui sont toujours accessibles à l'azote. Le volume de l'azote cumulé augmente plus rapidement dans cette phase car les pores secondaires sont plus gros et contribuent donc plus à la porosité.

Afin de comparer ces résultats à ceux obtenus lors de l'expérience présentée dans [19], nous avons superposé les deux résultats sur la Figure 3.23.

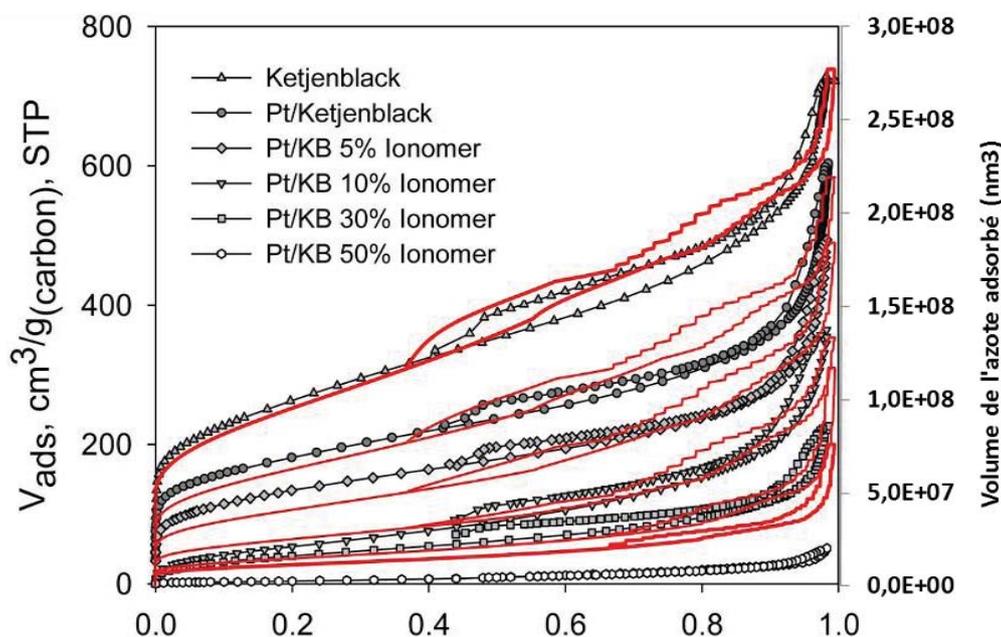


Figure 3.23 Superposition des résultats du modèle (en rouge avec l'échelle de droite) et des résultats obtenus par Soboleva et al. [19] (échelle à gauche).

Nous constatons qu'il y a un assez bon accord entre les courbes expérimentales et les résultats du modèle. Cependant, il y a aussi des différences que nous proposons d'expliquer comme suit : Dans la troisième partie de la courbe (qui correspond aux pores secondaires), l'augmentation du volume cumulé prédite par le modèle est légèrement plus importante que celle obtenue par l'expérience. Ces différences sont dues principalement à l'hypothèse de réseau régulier (pas du réseau constant) considérée dans le modèle. En effet, avec cette hypothèse les liens sont forcés à avoir une longueur relativement constante indépendamment de leurs diamètres. Ceci entraîne une surestimation du volume occupé par chaque lien. Cet effet est plus accentué dans le cas d'une distribution des tailles très uniforme, où le volume occupé par les liens d'un diamètre égal à 10nm par exemple est le même que celui occupé par les liens d'un diamètre de l'ordre de 50nm. Ceci se traduit par un nombre très important de liens qui ont des faibles diamètres par rapport aux liens plus grands. Ainsi, avec un pas de réseau constant, choisi strictement supérieur au plus grand diamètre (des pores et des liens), la longueur des petits liens va être surestimée. En conséquence, le volume occupé par ces liens va être très grand comparé au volume réel. Cette surestimation du volume libre est illustrée par le cas du Pt/KB avec 50% d'Ionomère, où l'hypothèse de distribution quasi-uniforme des tailles conduit à une courbe calculée très différente de celle mesurée par Soboleva et al. [19].

Dans le cas d'une structure réelle de CCL, les distributions des tailles des pores (qui sont utilisées pour construire les liens) ont toujours un pic entre 30 et 60nm (voir Chapitre I), ce qui est le cas des échantillons à chargement en Ionomère inférieur à 30%. Ces distributions sont très différentes d'une distribution uniforme. En conséquence les courbes de sorption obtenues par le modèle sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Nous pouvons conclure que l'hypothèse du réseau régulier est acceptable pour représenter une structure réelle de la CCL telle qu'elle est décrite dans la littérature actuelle.

Il mérite également d'être noté que la considération des pores primaires est primordiale pour obtenir des isothermes d'adsorption correctes. Cependant, les phénomènes de transport dans ces pores sont négligés dans le modèle complet décrit dans ce chapitre. En

effet, les diamètres des pores primaires étant très petits, ils offrent une résistance importante au transport du gaz. Il en résulte que la phase gazeuse accède aux différentes régions de la CCL en passant prioritairement par les pores secondaires. De plus, dans le cas du noyage des pores secondaires par l'eau liquide, les pores primaires seront probablement déjà envahis ce qui ne change donc pas la situation en ce qui concerne le blocage du gaz. En effet, les parois des pores primaires sont principalement composées de carbone et de platine (il est rappelé que le Nafion® n'est supposé être présent qu'en périphérie des agglomérats), ce qui correspond à des pores hydrophiles. Ceci implique que la pression capillaire seuil (voir Chapitre II) dans les pores primaires est plus faible que celle dans les pores secondaires, qu'ils soient hydrophiles ou hydrophobes. L'eau liquide doit donc envahir les pores primaires en premier. Suite à cette analyse nous concluons que la représentation de la structure de la CCL avec un réseau régulier sans considérer explicitement les pores primaires est une représentation suffisante pour modéliser les phénomènes de transport diphasique.

8. Conclusions

Dans ce chapitre, un modèle « complet » de type réseau de pores des transferts dans la CCL a été présenté. Ce modèle prend en compte les phénomènes d'invasion des pores secondaires par l'eau liquide (produite dans les agglomérats actifs) selon les algorithmes présentés dans le chapitre précédent ainsi que l'ensemble des autres phénomènes (réactions électrochimiques, transport des charges, transport des gaz, évaporation, transfert de chaleur).

Le modèle de diffusion a été validé en comparant le coefficient de diffusion effective à des mesures expérimentales disponibles dans la littérature. La comparaison entre les isothermes de sorption modélisées et celles mesurées expérimentalement a permis de valider la représentation de la structure de la CCL par un réseau de pore régulier.

La méthode de résolution de l'ensemble du modèle et son exploitation sont présentées dans le chapitre suivant.

Références

- [1] D. C. Ford, A. Udaykumar Nilekar, Y. Xub, M. Mavrikakis, Partial and complete reduction of O₂ by hydrogen on transition metal surfaces, *Surface Science* 604 (2010) 1565–1575.
- [2] T. Erdey-Gruz and M. Volmer *Z. Phys. Chem. (A)* 150 (1930) 203-213.
- [3] R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, C.P. Thurgood, Application of Butler–Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 775–781.
- [4] K. Jiao, X. Li, Review: Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 221-291.
- [5] A.M. Chaparro, A.J. Martin, M.A. Folgado, B. Gallardo, L. Daza, Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4838 – 4846.
- [6] Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Short communication: Depression of proton conductivity in recast Nafion® film measured on flat substrate, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 994–998.
- [7] RT-DEHT-DL-2010-081- CHAMEAU - Synthèse des caractérisations faite sur les composants des AME.
- [8] D.K. Paul, A. Fraser, K. Karan, Towards the understanding of proton conduction mechanism in PEMFC catalyst layer: Conductivity of adsorbed Nafion® films, *Electrochemistry Communications* (2011), doi: 10.1016/j.elecom.2011.04.022.
- [9] C. H. Bosanquet, 1944. British TA Report BR-507.
- [10] J. B. Young, B. Todd, Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids *Int. J. Heat Mass Transf.*, 48 (2005) 5338.
- [11] G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru, *Microflows and Nanoflows : Fundamentals and Simulation*, Springer (2005).
- [12] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 24 (1935) 636.
- [13] J. Shen, J. Zhou, N. G.C. Astrath, T. Navessin, Z.-S. (Simon) Liu, Chao Lei, J. H. Rohling, D. Bessarabov, S. Knights, S. Ye, Short communication, Measurement of

effective gas diffusion coefficients of catalyst layers of PEM fuel cells with a Loschmidt diffusion cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 674–678.

[14] S. Pulloor Kuttanikkad, M. Prat, J. Pauchet, Pore-network simulations of two-phase flow in a thin porous layer of mixed wettability: Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1145.

[15] K.J. Lange, P.C. Sui, N. Djilali, Pore Scale Simulation of Transport and Electrochemical Reactions in Reconstructed PEMFC Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1434.

[16] A. A. Franco, Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère, travail de thèse, 2005.

[17] J.P. Poirot-Couveizer, Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible dessiné à l'application automobile, travail de thèse, 2000.

[18] S. Thiele, R. Zengerle, C. Ziegler, Nano-morphology of a polymer electrolyte fuel cell catalyst layer—imaging, reconstruction and analysis, *Nano Research*, (2011) DOI: 10.1007/s12274-011-0141-x.

[19] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 375–384.

[20] S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, T. H. Lee, Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 43 (1998) 3693.

[21] A. Al-Futaisi, T.W. Patzek, Extension of Hoshen–Kopelman algorithm to non-lattice environments, *Physica A* 321 (2003) 665.

Chapitre IV : Résultats et analyses

Ce chapitre est principalement consacré à l'exploitation du modèle réseau de pores complet de la CCL. Les principales hypothèses du modèle sont décrites et l'analyse de l'effet de certains paramètres de conception des CCL sur les performances est discutée.

Sommaire

Abréviations.....	191
IV. Résultats et analyses	192
1.1. Les hypothèses principales.....	192
1.2. Conditions aux frontières	193
1.3. Paramètres d'entrée	196
1.4. Méthode de résolution	197
2. Cas de référence	199
2.1. Les paramètres d'entrée	200
2.2. Les paramètres de sortie.....	202
2.3. Les résultats obtenus avec le cas de référence	205
2.4. Analyse générale	220
3. Etude de sensibilité.....	223
3.1. Effet de la distribution des tailles des liens.....	223
3.2. Une CCL multicouche	234
3.3. Effet de la mouillabilité	236
3.4. Une autre CCL multicouche.....	245
3.5. Effet de l'épaisseur du film du Nafion®.....	253
4. Conclusions	254
Références.....	255

Abréviations

<i>ACL</i>	Anode Catalyst Layer
<i>AME</i>	Assemblage Membrane Electrode
<i>CCL</i>	Cathode Catalyst Layer
<i>GDL</i>	Gas Diffusion Layer
<i>MPL</i>	Micro-Porous Layer
<i>PEM</i>	Proton Exchange Membrane
<i>PEMFC</i>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<i>ORR</i>	Oxygen Reduction Reaction

IV. Résultats et analyses

1. Hypothèses et méthode de résolution

Les conditions dans lesquelles les simulations discutées dans ce chapitre ont été réalisées sont présentées dans cette section.

1.1. Les hypothèses principales

Les réseaux

Deux réseaux sont utilisés pour simuler les différents phénomènes de transport dans la CCL. Le premier réseau représente les pores secondaires de la CCL (cf. Chapitre I et Chapitre II) ; les pores primaires ne sont pas considérés dans ce travail. Il est composé de pores sphériques et de liens cylindriques. Il est utilisé pour simuler le transport de l'eau liquide et des gaz. Le second réseau représente la phase solide (cf. Chapitre III). Il est composé d'agglomérats sphériques et de connections cylindriques. Ce second réseau constitue les nœuds de calcul pour simuler le transport des charges et le transport de chaleur. Les phénomènes de transport dans les deux réseaux sont couplés par l'équation de Butler-Volmer (cf. Chapitre III), qui décrit la réaction électrochimique sur la surface des agglomérats.

Transport d'eau liquide

Le transport de la phase liquide se fait uniquement par capillarité. L'eau liquide envahit les pores et les liens du réseau qui représentent la structure de la CCL. Dans chaque pore et lien nous définissons une saturation en eau liquide. Cette saturation ne peut qu'augmenter pendant la simulation. En effet, le phénomène de séchage, qui peut avoir lieu quand l'évaporation est strictement supérieure à la production d'eau liquide par les agglomérats, n'est pas considéré dans ce modèle.

Transport de gaz

Dans chaque pore nous définissons une concentration d'oxygène et une concentration de vapeur d'eau. Nous supposons que la concentration est uniforme dans chaque pore. Les conductances de diffusion sont définies dans les liens. La diffusion de l'oxygène dans l'eau liquide n'est pas considérée dans ce travail.

Transport des charges et de chaleur

Un potentiel électronique, un potentiel protonique et une température sont définis dans chaque agglomérat. Ces grandeurs sont considérées uniformes dans tout l'agglomérat. Des conductances électriques et thermiques sont définies dans les connections (phase solide). La chaleur apportée par l'évaporation est négligée devant les autres sources de chaleur (cf. Chapitre III). Le modèle considéré dans ce travail est focalisé sur la CCL. Aucune autre source de chaleur en dehors de celles dans la CCL n'est considérée.

1.2. Conditions aux frontières

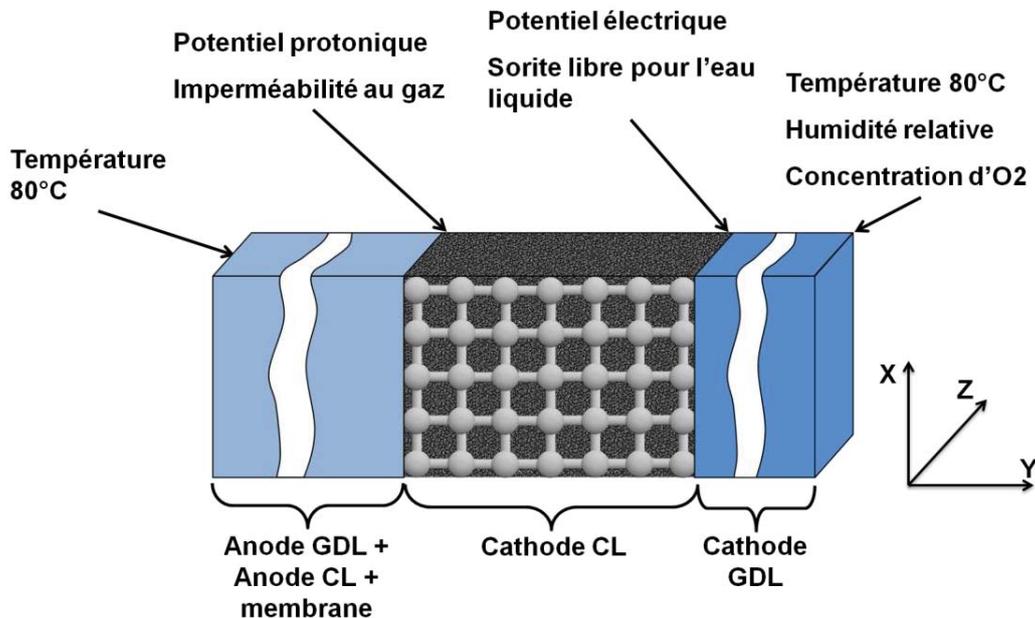


Figure 4.1 Résumé des conditions aux frontières.

Les conditions aux frontières dans la direction de l'épaisseur de la CCL sont résumées sur la Figure 4.1. Des conditions de périodicités spatiales sont considérées dans les autres directions pour toutes les grandeurs calculées.

Transport d'eau liquide

L'interface CCL/GDL est considérée comme une sortie libre pour l'eau liquide. Le flux d'eau liquide à l'interface CCL/PEM est supposé être nul.

Transport de gaz

L'interface CCL/PEM est considérée imperméable aux gaz. Les concentrations de l'oxygène et de la vapeur d'eau sont supposées être constantes au niveau du canal de la plaque bipolaire à la cathode (cf. Figure 4.1). Afin de prendre en compte la diffusion à travers la GDL cathodique, les conditions aux frontières concernant les concentrations sont appliquées comme suit :

$$J_{CCL/GDL} = -\frac{D_{GDL}}{e_{GDL}}(c_{CCL} - c_{Canal}) \quad (66)$$

où $J_{CCL/GDL}$ ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$) est le flux molaire à l'interface CCL/GDL, D_{GDL} est le coefficient de diffusion dans la GDL qui est supposé être égal au coefficient de diffusion binaire D_b , $e_{GDL} = 300\mu m$ est l'épaisseur de la GDL, c_{CCL} ($mol\ m^{-3}$) est la concentration molaire à l'interface CCL/GDL et c_{Canal} est la concentration molaire dans le canal.

Transport de charges

Les conditions aux limites pour le transport des charges sont imposées aux interfaces CCL/GDL et CCL/PEM. Le flux des électrons à l'interface CCL/PEM et le flux des

protons à l'interface CCL/GDL sont nuls. Un potentiel électronique est imposé à l'interface CCL/GDL, et un potentiel protonique est imposé à l'interface CCL/PEM.

Transport de chaleur

La température est supposée être constante et la même au niveau des canaux des plaques bipolaires à l'anode et à la cathode. Si nous imposons cette condition de température aux interfaces CCL/GDL et CCL/PEM, le système qui décrit le transport de chaleur subira une contrainte très importante vue l'épaisseur assez faible de la CCL. Le résultat de simulation dans ce cas sera une température constante sur toute l'épaisseur de la CCL. Dans le cas d'une cellule réelle, la température est imposée au niveau des plaques bipolaires. Afin d'appliquer cette condition aux frontières correctement, nous allons utiliser les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} W'_{CCL/GDL} &= -\lambda'_{Teq,GDL} (T_{CCL/GDL} - T_{Canal}) \quad (a) \\ W'_{CCL/PEM} &= -\lambda'_{Teq,PEM} (T_{CCL/PEM} - T_{Canal}) \quad (b) \end{aligned} \quad (67)$$

où W' ($W m^{-2}$) représente un flux thermique à l'interface CCL/GDL ou CCL/PEM, T (K) représente la température et λ'_{Teq} ($W m^{-2} K^{-1}$) représente une conductance thermique calculée comme suit :

$$\begin{aligned} \lambda'_{Teq,GDL} &= \frac{\lambda_{T,GDL}}{e_{GDL}} \quad (a) \\ \lambda'_{Teq,PEM} &= \left(\frac{e_{PEM}}{\lambda_{T,PEM}} + \frac{e_{ACL}}{\lambda_{T,ACL}} + \frac{e_{GDL}}{\lambda_{T,GDL}} \right)^{-1} \quad (b) \end{aligned} \quad (68)$$

où λ'_T ($W m^{-1} K^{-1}$) représente la conductivité thermique. Les équations (67a) et (68a) concernent la condition à la frontière CCL/GDL où le transfert de chaleur est supposé avoir lieu dans la GDL cathodique. Les équations (67b) et (68b) concernent la condition à la frontière CCL/PEM où le transfert de chaleur est supposé avoir lieu dans la membrane

(PEM) d'épaisseur $e_{PEM} = 50\mu m$, dans la ACL (couche active anodique) d'épaisseur $e_{PEM} = 10\mu m$ et dans la GDL anodique d'épaisseur $e_{GDL} = 300\mu m$.

1.3. Paramètres d'entrée

Dans cette partie nous allons citer les principaux paramètres d'entrée du modèle complet de la CCL tel qu'il est décrit dans le Chapitre III. Les valeurs de certains paramètres seront spécifiées dans les sections 2 et 3 lors de la présentation des résultats de simulations. Les paramètres d'entrée récapitulés dans le Tableau 4.1 sont utilisés pour définir la structure de la CCL (porosité, PSD...), ses propriétés de transport (conductivités, coefficient de diffusion...) et les conditions aux frontières.

<i>Grandeurs</i>	<i>Symboles/Valeurs</i>
Porosité	ε
La distribution des tailles de liens	PSD
Pas de réseau	a
Surface spécifique	$S_{eff} = 5 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ [1][2]
Densité du courant d'échange	$j^0 = 1.8 \times 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ [1]
Angle de contact hydrophile	65°
Angle de contact hydrophobe	100°
Coefficient de diffusion binaire	$D_b = 2.02 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Epaisseur du film de Nafion®	e_N
Conductivité électronique du carbone	$\sigma_{e^-} = 1000 \text{ S m}^{-1}$
Conductivité protonique du Nafion®	$\sigma_{H^+} \text{ (S m}^{-1}\text{)}$ (cf. Chapitre III pour la valeur)
Potentiel électronique à l'interface CCL/GDL	$\psi_{e^-,GDL} \text{ (V)}$

<i>Grandeurs</i>	<i>Symboles/Valeurs</i>
Potentiel protonique à l'interface CCL/PEM	$\psi_{H^+,PEM} (V)$
Conductivité thermique du carbone	$\lambda_T = 0.5 W m^{-1} K^{-1} [3]$
Température du gaz dans les canaux	$T_{canaux} (K)$
Humidité relative à la cathode	HR_{canal}
Concentration de l'oxygène à la cathode	$c_{O_2,canal} (mol m^{-3})$
Pression de gaz à la cathode	$p_{canal} (Pa)$
Epaisseur de l'ACL	$e_{ACL} = 10\mu m$
Epaisseur de la PEM	$e_{PEM} = 50\mu m$
Epaisseur de la GDL	$e_{GDL} = 300\mu m$
Conductivité thermique de l'ACL	$\lambda_{T,ACL} = 0.27 W m^{-1} K^{-1} [3]$
Conductivité thermique de la PEM	$\lambda_{T,PEM} = 0.12 W m^{-1} K^{-1} [3]$
Conductivité thermique de la GDL	$\lambda_T = 1.7 W m^{-1} K^{-1} [3]$

Tableau 4.1 Paramètres d'entrée du modèle de la CCL.

Les paramètres de sortie sont présentés dans la section 2.2.

1.4. Méthode de résolution

Dans le modèle présenté dans le Chapitre III nous pouvons identifier les systèmes suivants :

- Un système qui permet de calculer les concentrations d'oxygène et de vapeur d'eau dans les pores en résolvant les équations de diffusion ;
- Deux systèmes qui représentent le transport des charges et qui permettent, une fois résolus, de déterminer les valeurs des potentiels dans chaque agglomérat ;

- Un système utilisé pour calculer les valeurs de la température dans chaque agglomérat.

Ces systèmes sont tous résolus en stationnaire et ils sont couplés entre eux par l'équation de Butler-Volmer, qui permet de déterminer la densité de courant j_{orr} produite à la surface des agglomérats. Au début de la simulation, ces quatre systèmes sont résolus l'un après l'autre d'une façon itérative jusqu'à ce que la valeur de j_{orr} soit la même (à une erreur près, égale à $10^{-2} A m^{-2}$) dans deux itérations successives (voir Annexe 1 pour plus de détails sur la méthode de résolutions).

Une fois le système convergé, les résultats obtenus correspondent à ce que nous allons appeler l'état initial de la simulation ($t = 0s$). Si les flux de production d'eau liquide calculés à cet état initial sont supérieurs aux flux d'évaporation, l'eau liquide est produite dans la CCL et la simulation continue. Sinon, la simulation s'arrête.

Dans le cas de la présence d'eau liquide (ce qui correspond à ce que nous voulons étudier dans ce chapitre), le pas de temps de la simulation est calculé de la même façon que celui calculé dans le Chapitre II ; le pas de temps est défini comme étant le temps nécessaire pour qu'un seul élément du réseau (pore ou lien) soit envahi complètement par l'eau liquide. Entre deux pas de temps, nous supposons que la densité de courant (et donc les termes source d'eau liquide) ne varie pas.

A la fin de chaque pas de temps, les systèmes décrits ci-dessus sont résolus à nouveau afin de calculer les nouvelles valeurs des densités de courant. Le nombre d'itérations nécessaires pour que le système converge peut atteindre une cinquantaine au premier pas de la simulation, et il devient inférieur à 10 dès le second pas. En effet, les pas de temps sont tellement petits que la variation des densités de courant locales j_{orr} entre deux étapes consécutives est très faible.

La simulation s'arrête quand l'état stationnaire (ou état final) est atteint. Cet état est obtenu quand tous les amas liquides présents dans la CCL se sont arrêtés de croître. Quand cet état est atteint la répartition de l'eau liquide dans le réseau reste invariante et la CCL est considérée dans un état de fonctionnement stationnaire. Dans la réalité, il est très probable que le fonctionnement de la CCL soit toujours un fonctionnement dynamique. Ce point est discuté dans les perspectives.

Aucune étude statistique n'est présentée dans ce chapitre. Les simulations correspondent à des cas bien spécifiés. En effet, le temps de calcul d'un cas unitaire est très grand ce qui ne permet pas de faire des études statistiques avec l'état actuel du modèle. D'autre part, nous avons répété certains cas plusieurs fois (autour de 200 simulations ont été réalisées), et nous avons observé qu'il y a moins de fluctuations que celles observées pendant la simulation de l'eau liquide seule (cf. Chapitre II) et que les tendances globales sont conservées.

Machines utilisées

Les simulations ont été réalisées sur un Cluster BULL/Novascale sous LINUX avec CPUs INTEL Nehalem 64 bits et une mémoire de 24 GB. Le Cluster est composé de 16 nœuds de calculs octo-cœurs avec une fréquence de 2.27 GHz par cœur. Le code de calcul n'étant pas parallélisé, chaque simulation utilise uniquement un cœur. Le temps nécessaire pour arriver à la fin d'une simulation (similaire à celle décrite dans la section 2) varie entre 15 jours et un peu plus d'un mois.

2. Cas de référence

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de simulation sur un cas de référence. Les principaux paramètres d'entrée et de sortie sont introduits, et les résultats sont discutés.

2.1. Les paramètres d'entrée

La taille du réseau

Les résultats qui vont être présentés dans la suite ont été obtenus avec un réseau 3D de taille 10x100x10 (100 pores dans la direction de l'épaisseur). Le pas du réseau est constant et il est égal à 150 nm, ce qui correspond à une CCL de 15 μ m d'épaisseur. Une couche active réelle a une épaisseur entre 6 μ m et 20 μ m à l'anode et entre 16 μ m et 30 μ m à la cathode. D'autres parts plusieurs modèles dans la littérature considèrent une CCL de 10 μ m d'épaisseur [4][5]. L'épaisseur de la CCL modélisée est donc comparable à celle d'une couche réelle. Les distributions des tailles des liens utilisées dans les simulations sont extraites des mesures réalisées sur des structures réelles, et elles ont un diamètre maximal compris entre 115nm et 145nm. Le pas du réseau doit être strictement supérieur au diamètre maximal, d'où le choix de la valeur de 150nm.

La distribution des tailles des liens considérées dans cette partie est prise des résultats obtenus par Ziegler et al. dans [7]. Cette distribution, ainsi que la méthode utilisée pour l'obtenir, ont été discutées dans le Chapitre I.

L'épaisseur du film du Nafion® autour des agglomérats est égale à 5nm. Dans le cas présenté dans cette partie, la diffusion de l'oxygène à travers le Nafion® n'est pas considérée. L'effet de l'intégration de ce phénomène est discuté dans la partie 3.5.

La mouillabilité de la CCL est une propriété qui n'est pas très bien connue. Nous supposons une mouillabilité mixte égale à 20%, c'est-à-dire que 20% des pores et des liens sont hydrophiles, le reste des éléments est hydrophobe. La présentation des résultats obtenus avec cette hypothèse permet de montrer les tendances globales de certains paramètres dans des conditions de fonctionnement. L'effet de la mouillabilité sera discuté plus tard dans la partie 3.3.

Les valeurs des paramètres d'entrée sont résumées dans le Tableau 4.2.

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeurs</i>
ε	0.39
Epaisseur de la CCL	15 μm
S_{eff}	$5 \times 10^5 m^{-1}$
j^0	$1.8 \times 10^{-2} A m^{-2}$
Pourcentage des pores hydrophiles	20%
e_N	5 nm

Tableau 4.2 Récapitulatif des paramètres d'entrée du cas de référence.

Les conditions aux frontières

Les conditions limites sont imposées comme indiqué dans la section 1.2. Les valeurs des principaux paramètres correspondants sont récapitulées dans le Tableau 4.3.

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeurs</i>
T_{canaux}	353K
P_{canal}	$1.5 \times 10^5 Pa$
HR_{canal}	95%
Composition de l'air à la cathode	($\Rightarrow c_{H_2O} = 16.12 mol m^{-3}$) 21% d'O ₂ et 79% de N ₂ $\Rightarrow c_{O_2,canal} = 7.35 mol m^{-3}$
$\Psi_{H^+,PEM}$	-0.165 V
$\Psi_{e^-,GDL}$	0.68 V

Tableau 4.3 Récapitulatif des principales conditions de fonctionnement sélectionnées pour la simulation du cas de référence.

La valeur du potentiel protonique à l'interface CCL/PEM dépend beaucoup du régime de fonctionnement de la pile. Elle dépend plus particulièrement de l'activité de l'anode et de la résistance de la membrane. Dans ce travail, seule la CCL est modélisée, et l'intégration d'un modèle même 0D de la membrane et de l'anode nécessite un développement relativement conséquent, que nous n'avons pu effectuer faute de temps. Néanmoins, la valeur choisie (-0.165 V) pour cette condition limite de notre modèle permet d'étudier l'effet du transport diphasique dans des scénarios où le potentiel protonique ne varie pas beaucoup. En effet la CCL est modélisée pour une situation bien hydratée, et la variation de l'humidité dans la membrane pendant la simulation peut être considérée comme très faible. En conséquence la résistance de la membrane au transport protonique peut être considérée comme essentiellement constante pendant la simulation. D'autant plus que le temps total d'une simulation n'est en fait que de l'ordre de quelques dizaines de secondes (les phénomènes de dégradation ne sont pas pris en compte).

La valeur du potentiel protonique est en fait choisie en se basant sur les résultats d'un modèle 2D d'AME développé sous COMSOL®, qui comprend la majorité des phénomènes physiques qui ont lieu dans une cellule, sauf le transport de l'eau liquide.

2.2. Les paramètres de sortie

Les sorties du modèle complet se décomposent en deux catégories : des grandeurs globales caractérisant tout le domaine modélisé, et des grandeurs locales caractérisant des tranches de la CCL à travers son épaisseur. Dans chaque catégorie il y a deux sous-catégories qui correspondent à des paramètres calculés dans les pores et les liens ou dans les agglomérats. Les grandeurs globales représentatives de toute la CCL sont récapitulées dans le Tableau 4.4.

<i>Grandeurs</i>	<i>Symbole</i>
Densité de courant	$I_{CCL} (A m^{-2})$
Saturation de l'eau liquide	$s_{l,CCL}$
% des agglomérats produisant du liquide	f_{CCL}
Coefficient de diffusion de l'oxygène	$D_{O_2,CCL} (m^2 s^{-1})$
Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau	$D_{H_2O,CCL} (m^2 s^{-1})$
Pourcentage de points de percée	N_{BT}
Temps physique de la simulation	$t (s)$

Tableau 4.4 Résumé des grandeurs globales calculées par le modèle.

Le paramètre f_{CCL} est choisi comme donnée de sortie car dans ce travail nous nous intéressons plus à l'effet de la présence d'eau liquide sur les performances de la CCL. Il est alors intéressant d'avoir comme donnée de sortie un paramètre qui permet de savoir combien il y a de sources d'eau liquide dans la CCL, et comment cela évolue pendant la simulation. D'autre part, ce paramètre permet de faire un lien avec les simulations réalisées dans le Chapitre II.

Les grandeurs locales (voir Tableau 4.5) sont représentées sous forme de profils où chaque point correspond à une valeur moyenne calculée par rapport aux éléments (pores/liens ou agglomérats) qui se trouvent dans le même plan perpendiculaire à la direction de l'épaisseur. Soit un réseau de taille 10x100x10, ce réseau comporte 100 tranches de pores/liens et 99 tranches d'agglomérats à travers l'épaisseur. Les concentrations des espèces gazeuses sont moyennées par rapport aux pores uniquement (puisque'elles ne sont pas définies dans les liens) qu'ils soient noyés par l'eau ou non. La saturation de l'eau liquide $\langle s_l \rangle$ prend en compte l'eau liquide présente dans les pores et dans les liens. Les autres grandeurs citées dans le Tableau 4.5 sont calculées en faisant une moyenne par rapport aux agglomérats présents dans chaque tranche.

<i>Grandeurs</i>	<i>Symbole</i>
Densité de courant	$\langle I_{agg} \rangle (A m^{-2})$
Saturation en eau liquide	$\langle s_l \rangle$
% des agglomérats produisant du liquide	$\langle f \rangle$
Potentiel électronique	$\langle \psi_{e^-} \rangle (V)$
Potentiel Protonique	$\langle \psi_{H^+} \rangle (V)$
Concentration molaire de l'oxygène	$\langle c_{O_2} \rangle (mol m^{-3})$
Concentration molaire de la vapeur d'eau	$\langle c_{H_2O} \rangle (mol m^{-3})$
Température	$\langle T \rangle (K)$

Tableau 4.5 Résumé des grandeurs locales calculées à travers l'épaisseur de la CCL.

Par exemple, pour calculer la valeur de $\langle I_{agg} \rangle$ sur une tranche de la CCL située à la coordonnée y , nous faisons une moyenne sur les valeurs de la densité de courant j_{orr} produite par chaque agglomérat situé dans cette tranche :

$$\langle I_{agg} \rangle_y = \frac{\sum_k j_{orr,k}}{n_{agg,y}} \quad (69)$$

où $n_{agg,y}$ représente le nombre d'agglomérats situés dans la tranche de coordonnée y .

Les densités de courant I_{CCL} et $\langle I_{agg} \rangle$ ne sont pas calculées par rapport à la même surface. Le paramètre $\langle I_{agg} \rangle$ représente le courant total produit par unité de surface des agglomérats. I_{CCL} représente le courant total produit par unité de surface frontale (section perpendiculaire à la direction de l'épaisseur) de la couche active. Le paramètre I_{CCL} est comparable à la densité de courant par unité de surface de la cellule qui est utilisée classiquement pour caractériser le fonctionnement d'une pile (courbe de polarisation).

Une autre sortie du modèle est une visualisation de l'état final (ou état stationnaire), état dans lequel tous les amas liquides présents dans la CCL se sont arrêtés de croître. La visualisation permet d'avoir une idée plus concrète de la répartition de l'eau liquide dans la structure 3D modélisée. Cette sortie du modèle permet d'analyser l'effet de certains paramètres sur les performances de la CCL.

2.3. Les résultats obtenus avec le cas de référence

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus pour le cas décrit dans les parties précédentes. Pour ces conditions de fonctionnement, de l'eau liquide est présente dans les pores secondaires de la CCL et le modèle permet d'étudier sa répartition et son effet sur les différents phénomènes qui ont lieu dans la structure poreuse. L'état final est atteint au bout de 217.9 s, ce qui correspond dans ce cas à 11722 pas de simulation. Afin de réduire le temps de calcul, les données de sortie sont enregistrées tous les 100 pas de simulation. Nous rappelons que l'objectif principal de cette partie est de donner une idée globale sur les paramètres de sortie du modèle. Les effets des paramètres seront étudiés plus précisément dans la partie 3.

La visualisation de la répartition de l'eau liquide

La Figure 4.2 montre la répartition de l'eau liquide dans la CCL à l'état final. Les résultats mettent en évidence l'existence d'un chemin préférentiel d'eau liquide pour atteindre l'interface CCL/GDL laissant ainsi un accès direct pour la phase gazeuse. La Figure 4.2 (b) représente une coupe à la moitié du domaine simulé dans la direction de l'épaisseur de la CCL. La répartition de l'eau liquide observée dans cette coupe est similaire à la répartition observée aux frontières du domaine.

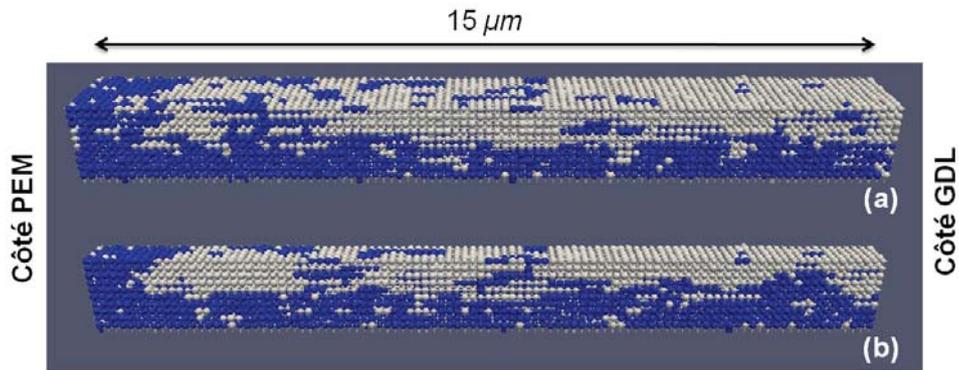


Figure 4.2 Visualisation de la répartition de l'eau liquide (en bleu) dans le réseau représentant la CCL entre la membrane (à gauche du réseau) et la GDL (à droite du réseau). (a) vue d'ensemble du réseau ; (b) coupe à la moitié du réseau dans la direction de l'épaisseur. Les éléments en gris clair représentent la phase gazeuse.

Des coupes dans des plans perpendiculaires à la direction de l'épaisseur de la CCL ont été réalisées afin de mieux visualiser les sections de passage du gaz à différentes positions dans la CCL. La Figure 4.3 montre ces coupes qui ont été réalisées à $5\mu\text{m}$ de la membrane (Figure 4.3a), à $10\mu\text{m}$ de la membrane (Figure 4.3b) et à l'interface CCL/GDL (Figure 4.3c).

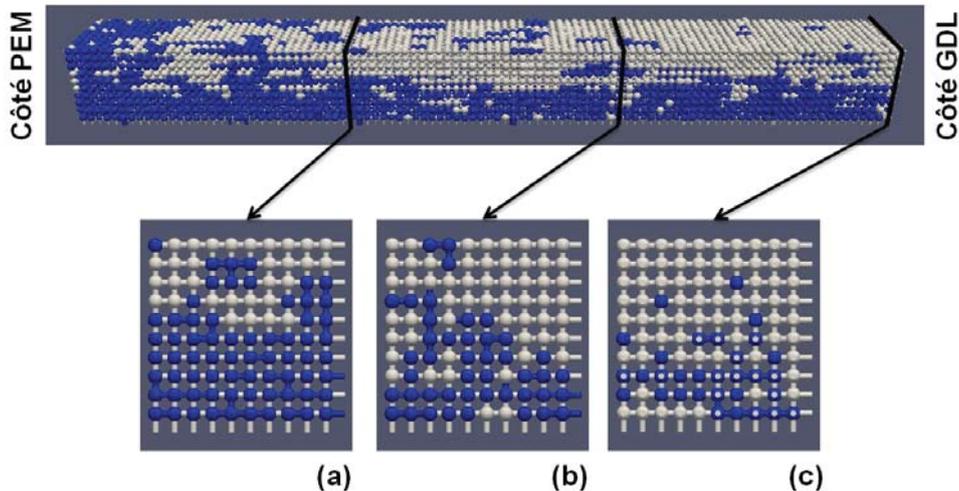


Figure 4.3 Visualisation de la répartition de l'eau liquide (en bleu) dans des coupes perpendiculaires à la direction de l'épaisseur. (a) plan situé à $5\mu\text{m}$ de la membrane ; (b) plan situé à $10\mu\text{m}$ de la membrane ; (c) l'interface CCL/GDL. Les éléments en gris clair représentent la phase gazeuse. Les diamètres des pores et des liens ont été normalisés pour améliorer la visibilité.

Nous constatons la présence de deux chemins quasiment séparés ; le premier (en bas) est emprunté par l'eau liquide, le second (en haut) sert principalement à acheminer le gaz jusqu'aux sites réactionnels. Sur la Figure 4.3c nous pouvons observer les points de percée de l'eau liquide à l'interface CCL/GDL. Les positions de ces points correspondent aux disques en bleu (pores envahis par le liquide) qui n'ont pas de disques gris clair à leur centre (le lien situé à l'interface CCL/GDL est aussi envahi par le liquide).

Le temps physique

Le paramètre t représente le temps physique lié aux phénomènes du transport simulés dans le modèle. Ce temps varie d'une étape de simulation à l'autre (voir Figure 4.4).

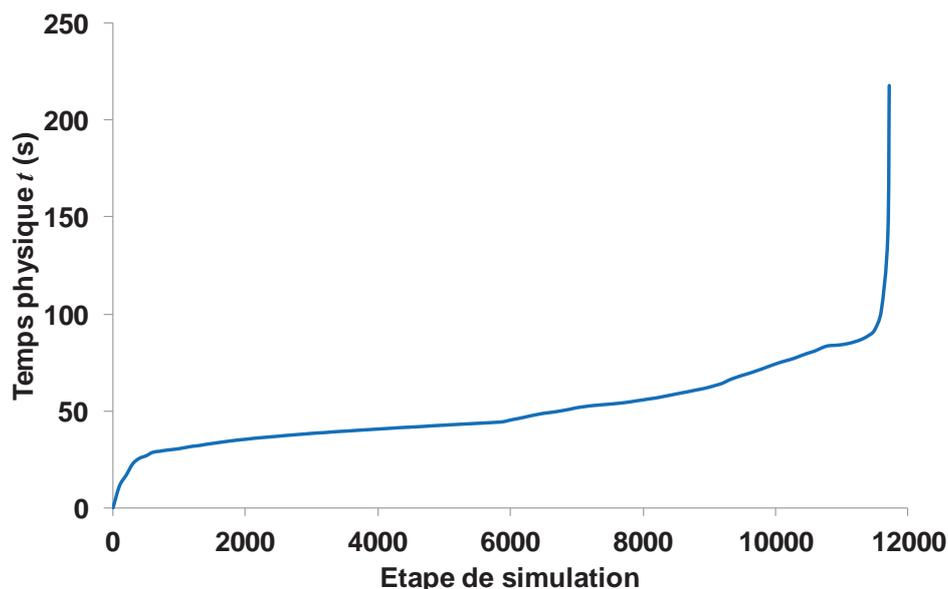


Figure 4.4 Evolution du temps physique pendant les étapes de la simulation.

Le temps augmente rapidement au début et à la fin de la simulation. Il augmente beaucoup plus doucement pendant la majorité des étapes intermédiaires. Nous rappelons qu'à chaque étape de la simulation le temps t est choisi de sorte qu'un seul pore ou lien parmi tous les éléments des interfaces liquide/gaz soit complètement rempli par de l'eau liquide. Ceci indique qu'au début et à la fin de la simulation, les amas liquides qui sont présents dans la CCL croissent avec des vitesses assez différentes (les débits d'eau

liquide qui les alimentent sont différents). Cette situation est plus probable si le nombre d'amas distincts est très faible.

Il est important de noter que le temps physique varie doucement pendant presque toute la simulation, ce qui permet de justifier l'hypothèse que les densités de courant sont constantes entre deux étapes successives.

Le nombre des points de percée

Quand un amas atteint un point de percée il s'arrête de croître parce que nous supposons que l'eau liquide est évacuée à travers la GDL en dehors de la CCL. L'évolution du nombre de points de percée N_{BT} (voir Figure 4.5) montre qu'il y a une phase relativement restreinte pendant l'invasion (entre 30s et 100s) où les points de percée sont atteints. Au-delà de 100s aucun point de percée nouveau n'est rajouté alors que la simulation continue. Cela signifie qu'après 100s d'invasion les amas présents dans la CCL se sont arrêtés de croître soit parce que les agglomérats qui les alimentaient ne produisent plus d'eau liquide (noyage local ou pas d'accès possible pour l'oxygène), soit parce qu'ils ont coalescé avec d'autres amas qui ont déjà atteint la percée.

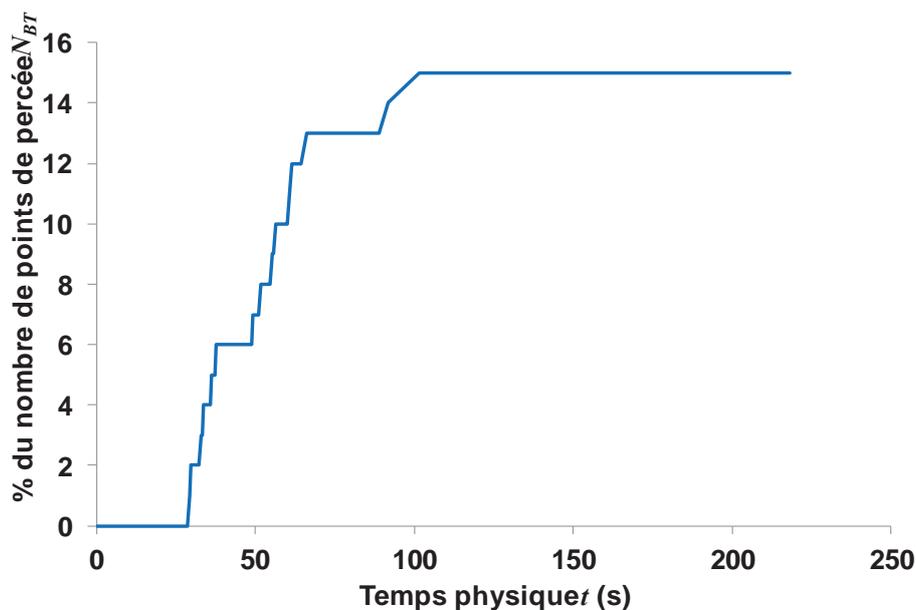


Figure 4.5 Evolution du pourcentage du nombre des points de percée.

Densité de courant produite

La densité de courant produite par la CCL varie pendant l'établissement de l'état stationnaire. L'augmentation de la quantité d'eau liquide dans la structure poreuse entraîne des variations intéressantes de cette densité de courant. L'étude de ces variations permet de mieux comprendre l'effet que peut avoir la présence de l'eau liquide dans la CCL sur ses performances.

La densité de courant total I_{CCL} est égale à 890 mA cm^{-2} à l'instant initial (Figure 4.6), ce qui correspond à la CCL sèche (saturation nulle en eau liquide). Pour cette étape initiale de la simulation ($t = 0\text{s}$), les équations gouvernant le transport des charges et la diffusion du gaz sont résolues sans la production de l'eau liquide. Ce calcul permet de déterminer si l'eau présente dans la CCL peut être sous forme liquide ou non.

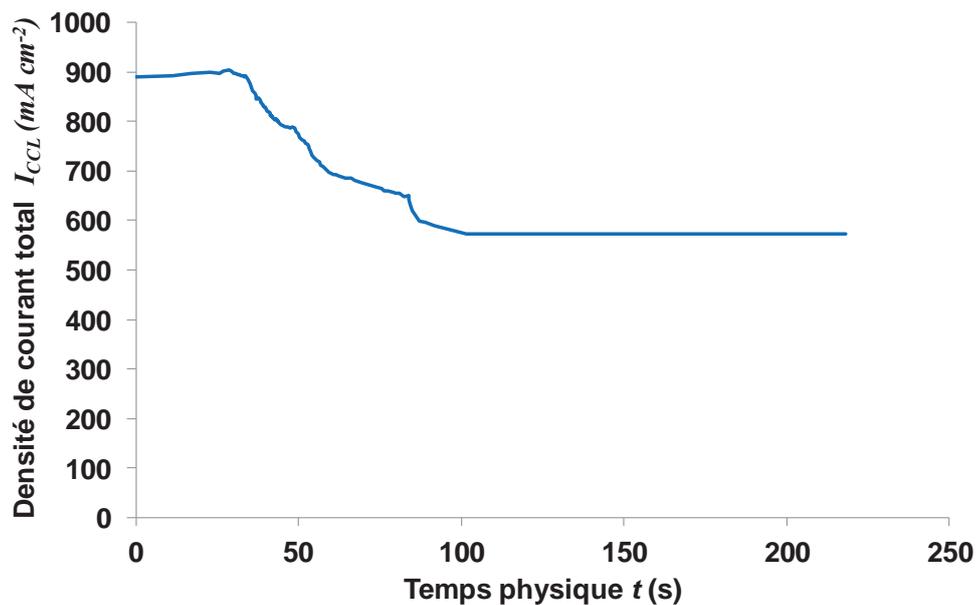


Figure 4.6 Evolution de la densité de courant totale.

Pendant les 30 premières secondes de la simulation, I_{CCL} augmente légèrement (Figure 4.6). Elle atteint la valeur de 905 mA cm^{-2} à la 28ème seconde. Cette augmentation est due à la présence de l'eau liquide qui permet d'augmenter la conductivité protonique du

Nafion® présent dans la CCL. Après 30s de fonctionnement, I_{CCL} diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur stable égale à 574 mA cm^{-2} à la centième seconde (Figure 4.6). Cette chute est due à la présence de l'eau liquide dans les pores qui empêchent l'accès des gaz à une partie des sites actifs.

Concernant le profil de la densité de courant produite par unité de surface des agglomérats (voir la Figure 4.7), nous pouvons distinguer deux cas. Le premier cas correspond à une CCL sèche. Ce cas est obtenu au premier pas de calcul qui permet d'initialiser les termes sources et la répartition des espèces gazeuses dans la structure. Il est aussi obtenu quand les conditions de fonctionnement sont telles qu'il n'y a pas production d'eau sous forme liquide, par exemple quand l'humidité relative est faible.

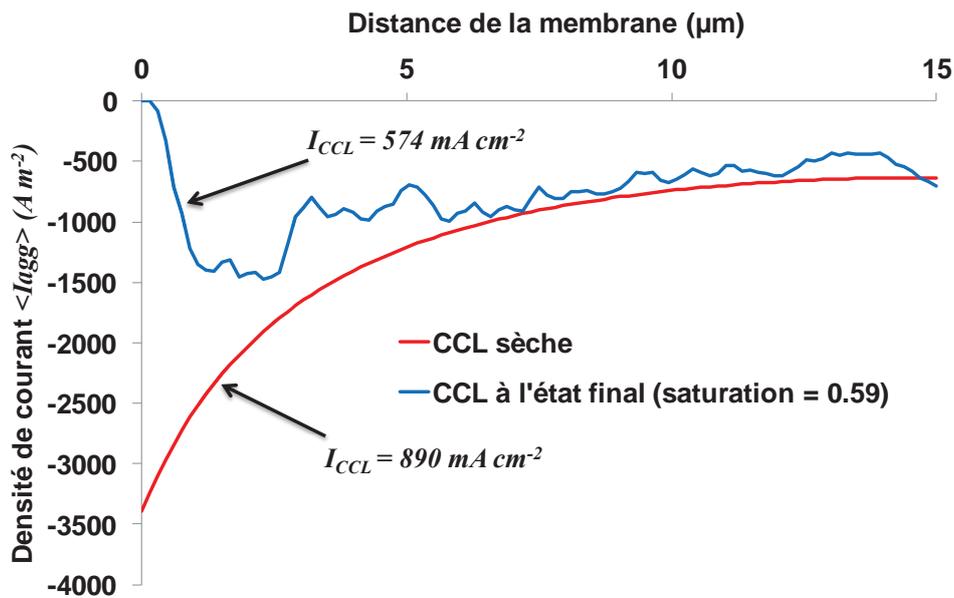


Figure 4.7 Profils de la densité de courant produite par la réaction électrochimique par unité de surface des agglomérats. La membrane est située à gauche et la GDL est situé à droite.

Dans le cas de la CCL sèche, le profil illustré sur la Figure 4.7 montre que plus de 50% du courant est produit dans le 1/3 de la CCL proche de la membrane (il faut que $\langle I_{agg} \rangle$ ait des valeurs négatives à la cathode, cela découle d'une convention choisie lors de l'expression de l'équation de Butler-Volmer, voir Chapitre II pour plus de détails). Ce

type de profil est caractéristique d'un fonctionnement où la limitation des performances dues au transport des protons est dominante comparée à la limitation due au transport des réactifs.

Le deuxième cas que nous pouvons distinguer en ce qui concerne le profil de $\langle I_{agg} \rangle$ correspond à une CCL contenant de l'eau liquide (Figure 4.7). Le profil de la densité de courant à une saturation globale non nulle est beaucoup moins lisse que dans le cas de la CCL sèche. Le profil montré sur la Figure 4.7 correspond à l'état final. Nous pouvons observer qu'à l'interface entre la CCL et la membrane la densité de courant produite par les agglomérats est quasiment nulle. Elle augmente rapidement (en valeur absolue) dès que l'on s'éloigne de l'interface CCL/PEM. Elle diminue ensuite progressivement au fur et à mesure que l'on s'approche de la GDL (Figure 4.7). La densité de courant très faible à côté de la membrane est due au noyage par l'eau liquide qui bloque l'accès des gaz, tandis que la chute progressive vers la GDL est principalement due à la résistance au transport des protons à travers l'épaisseur de la CCL.

Saturation liquide

La saturation totale en eau liquide $s_{l,CCL}$ augmente progressivement pendant la simulation (Figure 4.8). Aucune diminution de ce paramètre ne peut être obtenue dans l'état actuel du modèle car le séchage n'est pas pris en compte. La valeur de $s_{l,CCL}$ à l'état final est égale à 0.59. Sur la Figure 4.8, nous proposons deux représentations de l'évolution de $s_{l,CCL}$. La première correspond à la variation de $s_{l,CCL}$ en fonction du temps physique t (en bleu sur la Figure 4.8), et la deuxième correspond à la variation de $s_{l,CCL}$ en fonction du nombre d'étapes de calcul (en rouge sur la Figure 4.8).

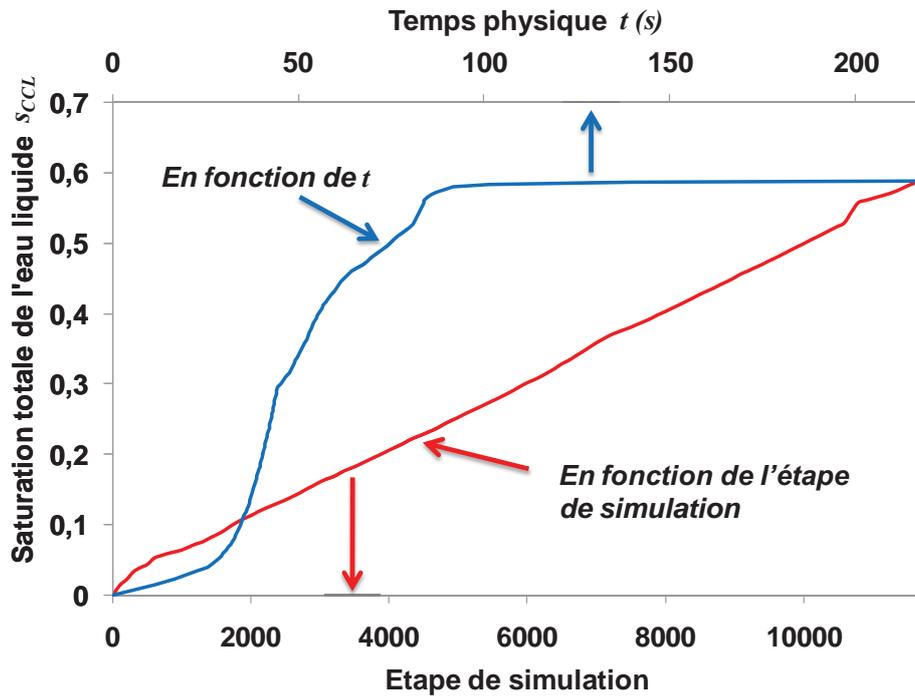


Figure 4.8 Evolution de la saturation totale en eau liquide en fonction du nombre d'étapes de simulation (courbe rouge) et du temps physique de la simulation (courbe bleue).

Nous pouvons remarquer que $s_{l,CCL}$ augmente presque linéairement dans la seconde représentation. Ceci indique que le volume envahi par le liquide est relativement constant à chaque étape de simulation. La densité de courant diminuant progressivement pendant la simulation, le débit de production d'eau liquide diminue donc aussi. Pour avoir un volume envahi par l'eau liquide constant à chaque pas de simulation il faut donc que le temps physique augmente d'une étape à l'autre (Figure 4.8).

La présence de l'eau liquide est aussi caractérisée par le profil de saturation à travers l'épaisseur de la CCL. Trois courbes sont représentées sur la Figure 4.9. Elles correspondent chacune à un profil de $\langle s_l \rangle$ à des temps différents de la simulation. La première montre le résultat obtenu au bout de 30s où nous observons qu'il y a plus d'eau liquide du côté de la GDL que du côté de la membrane où la densité de courant est plus importante. Le profil de saturation évolue rapidement et au bout de 45s la quantité d'eau liquide augmente rapidement du côté de la membrane. A l'état final il y a plus d'eau

liquide du côté membrane et la saturation en eau liquide est presque égale à 1 au niveau de l'interface CCL/PEM.

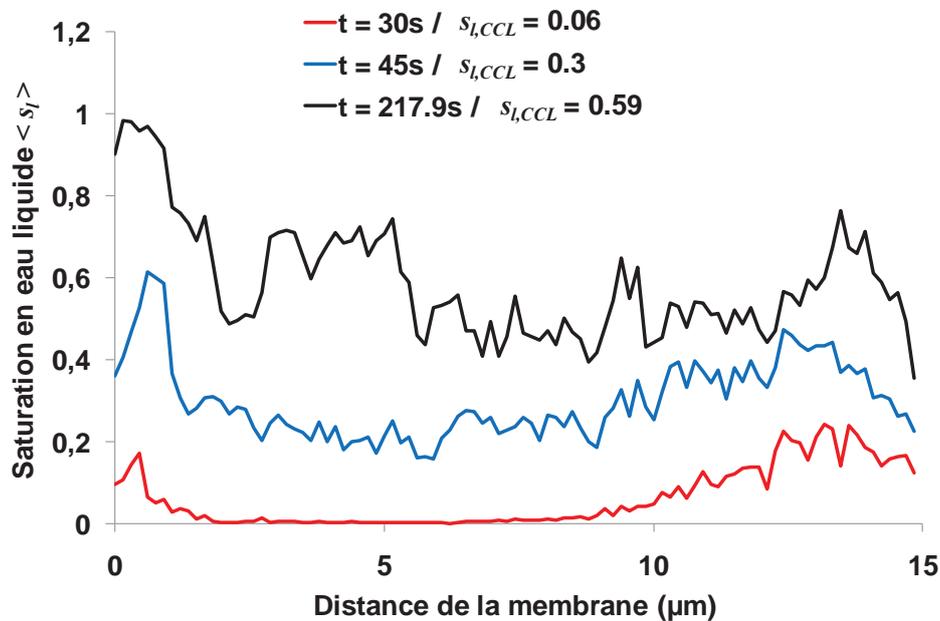


Figure 4.9 Profil de la saturation en eau liquide à travers l'épaisseur de la CCL pour trois temps différents. La membrane est située à gauche et la GDL est située à droite.

Agglomérats « actifs »

Les agglomérats actifs ont été définis dans le Chapitre II comme les agglomérats qui produisent de l'eau liquide. Dans le modèle complet, tous les agglomérats sont considérés actifs électro-chimiquement (les surfaces des agglomérats sont considérées comme des points triples). En conséquence, tous les agglomérats produisent de l'eau sous forme vapeur ou liquide tant qu'ils sont alimentés par le réactif : l'oxygène. Dans ce qui suit nous réutiliserons le terme « actif » pour faire référence aux agglomérats qui produisent de l'eau liquide. Un des paramètres de sortie est le pourcentage des agglomérats produisant de l'eau liquide, au niveau de toute la CCL f_{CCL} , et à travers son épaisseur $\langle f \rangle$.

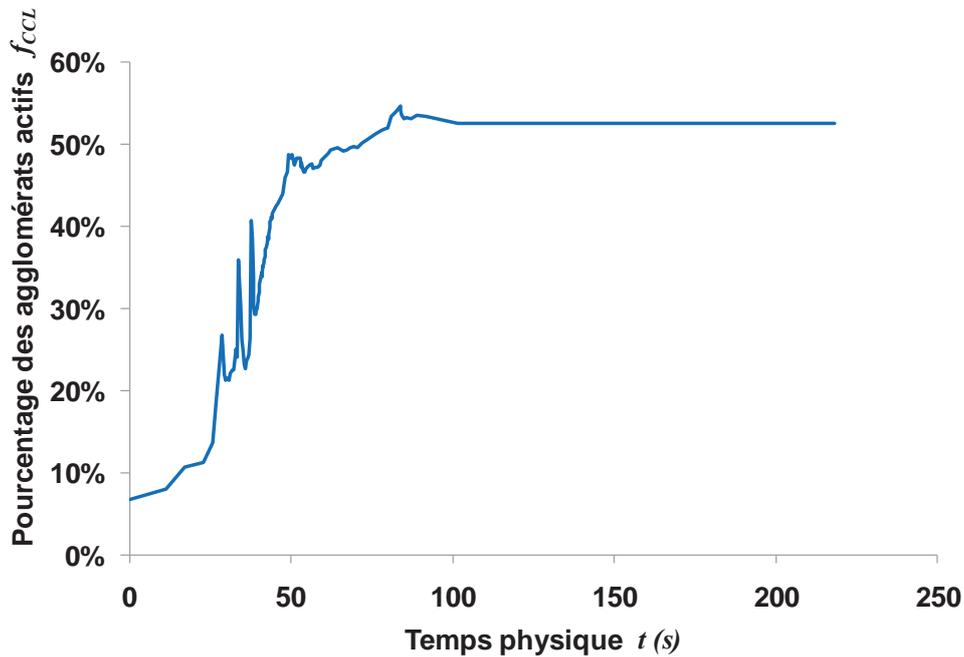


Figure 4.10 Evolution du pourcentage d'agglomérats actifs dans toute la CCL en fonction du temps physique de la simulation.

Sur la Figure 4.10 nous observons une augmentation de f_{CCL} durant la simulation. Des pics sont observés. Ils correspondent à des cycles activation/noyage de certains agglomérats. En effet, l'invasion du réseau par de l'eau liquide entraîne une augmentation locale de la pression partielle de la vapeur d'eau, ce qui réduit les flux d'évaporation au niveau des agglomérats. Les agglomérats concernés se mettent à produire de l'eau liquide qui par la suite envahit les pores et les liens qui entourent ces agglomérats. Le noyage des pores empêche l'oxygène d'accéder à la surface de ces agglomérats qui deviennent dès lors complètement inactifs (aucune activité électrochimique).

Des profils à travers l'épaisseur du pourcentage des agglomérats actifs sont présentés sur la Figure 4.11. Les trois cas présentés correspondent à des valeurs différentes du temps physique de la simulation : $t = 0s$, $t = 30s$ et $t = t_{final} = 217.9s$ respectivement. La première courbe montre que dans les premiers pas de calcul, la production de l'eau liquide se fait principalement dans la moitié de la CCL située du côté GDL. Mais rapidement les agglomérats proches de la membrane commencent à produire

massivement de l'eau liquide. Ces variations dans l'activité des agglomérats sont cohérentes avec les résultats montrés sur la Figure 4.9 concernant la saturation en eau liquide. A l'état final, nous observons d'importantes fluctuations de $\langle f \rangle$ à travers l'épaisseur de la CCL, avec cependant légèrement plus d'agglomérats actifs vers la GDL.

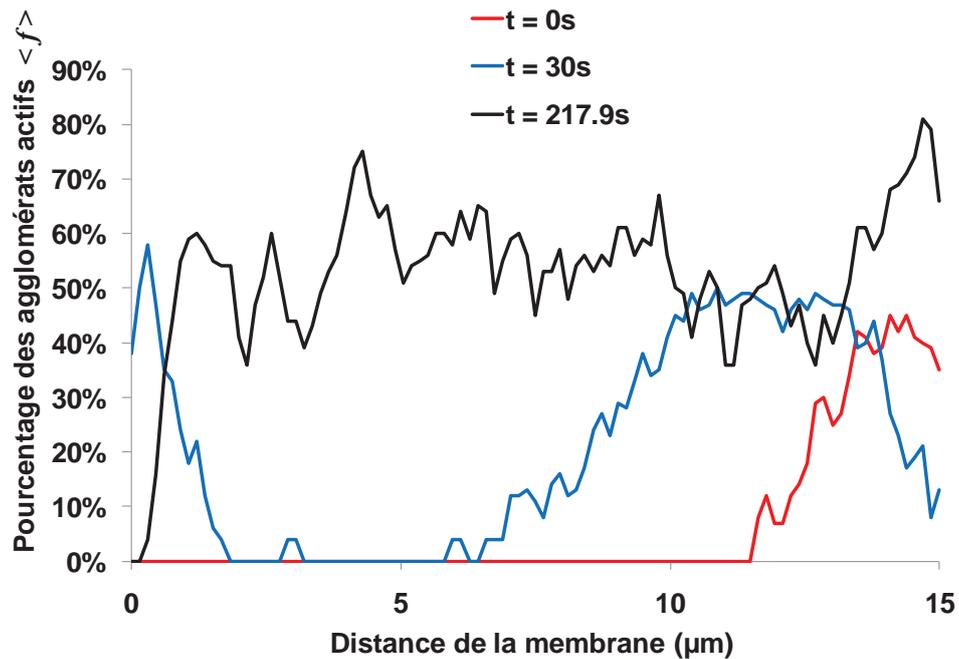


Figure 4.11 Profil du pourcentage d'agglomérats actifs à travers l'épaisseur de la CCL pour trois temps différents de la simulation.

Concentration de l'oxygène

Dans cette partie nous ne présentons pas les résultats obtenus concernant les coefficients de diffusion calculés sur toute l'épaisseur de la CCL. L'étude de ce paramètre de sortie est plus intéressante lorsqu'on fait varier certains paramètres qui sont considérés constants dans cet exemple (par exemple la distribution des tailles des liens, la mouillabilité...).

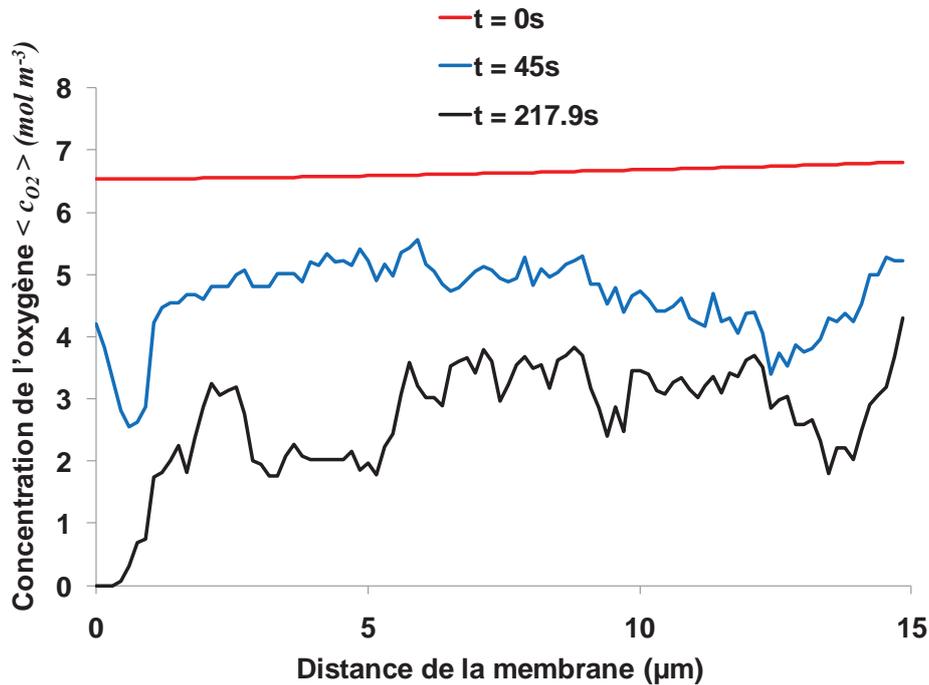


Figure 4.12 Profils de concentration en oxygène moyennée sur tous les pores situés à la même distance de la membrane.

Concernant les profils de la concentration en oxygène illustré sur la Figure 4.12, la courbe qui correspond à l'instant initial montre que la consommation de l'oxygène conduit à une légère diminution de la concentration du côté de la membrane. Ceci suggère que la diffusion de l'oxygène n'est pas très limitante dans le cas d'une CCL sèche avec la distribution des tailles de liens considérée dans cet exemple. Comme la valeur de $\langle c_{O_2} \rangle$ est calculée par rapport à tous les pores qu'ils soient noyés par l'eau ou non, la valeur de la concentration diminue avec l'augmentation de la saturation liquide. Les profils de $\langle c_{O_2} \rangle$ sont en accord avec les résultats obtenus concernant les profils de $\langle s_l \rangle$ (nous avons choisi de présenter $\langle c_{O_2} \rangle$ comme donnée de sortie afin de pouvoir vérifier cette cohérence).

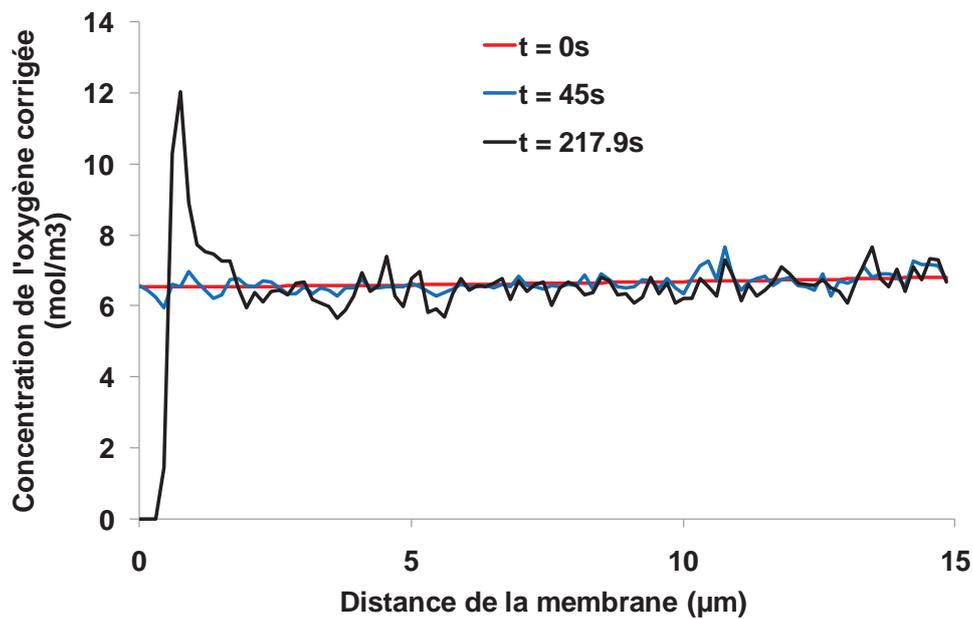


Figure 4.13 Profils de la concentration de l'oxygène corrigée par la valeur de la saturation liquide.

Afin d'obtenir un ordre de grandeur de la concentration de l'oxygène calculée dans les pores non noyés uniquement, nous corrigeons la valeur de $\langle c_{O_2} \rangle$ par la valeur de $\langle s_l \rangle$ comme suit : $\langle c_{O_2} \rangle_{poressecs} = \langle c_{O_2} \rangle / (1 - \langle s_l \rangle)$. La Figure 4.13 montre le résultat obtenu grâce à cette correction. Nous constatons alors que la valeur de la concentration $\langle c_{O_2} \rangle_{poressecs}$ ne varie pas beaucoup à travers l'épaisseur de la CCL. Cette correction est cependant approximative, et conduit notamment à des valeurs très grandes quand la saturation locale est très élevée, ce qui est le cas à l'interface CCL/PEM à l'instant final. Le fait que la valeur de la concentration d'oxygène ne varie pas beaucoup à travers l'épaisseur de la CCL est l'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi de faire une moyenne sur les pores noyés ou non pour calculer $\langle c_{O_2} \rangle$.

La concentration de la vapeur d'eau

Des profils de concentration en vapeur d'eau sont présentés sur la Figure 4.14. Nous pouvons observer une accumulation de la vapeur d'eau vers la membrane. Même si cette accumulation n'est pas très importante, elle permet d'augmenter la pression partielle de la

vapeur jusqu'à ce qu'elle soit très proche de la pression de vapeur saturante. L'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau entraîne une diminution de l'évaporation de l'eau liquide, ce qui conduit finalement à l'augmentation de la production de l'eau liquide. La concentration en vapeur d'eau diminue légèrement pendant la simulation. Ceci est une conséquence de la diminution de l'activité de la CCL en termes de production d'eau.

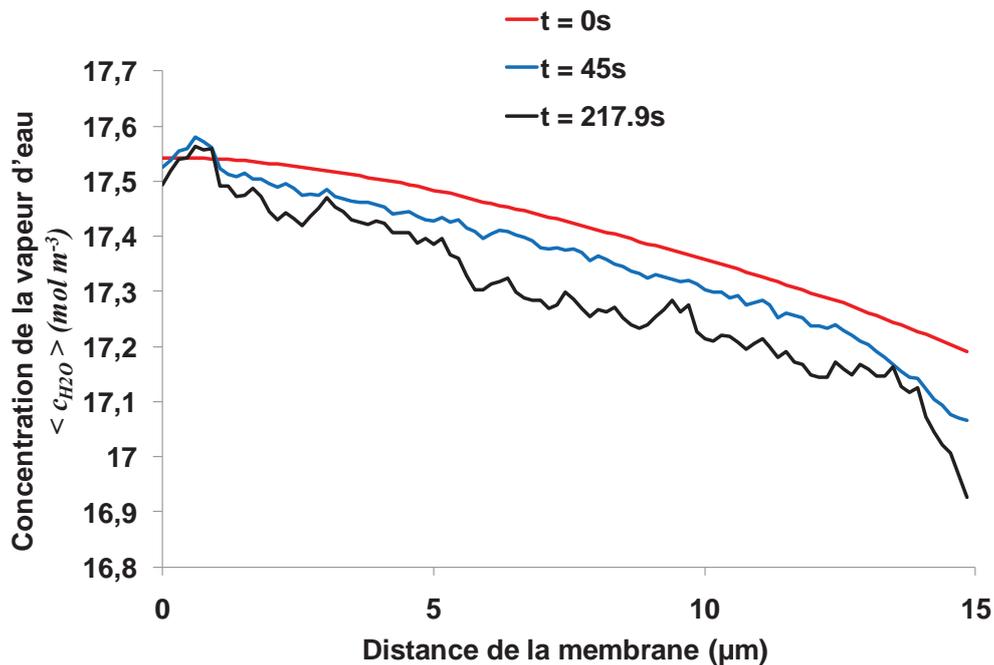


Figure 4.14 Profils de concentration en vapeur d'eau à travers l'épaisseur de la CCL.

Les potentiels protoniques et électroniques

La variation des potentiels $\langle \psi_{e^-} \rangle$ et $\langle \psi_{H^+} \rangle$ pendant la simulation est très faible (Figure 4.15). Le potentiel électronique reste quasiment invariant sur toute l'épaisseur de la CCL. Quant au potentiel protonique, nous observons une variation entre 20 et 25% entre les interfaces CCL/PEM et CCL/GDL. Ce résultat montre bien qu'en ce qui concerne le transport de charges, le transport des protons est le facteur limitant pour la CCL simulée.

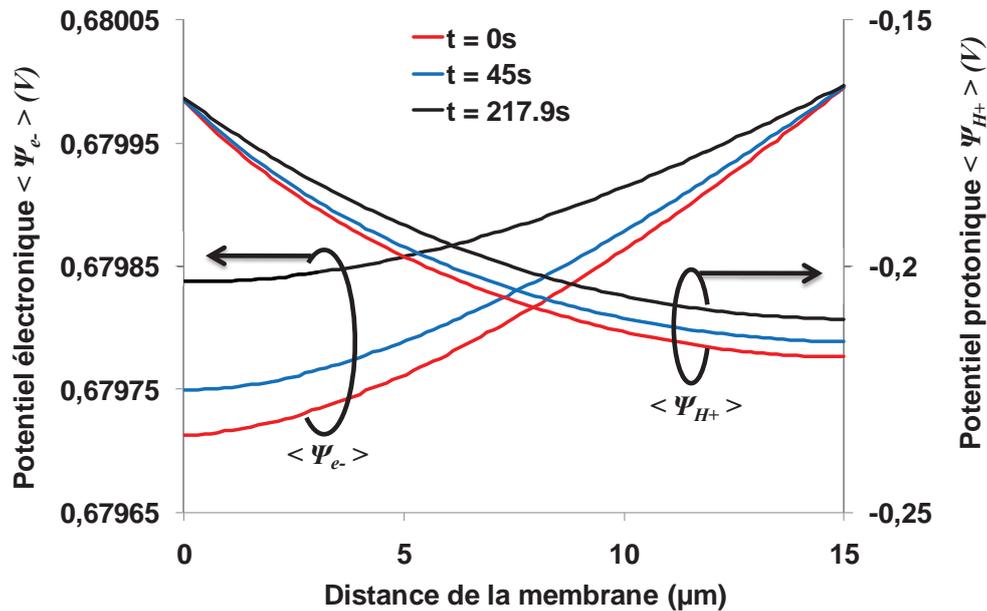


Figure 4.15 Profils des potentiels protonique et électronique à travers l'épaisseur de la CCL.

La température

Les sources principales de chaleur dans la CCL sont la réaction exothermique de la réduction de l'oxygène et l'effet Joule dû à la résistance des matériaux (carbone et Nafion®) aux transports des charges. La température est plus élevée côté membrane que côté GDL. L'écart entre la température maximale et la température minimale à travers l'épaisseur de la CCL diminue pendant la simulation. Cet écart est de 0.7 K au début de la simulation, et il est de 0.38 K à la fin de la simulation. L'élévation maximale de la température par rapport à la condition aux frontières (353 K) est de l'ordre de 1.57 K . L'effet Joule lié au transport des protons dans la membrane et au transport des électrons dans les GDLs n'est pas pris en compte dans ce modèle. Vu le profil de la densité de courant illustré sur la Figure 4.7, la température la plus élevée doit être à l'interface CCL/PEM. Les résultats obtenus (Figure 4.16) conduisent à une valeur maximale de la température située à environ $2\text{ }\mu\text{m}$ de l'interface CCL/PEM. Ce résultat est dû à l'influence de la résistance au transfert de chaleur côté anode.

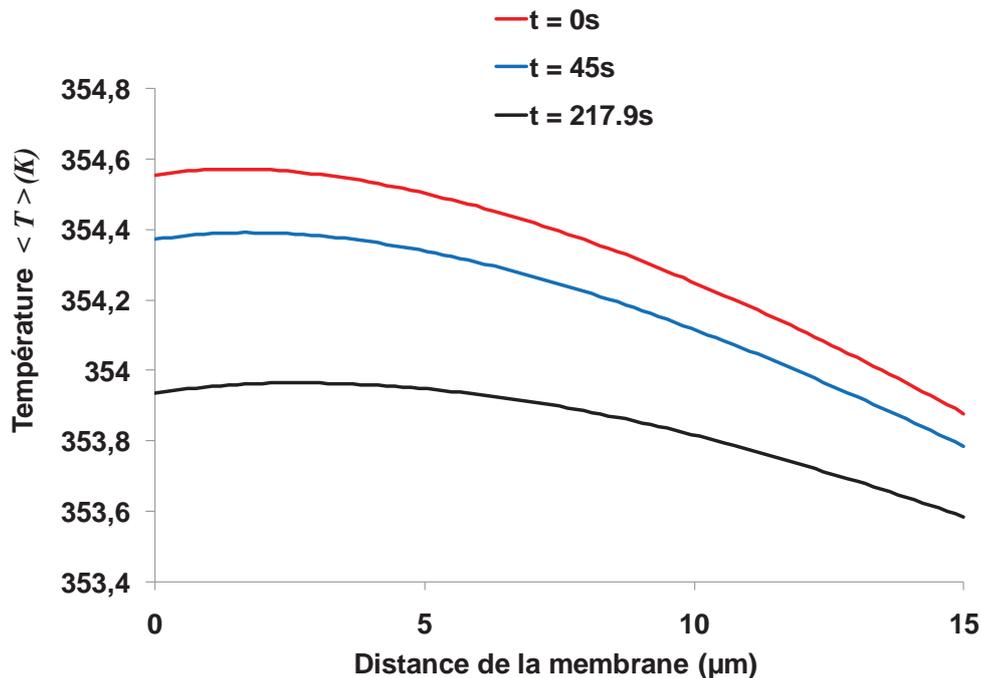


Figure 4.16 Profils de température à travers l'épaisseur de la CCL.

On peut noter que Kulikovsky et McIntyre [6] trouvent un profil similaire de température à travers une CCL de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur, en utilisant une solution analytique des équations du transport de chaleur. Dans leur modèle consacré uniquement à la CCL, la valeur maximale de température est atteinte exactement à l'interface CCL/PEM.

2.4. Analyse générale

L'exemple qui a été présenté dans cette partie permet d'avoir une idée générale sur les phénomènes intervenant dans la CCL selon notre modèle. D'une façon générale, nous constatons que le transport des protons est plus limitant que le transport des gaz par diffusion. Nous constatons aussi que la répartition de l'eau liquide à travers l'épaisseur de la CCL varie fortement pendant le fonctionnement.

La production nette en eau liquide dépend du rapport entre l'évaporation et la production de l'eau par la réaction électrochimique. D'après les profils de concentration en vapeur d'eau (Figure 4.14) et de fraction d'agglomérats actifs (Figure 4.11) nous constatons que la production d'eau liquide dans le premier pas de calcul n'est pas située dans la région où la pression partielle de la vapeur d'eau est la plus grande (côté membrane). Ces observations ne sont pas contradictoires. Les profils de température présentés sur la Figure 4.16 permettent de les expliquer. En effet, le fait que la CCL soit beaucoup plus active du côté de la membrane conduit à une élévation plus importante de la température dans cette région. Ceci correspond à une pression partielle de la vapeur d'eau à l'état d'équilibre liquide/vapeur plus élevée. En conséquence, les flux d'évaporation deviennent plus importants, ce qui diminue la production d'eau sous forme liquide.

Cependant, l'effet de la limitation (blocage par la saturation) du transport de gaz par diffusion entraîne une accumulation de la vapeur d'eau près de la membrane. Ce qui augmente la pression partielle de la vapeur d'eau surtout au niveau de l'interface CCL/PEM, où la température est légèrement plus faible. Cet enchaînement de circonstances entraîne la diminution de l'évaporation et donc une production d'eau sous forme liquide à l'interface CCL/PEM (Figure 4.11). A partir du moment où l'eau liquide est produite à côté de la membrane, la pression partielle de la vapeur d'eau devient plus proche de la pression de vapeur saturante et par la suite plus d'agglomérats deviennent actifs (produisent de l'eau sous forme liquide). Cette augmentation de la production en eau liquide est conditionnée par l'existence d'un chemin à travers la CCL assurant l'accès de l'oxygène. Ce chemin est bien visible sur la Figure 4.2. Cette analyse est résumée sur le schéma de la Figure 4.17.

Ce type de simulation et d'analyse permet de dégager des pistes éventuelles d'amélioration de la CCL afin d'éviter des chutes de performances importantes. Par exemple, une augmentation des tailles de pores peut faciliter l'évacuation de la vapeur d'eau par diffusion, ce qui peut permettre d'éviter que la pression partielle de la vapeur d'eau atteigne la valeur de la pression de vapeur saturante. Une autre idée peut être aussi de varier la fraction de pores hydrophiles dans la CCL afin de mieux gérer la répartition

de l'eau liquide. Ces pistes éventuelles d'amélioration de la CCL ainsi que d'autres non citées ici doivent être confirmées par des simulations plus adéquates. Même si actuellement beaucoup de paramètres sont très difficiles, voire impossibles, à contrôler pendant les processus de fabrication de la CCL, cela ne doit pas nous empêcher de faire une étude de sensibilité quant à l'effet des différents paramètres sur les performances de la CCL afin de tenter d'identifier les paramètres sur lesquels il est le plus intéressant de faire porter les efforts.

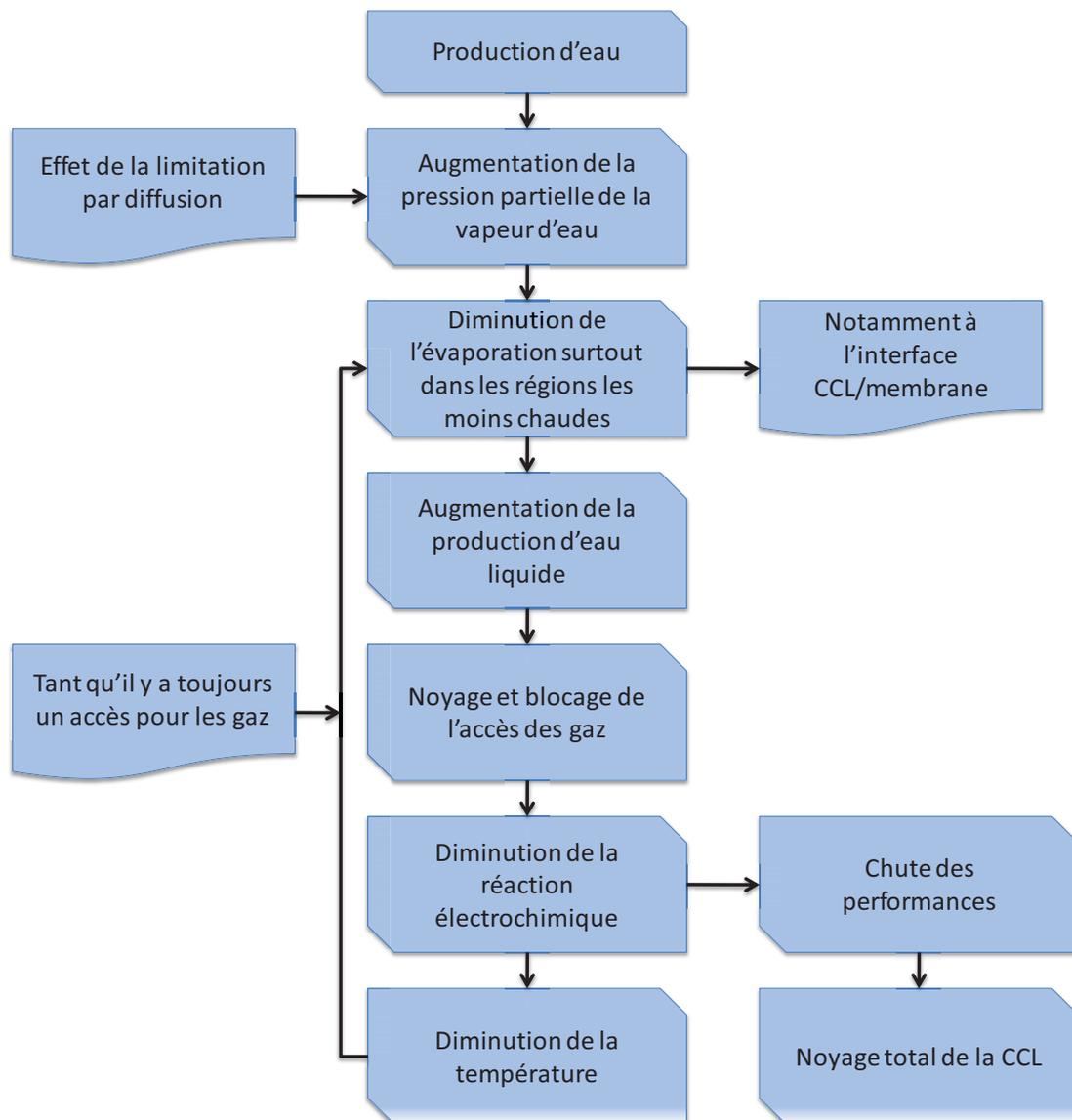


Figure 4.17 Schéma récapitulatif du processus de production de l'eau liquide qui peut conduire éventuellement au noyage de la CCL.

3. Etude de sensibilité

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus lorsque l'on fait varier certains paramètres de conception de la CCL par rapport au cas de référence présenté dans la partie précédente. Toutefois, nous comparons parfois des cas qui sont tous différents du cas de référence. Ce choix est motivé pour les deux raisons principales suivantes :

- Les comparaisons doivent être réalisées dans des conditions similaires afin de bien faire ressortir l'effet du paramètre varié ;
- Le temps de calcul nécessaire pour que les simulations atteignent l'état final est parfois très long, ce qui a limité le nombre de simulations réalisables.

Avant la présentation de chaque résultat, les paramètres qui ont été variés par rapport au cas de référence seront précisés.

3.1. Effet de la distribution des tailles des liens

Deux distributions des tailles des liens sont utilisées dans cette partie, la première qui sera notée « PSD1 » est la même que celle considérée dans le cas de référence. Elle est prise de [7]. La seconde, notée « PSD2 », correspond à la mesure réalisée sur l'échantillon Pt/KB + 30% Ionomère effectuée dans [19]. Dans chaque cas les distributions sont utilisées pour générer les diamètres des liens, et les diamètres des pores sont déterminés de façon à avoir la même porosité dans les deux cas : $\varepsilon = 39\%$. Ces deux distributions sont illustrées sur la Figure 4.18. Le volume cumulé correspond au volume cumulatif généré par les pores de différents diamètres en commençant par les diamètres les plus grands. Ce volume a été rapporté au volume total correspondant à tous les pores. Cette représentation des distributions permet de mieux visualiser la différence principale entre les deux distributions. En effet la PSD1 contient plus de pores de grand diamètre que la PSD2 : par exemple à $d = 50nm$ le volume cumulé pour la PSD1 est supérieur à celui de la PSD2.

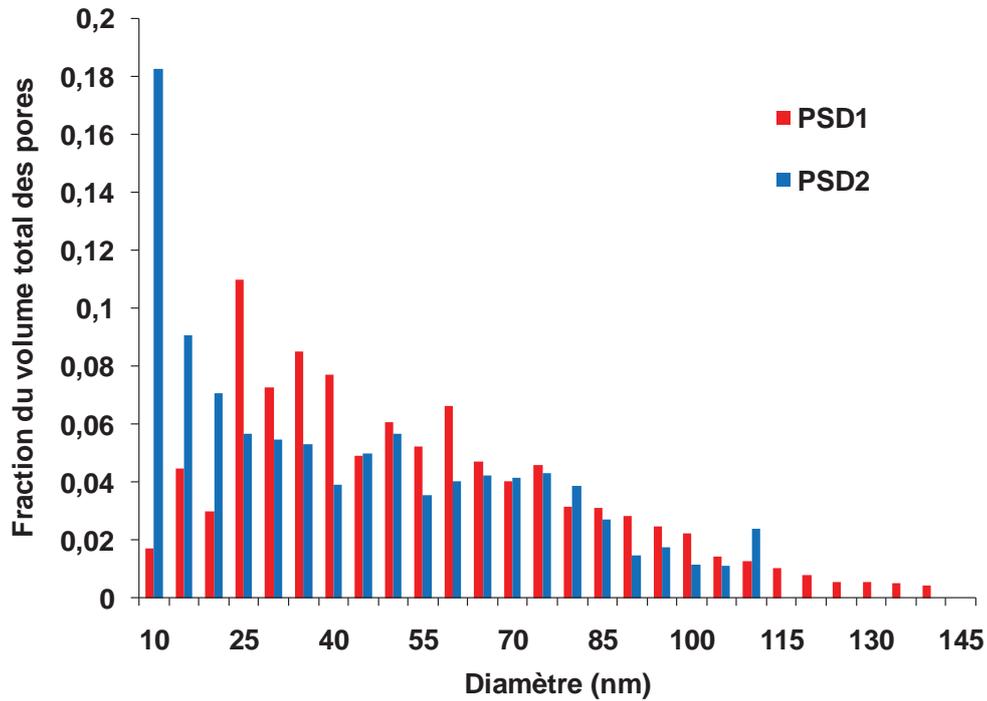


Figure 4.18 Les distributions « PSD1 » et « PSD2 », la porosité est égale à $\varepsilon = 0.39$.

Nous pouvons remarquer que la PSD1 contient plus de pores avec un diamètre compris entre 25nm et 60nm. Tandis que la PSD2 contient plus de pores avec des diamètres inférieurs à 25nm.

Les paramètres qui ont été variés par rapport au cas de référence sont le potentiel protonique à l'interface CCL/PEM, le potentiel électronique à l'interface CCL/GDL et la distribution des tailles des liens. Leurs valeurs respectives sont données sur le Tableau 4.6.

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeurs</i>
$\psi_{H^+,PEM}$	-0.17 V
$\psi_{e^-,GDL}$	0.69 V
Distribution des tailles des liens	PSD1 / PSD2

Tableau 4.6 Récapitulatif des paramètres qui ont été variés par rapport aux cas de référence.

Dans les deux cas simulés avec PSD1 et PSD2, les conditions de pression et de température aux frontières sont les mêmes. Les valeurs des potentiels protonique et électronique aux frontières ont été choisies afin que les densités de courant produites par les deux structures en régime sec (avant la production des premières gouttes du liquide) soient similaires. Les valeurs qui ont été obtenues dans les deux cas sont :

- 778 mA cm^{-2} dans le cas du PSD1,
- 781 mA cm^{-2} dans le cas du PSD2.

Ces valeurs sont très proches l'une de l'autre. Nous supposons que les conditions de fonctionnement des deux CCLs étudiées dans cette partie sont donc assez similaires.

Densité de courant et température à l'instant initial

A l'instant initial, la structure poreuse est encore sèche. La Figure 4.19 montre que les profils de densité de courant dans les cas des CCLs créées à partir de PSD1 et PSD2 sont quasiment les mêmes. La température dans la CCL est dépendante au premier ordre de l'activité électrochimique et de l'effet Joule dû au transport des charges. Comme la distribution de $\langle I_{agg} \rangle$ ne varie pas avec la variation de la distribution des tailles de liens, on s'attend à ce qu'il en soit de même pour le profil de température (voir Figure 4.20).

Tout ceci illustre donc que la distribution des tailles des liens n'a pas un effet très important sur le transport des charges et sur l'activité électrochimique quand il n'y a pas de présence d'eau liquide dans la CCL.

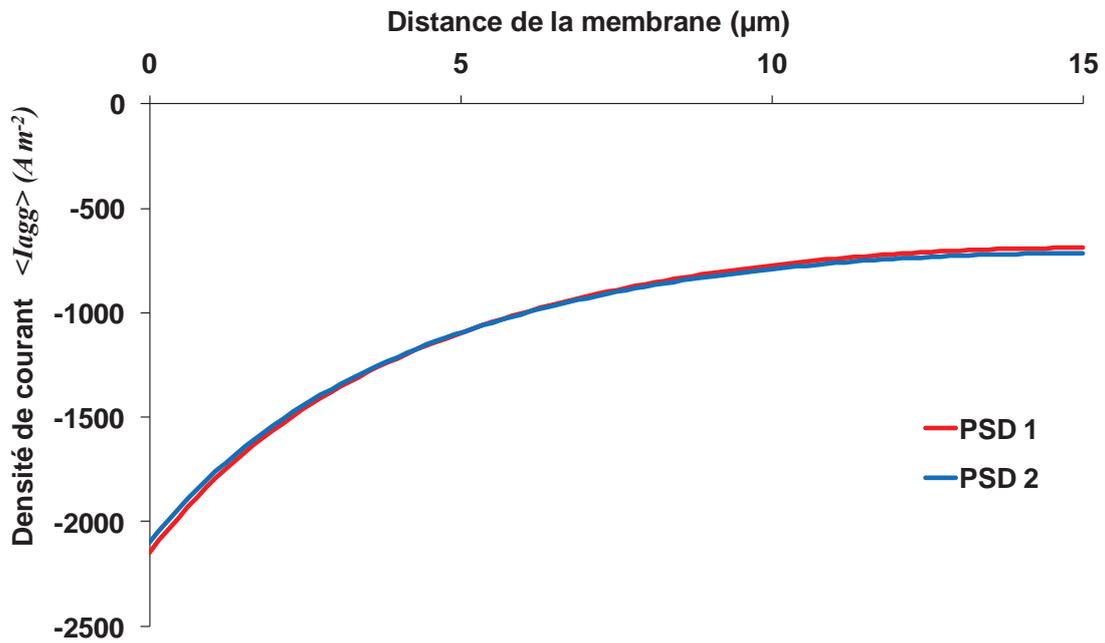


Figure 4.19 Profils de densité de courant à travers l'épaisseur des CCLs générées à partir des deux distributions de tailles des liens. Ces résultats correspondent à l'instant initial de la simulation.

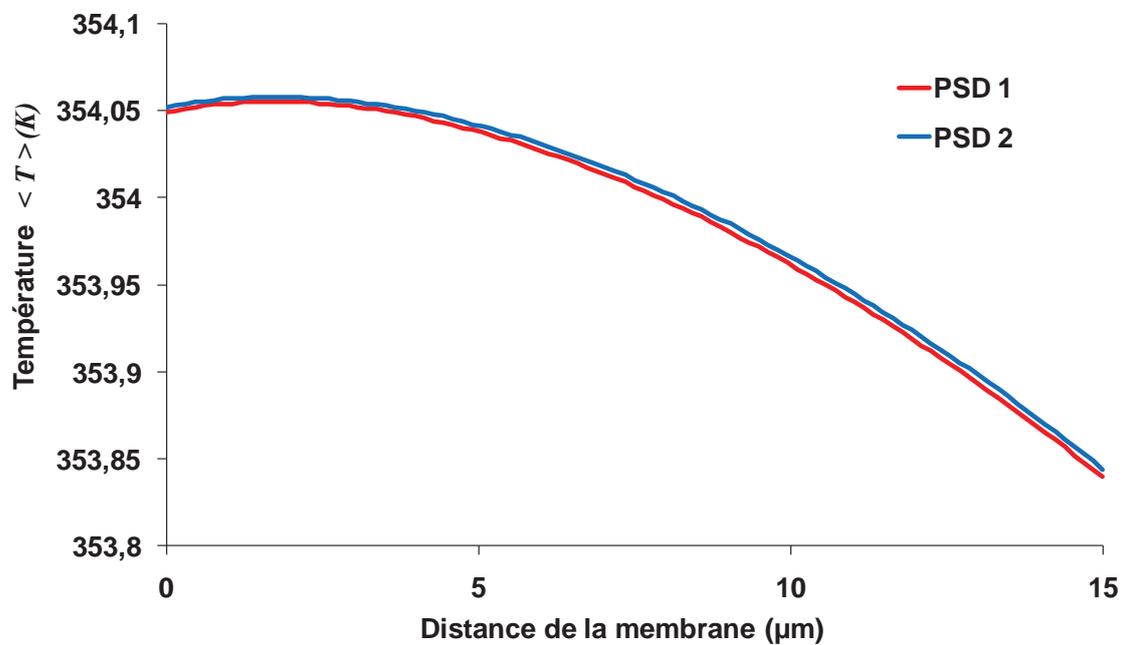


Figure 4.20 Profil de température à travers l'épaisseur des CCLs générées à partir des deux distributions de tailles des liens. Ces résultats correspondent à l'instant initial de la simulation.

Coefficient de diffusion effective

Afin de comparer l'effet des deux distributions sur la diffusion, des coefficients de diffusion de l'oxygène ont été calculés en utilisant le *Modèle_MC*. La démarche utilisée pour calculer ces coefficients est détaillée dans le Chapitre III. Néanmoins, nous rappelons que ces coefficients sont calculés en imposant un gradient de concentration à travers l'épaisseur de la CCL, et que la consommation d'oxygène et la production de l'eau ne sont pas prises en compte dans ce calcul. Seule la présence de l'eau liquide dans la structure poreuse est prise en compte (voir la correction des conductances détaillée dans le Chapitre III).

Les coefficients de diffusion globaux obtenus à l'instant initial (quand la CCL est encore sèche) sont les suivants :

- $8.84 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans le cas de la PSD1,
- $2.06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans le cas de la PSD2.

Le coefficient de diffusion obtenu avec la PSD1 est plus que 4 fois supérieur au coefficient obtenu avec la PSD2. Ce résultat est important car il permet de montrer l'effet de la structure sur le transport diffusif. Cet effet est complètement impossible à estimer par les approches classiques comme la corrélation de Bruggemann [12] qui consiste à corriger le coefficient de diffusion par la porosité suivant la formule suivante :

$$D_{eff} = \varepsilon^{3/2} D_{libre} \quad (70)$$

où D_{eff} dénote le coefficient effectif de diffusion dans le milieu poreux et D_{libre} dénote le coefficient de diffusion dans le milieu libre.

Dans le cas d'une structure comme celle de la CCL cette correction n'est plus valable. Les résultats obtenus avec les deux distributions PSD1 et PSD2 illustrent les limites des corrélations classiques du type Bruggemann. En effet les deux CCLs modélisées ont la

même porosité $\varepsilon = 39\%$. Une correction du coefficient de diffusion par la porosité uniquement conduit à des coefficients de diffusion identiques pour les deux structures. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par nos simulations.

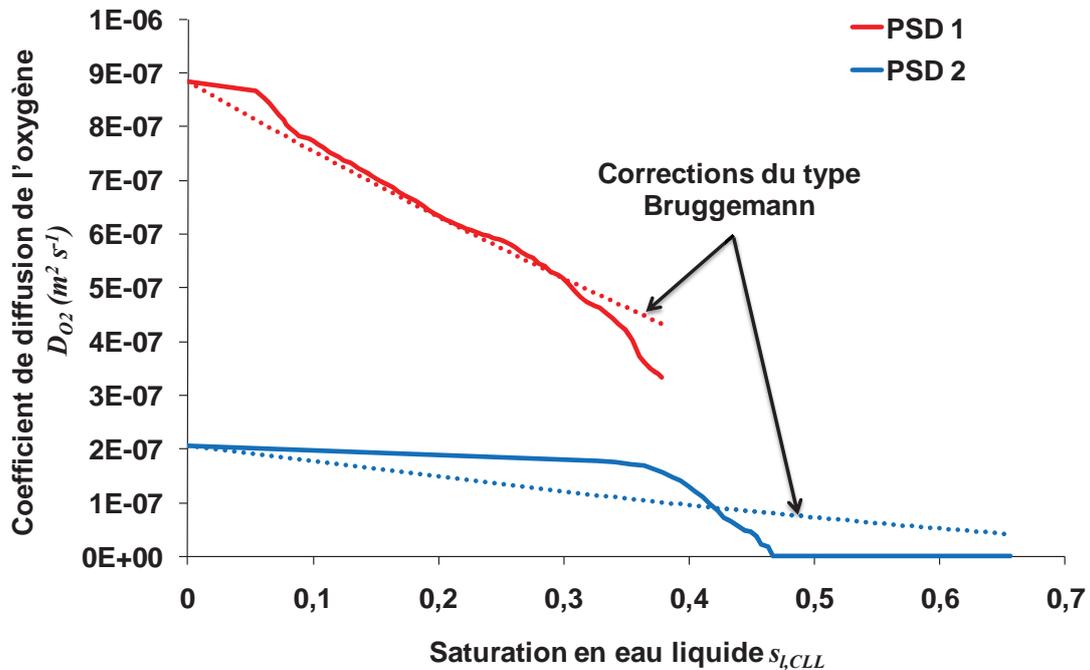


Figure 4.21 Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène pendant l'invasion des CCLs pour les deux distributions de tailles des liens, en fonction de la saturation totale en eau liquide. Les résultats sont comparés à des corrections du type Bruggemann (pointillés).

L'impact de la saturation en eau liquide sur le coefficient de diffusion effectif global lui aussi dépend de la distribution des tailles de pores qui caractérise le milieu poreux. Dans la littérature sur les PEMFC, le coefficient de diffusion effectif dans un milieu partiellement saturé est classiquement déterminé en corrigeant le coefficient de diffusion du milieu sec en fonction de la saturation selon des corrélations similaires à celle de Bruggemann [12] :

$$D_{eff} = (1 - s_l)^{3/2} D_{sec} \quad (71)$$

Sur la Figure 4.21 nous constatons que l'évolution du coefficient de diffusion calculé par notre modèle dans le cas de la PSD1 est proche des résultats obtenus à partir de la corrélation (71). En revanche, les résultats sont notablement différents dans le cas de la PSD2 surtout quand la saturation est supérieure à 0.2. Ces observations montrent que la connaissance de la saturation en eau liquide ne suffit pas pour estimer son effet sur les phénomènes du transport telq que la diffusion du gaz à partir de la corrélation de Bruggemann. Un autre exemple concernant l'effet de la saturation sur le coefficient de diffusion effectif global sera présenté dans la partie 3.3.

La concentration des espèces gazeuses

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure de la CCL a un impact important sur le coefficient de diffusion. Les profils de concentration en oxygène et en vapeur d'eau vont dépendre eux aussi de la distribution des tailles des liens. Cette dépendance est illustrée sur la Figure 4.22 et la Figure 4.23 montrant respectivement les profils des concentrations en oxygène et en vapeur d'eau à l'instant initial de la simulation. À ce moment précis, la CCL est encore sèche et les densités de courant dans les deux CCLs (construites avec les PSD1 et PSD2) sont très similaires (Figure 4.19). Cependant nous observons qu'il y a plus de résistance à la diffusion des gaz dans la CCL construite à partir de la PSD2.

En effet, la source d'oxygène est située vers la GDL, et comme la diffusion dans la structure générée avec la PSD2 est moins bonne, la concentration de l'oxygène vers la membrane est plus faible comparée à celle obtenue dans le cas de la CCL générée avec la PSD1. La vapeur d'eau est elle principalement produite vers la membrane (voir les profils de $\langle I_{agg} \rangle$ sur la Figure 4.19). Le profil de concentration en vapeur d'eau dans le cas de la PSD2 montre que la structure a du mal à évacuer la vapeur d'eau par diffusion vers la GDL, ce qui conduit à une augmentation relative de la quantité de vapeur dans la CCL.

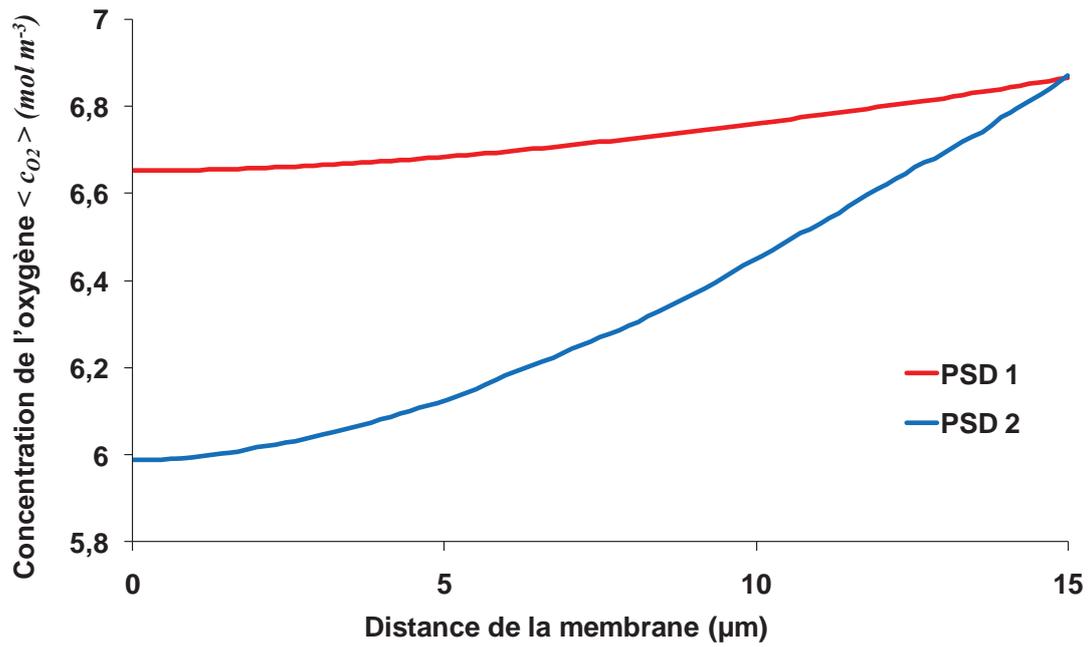


Figure 4.22 Profils de concentration en oxygène à travers l'épaisseur de la CCL à l'instant initial de la simulation.

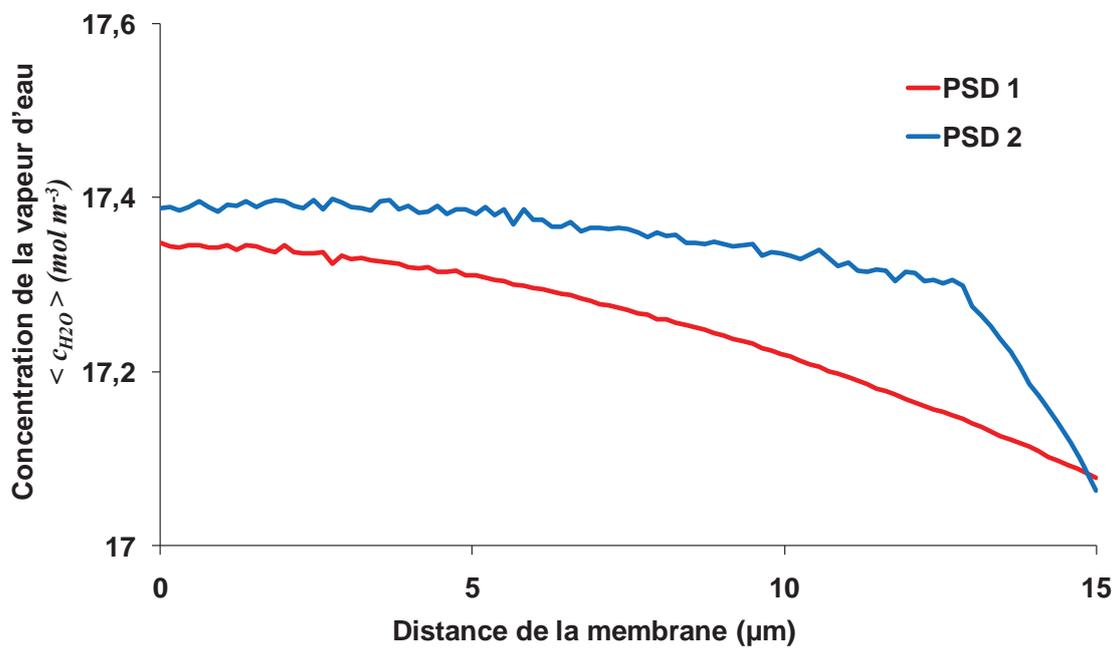


Figure 4.23 Profils de concentration en vapeur d'eau à travers l'épaisseur de la CCL à l'instant initial de la simulation.

Ces profils de concentration des espèces gazeuses vont évoluer pendant la simulation. Nous avons préféré les montrer à l’instant initial car les termes de production et de consommation sont alors à peu près les mêmes pour les deux CCL (voir la Figure 4.19), ce qui permet d’observer plus facilement l’effet de la PSD sur la diffusion des gaz.

Résultats à l’état final

L’état final de la simulation a été atteint au bout de 55s dans le cas de la PSD1 et au bout de 85s dans le cas de la PSD2. Les principales grandeurs obtenues à la fin de la simulation dans les deux cas sont résumées sur le Tableau 4.7.

D’après ces résultats, nous pouvons constater que la PSD1 conduit à une saturation en liquide nettement plus faible à l’état final dans la structure de la CCL, ce qui conduit à des performances meilleures.

<i>Grandeurs</i>	<i>PSD1</i>	<i>PSD2</i>
$s_{l,CCL}$	0.38	0.66
I_{CCL}	587 mA cm^{-2}	382 mA cm^{-2}
f_{CCL}	47%	26%
N_{BT}	1	1

Tableau 4.7 Récapitulatif des principaux résultats obtenus avec les différentes distributions de tailles de liens à la fin de la simulation.

En effet, le fait que la PSD2 contienne plus de petits pores augmente la résistance vis-à-vis de la diffusion, ce qui empêche l’évacuation de la vapeur d’eau vers la GDL. Par la suite, la saturation en eau liquide augmente rapidement du côté de la membrane, ce qui implique un noyage presque complet de la zone la plus active électrochimiquement (voir la Figure 4.24 et la Figure 4.25).

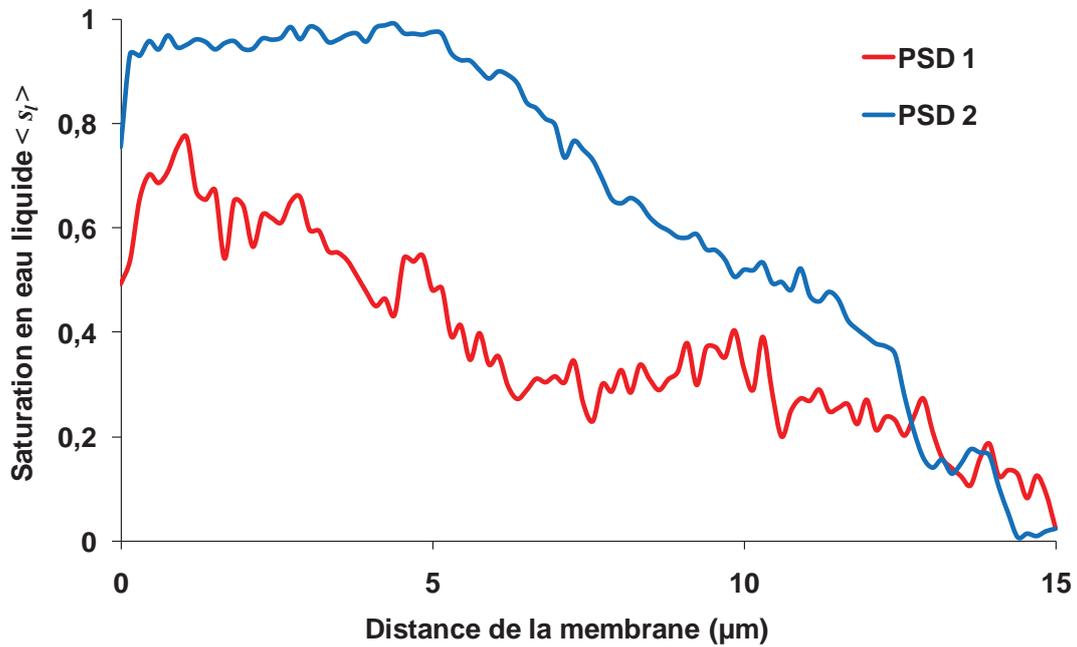


Figure 4.24 Profil de saturation en eau liquide à travers l'épaisseur de la CCL à l'instant final de la simulation.

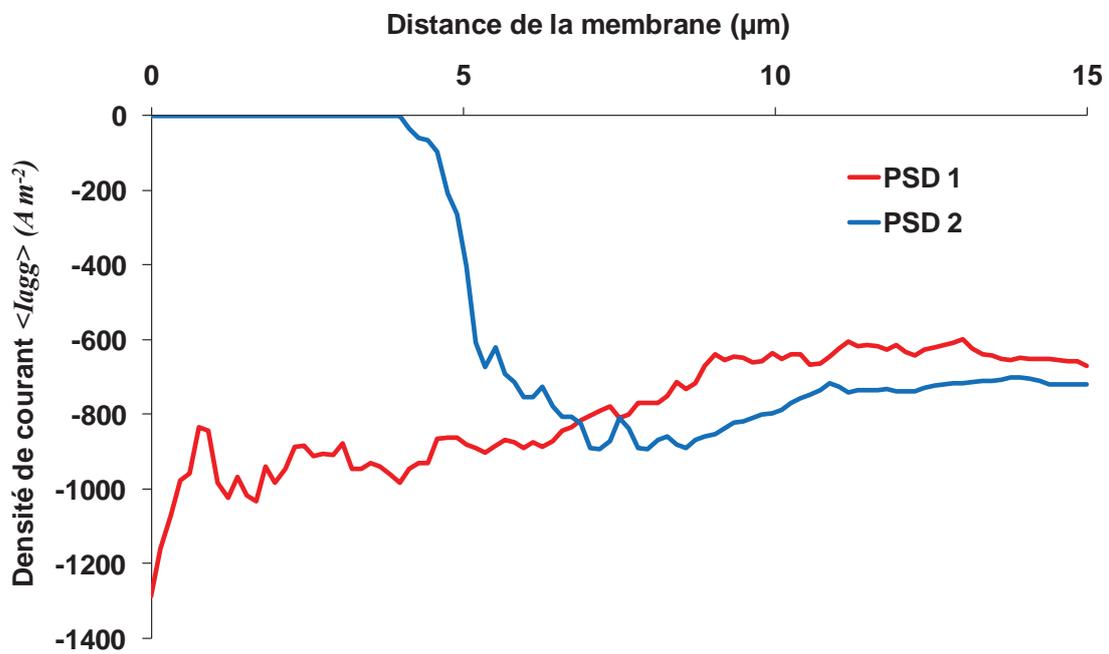


Figure 4.25 Profil de la densité de courant produite à travers l'épaisseur de la CCL à l'instant final de la simulation.

Au fur et à mesure que la CCL se noie du côté de la membrane (dans le cas de la PSD2), la densité de courant produite dans cette région diminue, ce qui entraîne une diminution de la température (Figure 4.26). Ce processus pousse le front d'eau liquide à avancer vers la GDL, jusqu'à ce que les amas liquides cessent de croître (soit en atteignant le point de percée soit du fait du noyage des agglomérats qui les alimentent).

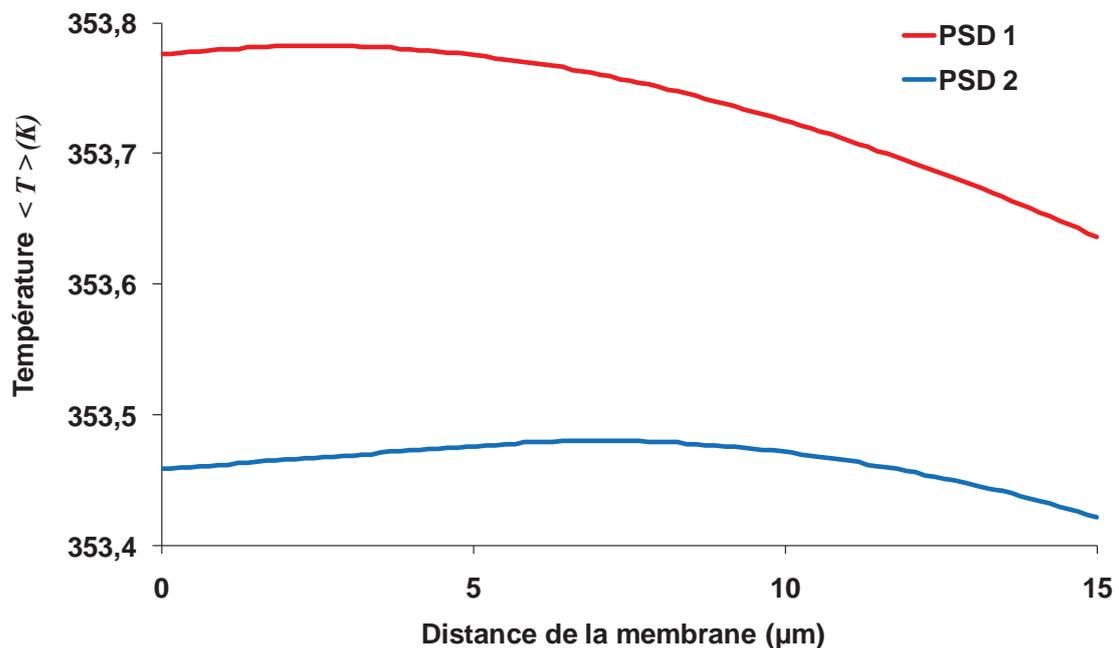


Figure 4.26 Profil de température à l'instant final de la simulation.

Alors que l'effet de la PSD n'est pas très important dans le cas d'une CCL sèche, son effet devient d'une importance primordiale quand l'eau liquide est présente dans la CCL. Actuellement ce paramètre est difficilement contrôlable avec précision lors de la fabrication. Néanmoins, il est possible de le faire varier d'une façon plus ou moins grossière. Le modèle réalisé dans ce travail permet de donner des éléments de réponse concernant les distributions de tailles susceptibles de permettre une meilleure gestion de l'eau, et par la suite une augmentation des performances de la CCL et donc de la pile.

3.2. Une CCL multicouche

Dans cette partie nous étudions l'effet d'une distribution de taille de liens variable dans l'épaisseur de la CCL. L'étude qui a été réalisée est très courte vue le temps qui a été disponible pour réaliser des calculs. Mais elle constitue un bon exemple en ce qui concerne les possibilités d'amélioration de la structure de la CCL.

Dans cette partie nous allons revenir au cas de référence présenté dans la section 2. Le seul paramètre qui est varié est le pourcentage de pores hydrophiles, qui est augmenté à 80%. Cette valeur est choisie car elle conduit à une saturation en eau liquide assez élevée à l'état final ($s_{l,CCL} = 0.72$). La distribution des tailles des liens est la même que celle du cas de référence (c'est la distribution notée PSD1 précédemment). Les cas simulés dans cette partie concernent trois CCL, dont la distribution des tailles des liens est modifiée sur 1/3 de son épaisseur. Les diamètres des liens sont augmentés de 20nm (dans la limite du diamètre maximal) uniquement dans une partie de la CCL qui correspond à l'un des tiers de son épaisseur. Pour cela nous divisons la CCL en trois sous-couches d'épaisseurs égales (5µm) : CCL-PEM (à côté de la membrane), CCL-Milieu (au milieu de la CCL) et CCL-GDL (à côté de la GDL). Ces sous couches sont illustrées sur la Figure 4.27.

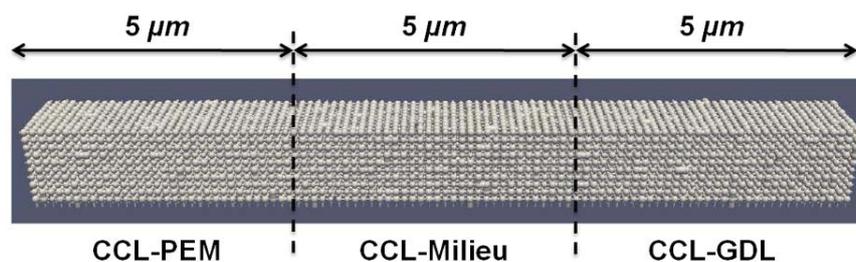


Figure 4.27 Schématisation des trois sous parties de la CCL où la distribution des tailles des liens est modifiée.

Le fait d'augmenter les diamètres de lien d'une des sous couches de 20nm conduit à une augmentation de la porosité qui atteint la valeur de 0.44 au lieu de 0.39 dans le cas de

référence. Les résultats de simulations montrent que, toute l'eau produite s'évapore dans la CCL uniquement dans le cas où la sous couche modifiée correspond à la partie CCL-GDL. Dans les deux autres cas, de l'eau liquide est présente dans la structure de la CCL. Dans le cas où la partie CCL-PEM est modifiée, 8% des agglomérats sont actifs à l'instant initial alors que dans le cas où la partie CCL-Milieu est modifiée 47% des agglomérats sont actifs à l'instant initial (dans le cas de référence 8% des agglomérats sont actifs à l'instant initial).

En effet, le fait d'augmenter la taille des liens dans la région proche de la GDL facilite considérablement l'évacuation de la vapeur d'eau par diffusion vers la GDL. Nous avons observé dans la partie précédente (voir Figure 4.23) qu'une résistance plus élevée à la diffusion de la vapeur d'eau dans le cas de la PSD2, entraîne un gradient plus important dans la zone proche de la GDL. Dans le cas étudié ici, l'augmentation des diamètres des liens dans la région CCL-GDL a permis de réduire cette résistance au transport des gaz, ce qui a limité l'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau dans la structure de la CCL.

D'autre part, le processus d'invasion observé dans le cas de référence a montré que les premiers agglomérats actifs sont situés vers la GDL (voir la Figure 4.11), car cette zone correspond à une température moins élevée par rapport au reste de la CCL. Le fait d'augmenter les diamètres des liens dans cette zone permet d'augmenter la valeur de la pression de vapeur saturante dans les pores, et donc d'augmenter la valeur des flux d'évaporation.

Malheureusement les simulations dans les cas de la présence de l'eau liquide n'ont pas pu être terminées (à cause d'une procédure automatique qui arrête les calculs qui durent plus de 720h), mais ces résultats préliminaires suggèrent qu'il est possible d'éviter le noyage partiel ou total de la CCL en construisant une CCL composée de plusieurs sous-couches dont les propriétés de structure sont choisies convenablement. Le modèle développé dans ce travail peut permettre de guider le développement de ce type de CCL multicouches.

3.3. Effet de la mouillabilité

Les résultats du Chapitre II ont montré que le pourcentage de pores hydrophiles joue un rôle très important sur la répartition de l'eau liquide dans une structure poreuse similaire à celle de la CCL. En conséquence, il paraît important d'étudier l'effet de ce paramètre sur les performances de la CCL grâce au modèle plus complet de la CCL qui a été détaillé dans le Chapitre III. Comme la mouillabilité de la CCL est un paramètre très mal connu, nous faisons varier le pourcentage de pores hydrophiles dans une gamme très large, de 0% à 100%, afin de comprendre comment une meilleure maîtrise de ce paramètre pourrait permettre d'améliorer la gestion de l'eau dans la CCL. Un des intérêts du modèle de réseau de pores développé dans ce travail est la possibilité d'étudier des CCL avec une mouillabilité mixte, (voir Chapitre I).

La CCL étudiée dans cette partie est la même que celle du cas de référence avec des différences qui sont résumées dans le Tableau 4.8 (sauf mention contraire).

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeurs</i>
$\psi_{H+,PEM}$	-0.17 V
$\psi_{e-,GDL}$	0.69 V
Distribution des tailles de liens	PSD1 / PSD2
Pourcentage des pores hydrophiles	Entre 0% et 100% avec un pas de 10%

Tableau 4.8 Paramètres variés par rapport au cas de référence pour l'étude de l'impact de la mouillabilité.

Les valeurs de potentiels protonique et électronique ont été choisies pour avoir la même densité de courant à l'instant initial pour les deux distributions des tailles de liens.

En effet les cas présentés dans cette partie sont les mêmes que ceux présentés dans la partie 3.1, où deux distributions de tailles de liens ont été considérées. Cependant dans cette partie nous allons nous focaliser sur l'effet du pourcentage des pores hydrophiles.

Nous rappelons que 10% des pores hydrophiles par exemple signifie que 10% des pores et 10% des liens sont choisis aléatoirement pour avoir un angle de contact « hydrophile ».

Effet de la fraction de pores hydrophiles

La Figure 4.28 montre l'effet de l'augmentation du pourcentage des pores hydrophiles sur la valeur de la densité de courant totale obtenue à l'état final de la simulation. Les résultats montrent que l'évolution de I_{CCL} est presque la même pour les deux distributions de tailles des liens. En conséquence, les résultats présentés dans ce qui suit concerneront uniquement le cas de la PSD1.

Quand le pourcentage des pores hydrophiles varie de 0% à 10% les performances augmentent considérablement. Elles diminuent ensuite progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale à 50% de pores hydrophiles. A 60%, les performances augmentent de nouveau, puis elles diminuent plus rapidement jusqu'à atteindre une valeur très faible à 100% des pores hydrophiles.

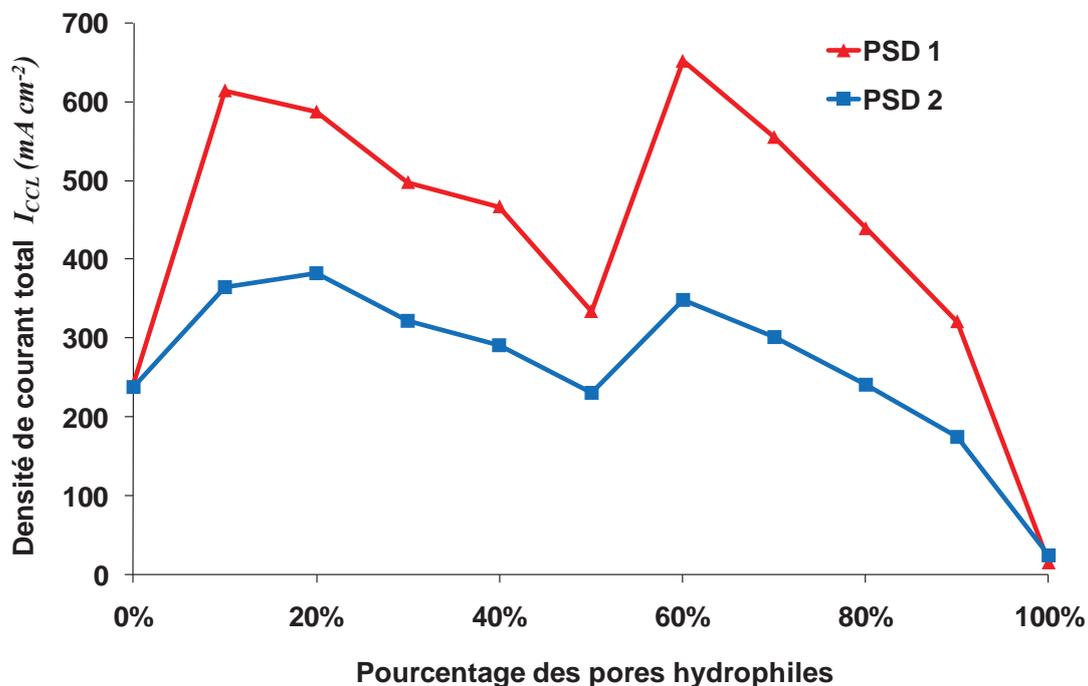


Figure 4.28 Evolution de la densité de courant totale en fonction du pourcentage de pores hydrophiles. Les valeurs correspondent à l'instant final de la simulation.

Dans le cas d'une CCL complètement hydrophile, ces résultats indiquent un noyage quasi complet de la CCL. La Figure 4.29 montre en effet que la valeur de la saturation liquide dans la CCL est quasiment égale à 1. Dans le cas d'une CCL complètement hydrophobe, la quantité d'eau liquide présente dans la CCL est moins importante que dans le cas d'une CCL hydrophile (Figure 4.29). Un résultat similaire a été obtenu avec le modèle macro-homogène développé par Das et al. [10]. Ce résultat est cohérent avec le fait que dans une structure poreuse hydrophile, la pression partielle de la vapeur saturante est faible (effet Kelvin) ce qui conduit à la diminution des flux d'évaporation et par conséquent à plus de production d'eau liquide.

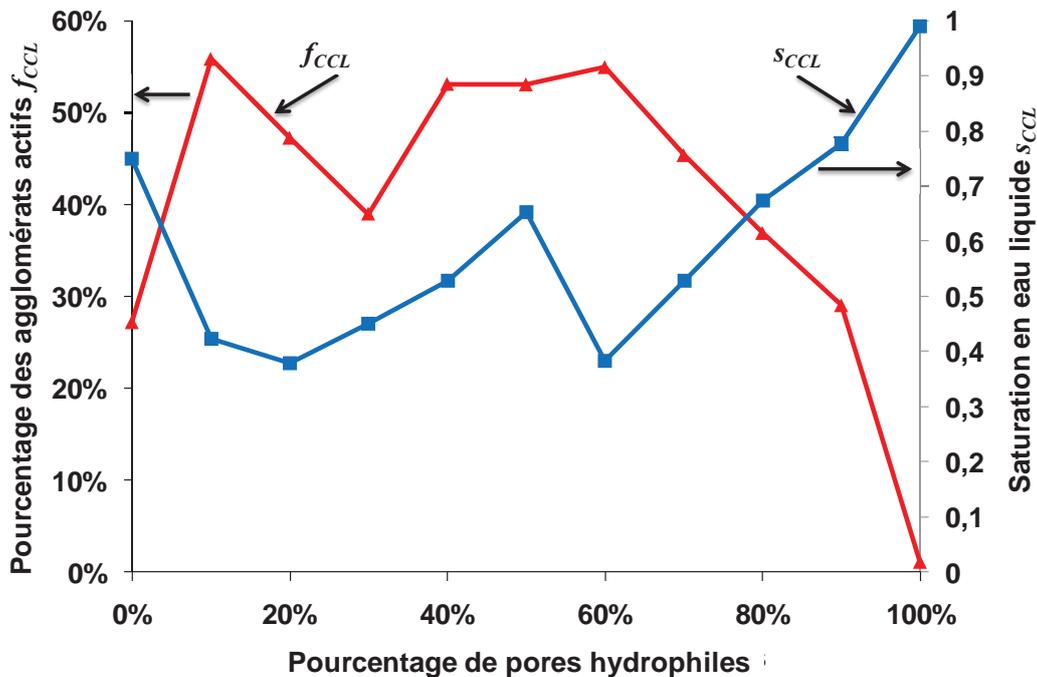


Figure 4.29 Evolution de la saturation totale en eau (bleu + carré) et du pourcentage d'agglomérats actifs (rouge + triangle) en fonction du pourcentage des pores hydrophiles. Les résultats correspondent à l'état final de la simulation avec la PSD1.

On peut noter également que les « patterns » d'invasion plus compacts dans un milieu suffisamment hydrophile sont également de nature à faciliter le blocage de l'accès des gaz. Certes ces « patterns » permettaient de faciliter l'évacuation de l'eau liquide en

dehors de la CCL comme le prédisait le modèle décrit dans le Chapitre II. Cependant, la prise en compte du transport de gaz conduit à un résultat différent, notamment dans le cas d'une structure 100% hydrophile. Cette brève comparaison entre les résultats du modèle de transport d'eau liquide seul et ceux du modèle plus complet (cf. Chapitre III) illustre bien l'importance du couplage entre les différents phénomènes de la CCL.

L'évolution de la saturation de l'eau liquide dans la CCL est quasiment l'inverse de l'évolution de I_{CCL} quand le pourcentage des pores hydrophiles varie (voir Figure 4.28 et Figure 4.29). Ceci montre bien que la quantité d'eau liquide présente dans la CCL a un effet direct sur les performances. Plus il y a d'eau liquide dans la CCL, moins bonnes sont les performances. Cette règle n'est pas respectée avec une grande précision, mais elle reste valable globalement. Par exemple, à 50% de pores hydrophiles la saturation est légèrement inférieure à celle pour 80% (0.65 à 50% contre 0.67 à 80%). Cependant, la densité de courant produite à 80% est supérieure à celle pour 50% (333 mA cm^{-2} à 50% contre 439 mA cm^{-2} à 80%). L'origine de ces différences est expliquée dans la suite.

En observant sur la Figure 4.29 l'évolution du pourcentage d'agglomérats actifs (produisant de l'eau liquide) nous pouvons constater que la production de l'eau liquide n'est pas liée directement aux performances, ni à la saturation totale dans la CCL. Par exemple dans les cas de 50% et 60% de pores hydrophiles, les pourcentages des agglomérats actifs sont très proches, par contre les saturations liquide dans la CCL ainsi que les densités de courant totale sont très différentes :

- Dans le cas de 50% nous avons $s_{l,CCL} = 0.65$ et $I_{CCL} = 333 \text{ mA cm}^{-2}$,
- Dans le cas de 60% nous avons $s_{l,CCL} = 0.38$ et $I_{CCL} = 651 \text{ mA cm}^{-2}$.

Comme le fonctionnement de la CCL n'est pas le même à travers son épaisseur, ces observations suggèrent que la mouillabilité affecte la façon dont l'eau liquide est répartie dans la structure et en conséquence la production de l'eau liquide ainsi que son évacuation.

Les variations de I_{CCL} présentées sur la Figure 4.28 sont le résultat d'une compétition entre la production de l'eau liquide et son évacuation vers la GDL. En effet, l'augmentation du pourcentage de pores hydrophiles conduit à une augmentation de la production de l'eau liquide (les sites hydrophiles diminuent la capacité d'évacuation de l'eau par l'évaporation). D'autre part, l'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau permet d'améliorer le transport protonique qui est un facteur limitant dans le fonctionnement d'une CCL. Ainsi tant que la quantité d'eau produite n'est pas très importante la CCL arrive bien à l'évacuer vers la GDL tout en gardant des bonnes performances (cas d'un pourcentage des pores hydrophiles entre 10% et 20% par exemple).

Au-delà de 20% de pores hydrophiles l'eau liquide produite devient beaucoup plus importante par rapport à la capacité de la CCL à l'évacuer, ce qui conduit au noyage et à la chute des performances (cas par exemple d'un pourcentage de 50%). Quand la valeur de 60% de pores hydrophiles est atteinte, le processus de l'évacuation de l'eau liquide devient meilleure (voir Chapitre II, où les résultats indiquent que l'augmentation de la fraction de pores hydrophiles permet de mieux évacuer l'eau liquide), Les performances augmentent alors à nouveau. Cependant, quand la CCL devient majoritairement hydrophile le noyage devient à nouveau plus fréquent et la CCL s'arrête quasiment de fonctionner quand elle est complètement hydrophile.

Afin de comprendre comment l'augmentation du pourcentage des pores hydrophiles améliore l'évacuation de l'eau liquide, nous allons étudier plus en détails des cas spécifiques.

Différentes formes de la répartition de l'eau dans la CCL

Prenons par exemple les cas de 50% et de 80% de pores hydrophiles. Ces cas correspondent à des valeurs très proches en termes de saturation totale de l'eau liquide: 0.65 (50%) et 0.67 (80%). Par contre la densité de courant obtenue avec 80% est plus élevée que celle obtenue avec 50% (333 mA cm^{-2} à 50% contre 439 mA cm^{-2} à 80%). La

différence n'est pas énorme mais elle est significative. En regardant le profil de la saturation à travers l'épaisseur nous constatons que le cas avec 80% des pores hydrophiles possède un profil plus uniforme comparé à celui pour 50% (Figure 4.30).

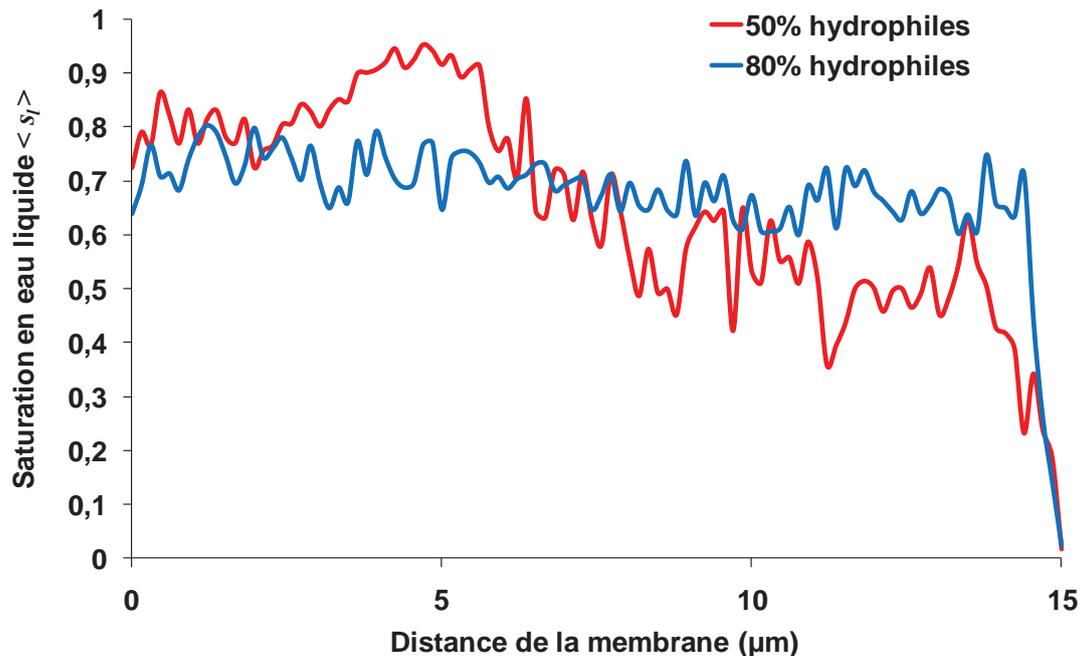


Figure 4.30 Profils de saturation en eau liquide à travers l'épaisseur de la CCL pour différentes valeurs du pourcentage de pores hydrophiles. Les résultats correspondent à l'instant final.

La visualisation de la répartition de l'eau liquide pour ces deux cas permet d'avoir plus d'information sur l'effet de la mouillabilité. La Figure 4.31 qui correspond au cas à 50% de pores hydrophiles, montre que la répartition de l'eau liquide dans la CCL est très « aléatoire ». Le chemin du passage du gaz est très tortueux. Quant au cas de 80% de pores hydrophiles, nous observons une sorte de cheminée d'eau liquide située entre la membrane et la GDL (Figure 4.32). Cette répartition de l'eau laisse dans ce cas un chemin plus direct pour le passage du gaz.

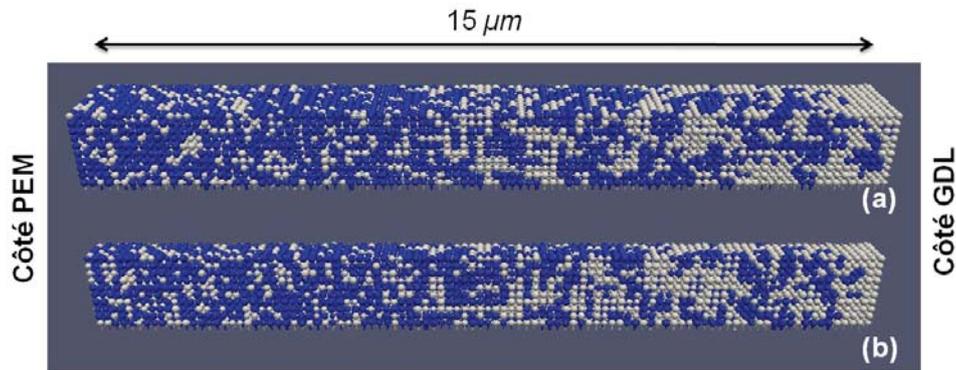


Figure 4.31 Visualisation de la répartition de l'eau liquide (en bleu) dans le réseau représentant la CCL. (a) vue d'ensemble du réseau, (b) coupe à la moitié du réseau dans la direction de l'épaisseur. Les éléments en gris clair représentent la phase gazeuse. Ce résultat correspond au cas de 50% de pores hydrophiles.

En effet, quand la CCL est plus hydrophile, la probabilité pour qu'un chemin continu depuis l'interface CCL/PEM jusqu'au l'interface CCL/GDL soit composé que des pores hydrophiles augmente. L'existence de ce chemin permet de laisser libres des passages pour le transport des gaz.

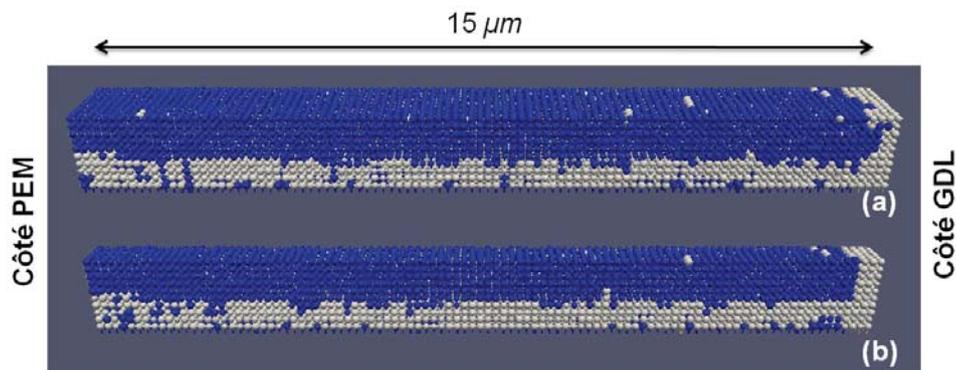


Figure 4.32 Visualisation de la répartition de l'eau liquide (en bleu) dans le réseau représentant la CCL. (a) vue d'ensemble du réseau, (b) coupe à la moitié du réseau dans la direction de l'épaisseur. Les éléments en gris clair représentent la phase gazeuse. Ce résultat correspond au cas de 80% de pores hydrophiles.

L'effet de cette distribution de l'eau liquide sur le profil de la densité de courant est très visible (Figure 4.33). La partie de la CCL située du côté de la membrane est complètement inactive (aucune activité électrochimique n'est enregistrée) dans le cas de

50% de pores hydrophiles. Ceci est un résultat du blocage du gaz (oxygène) qui n'arrive pas à diffuser jusqu'à l'interface CCL/PEM.

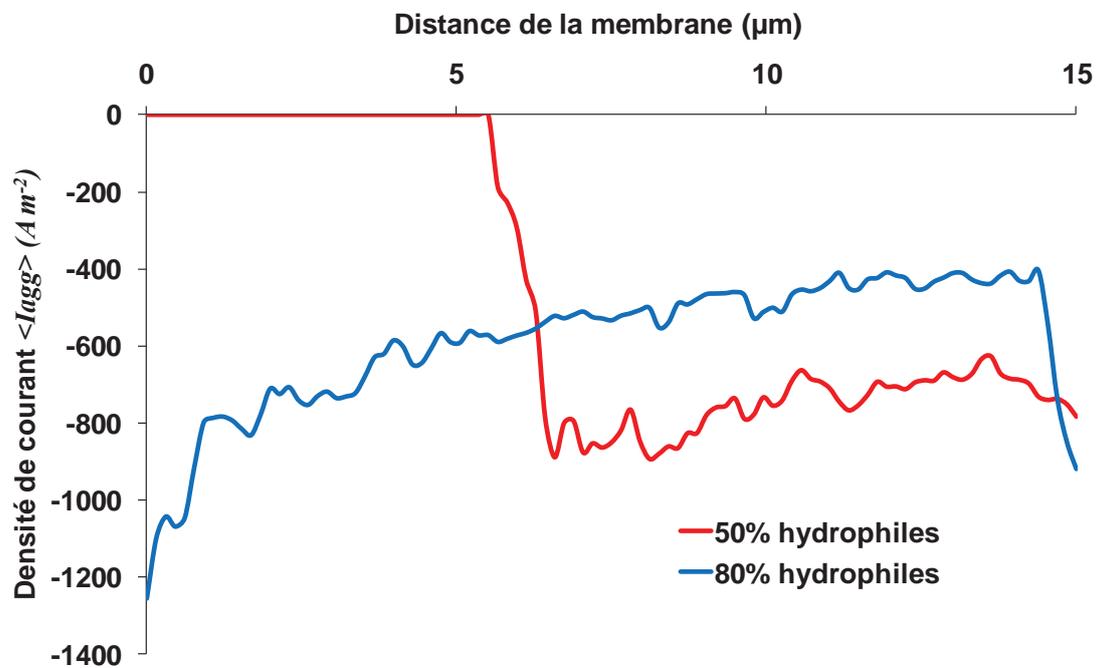


Figure 4.33 Profils de la densité de courant à travers l'épaisseur de la CCL obtenus à la fin de la simulation pour deux pourcentages différents de pores hydrophiles.

Par ailleurs, nous remarquons que dans la région de la CCL située entre $6\mu\text{m}$ et $15\mu\text{m}$ de la membrane, la densité de courant produite pour 50% est plus importante que pour 80% (Figure 4.33). Ceci est une conséquence de la saturation liquide plus importante dans cette région quand le pourcentage de pores hydrophiles est égal à 80% (Figure 4.30). A partir d'un tel résultat, nous pouvons proposer des pistes d'amélioration de la CCL en faisant varier le pourcentage des pores hydrophiles le long de l'épaisseur afin d'optimiser le fonctionnement de chaque région de la CCL. Ici encore, même si le contrôle d'un paramètre comme la mouillabilité n'est pas (pour l'instant) maîtrisé par les techniques de fabrication actuelles. Il n'en reste pas moins intéressant d'utiliser le modèle afin de donner des pistes d'optimisation qui seront sans doute envisageables dans le futur quand les méthodes de fabrication auront progressé. Ceci est présenté dans le paragraphe 3.4.

Effet de la saturation sur la diffusion de l'oxygène

Auparavant, dans cette sous-partie, nous revenons sur l'effet de la saturation sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. Précédemment nous avons constaté que la répartition de l'eau liquide est affectée par le pourcentage de pores hydrophiles. Pendant la simulation de l'invasion des CCL pour différentes valeurs de ce dernier paramètre, le coefficient de diffusion effectif global de l'oxygène a été calculé à chaque étape de la simulation. Les résultats obtenus pour 10%, 50% et 80% de pores hydrophiles sont présentés sur la Figure 4.34. En dehors du pourcentage de pores hydrophiles, les conditions des simulations correspondent au cas de référence.

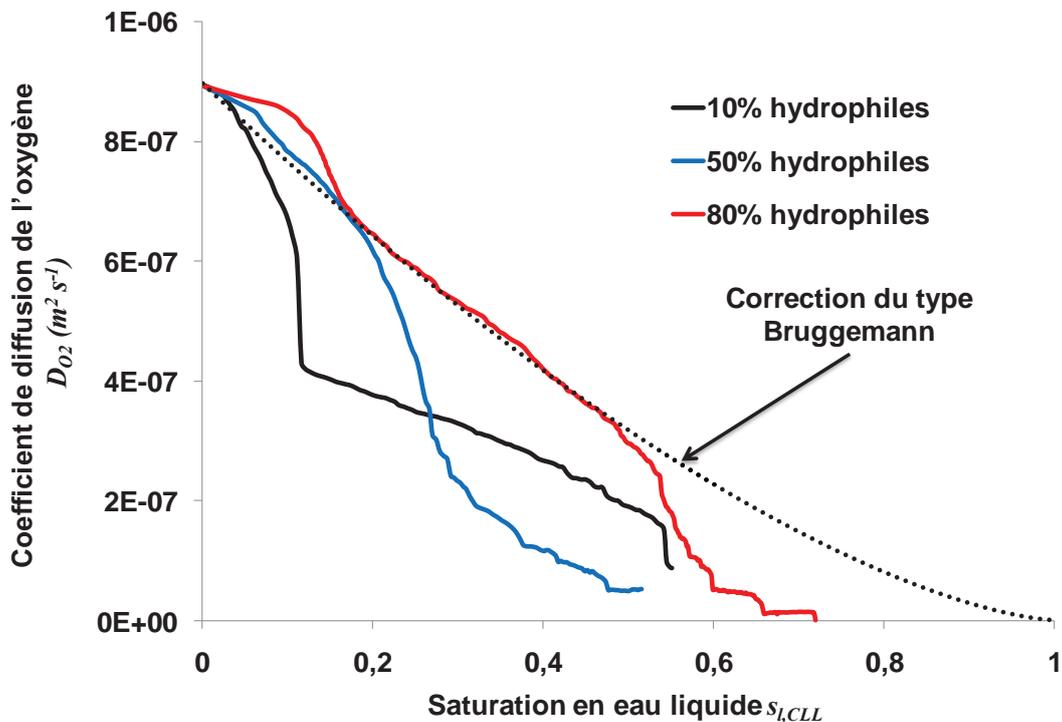


Figure 4.34 Evolution du coefficient de diffusion effectif global de l'oxygène en fonction de la saturation en eau liquide. Les résultats sont obtenus lors de l'invasion de la CCL et sont comparés à la correction classique de Bruggemann.

La Figure 4.34 montre bien que la valeur de la saturation liquide n'est pas du tout suffisante pour représenter l'effet de la présence de l'eau liquide sur la diffusion des gaz.

Néanmoins, une relation de type Bruggemann (voir l'équation (71), page 228) peut être utile pour représenter les résultats de façon simple dans certains cas, par exemple quand la CCL est à 80% hydrophile (mais pas pour toutes les valeurs de la saturation).

3.4. Une autre CCL multicouche

Dans cette partie, quelques exemples de l'effet de la variation du pourcentage de pores hydrophiles à travers l'épaisseur de la CCL sont présentés. Les simulations ont été réalisées pour le cas de référence, en faisant varier uniquement le pourcentage de pores hydrophiles. La CCL est divisée en deux régions principales (Figure 4.35) :

- La première partie, notée CCL-PEM, correspond au 1/3 de la CCL situé du côté de la membrane. Son épaisseur est donc égale à $5\mu m$.
- La deuxième partie, notée CCL-GDL, correspond au 2/3 restant de la CCL du côté de la GDL. Son épaisseur est égale à $10\mu m$.

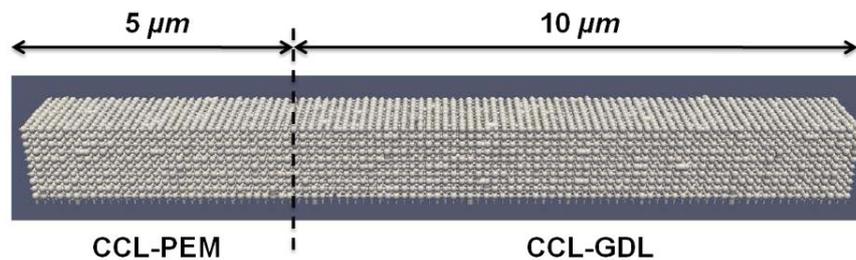


Figure 4.35 Illustration des régions de la CCL où le pourcentage de pores hydrophiles a été varié.

<i>Cas étudié</i>	<i>CCL-PEM</i>	<i>CCL-GDL</i>
CCL-50-80	50%	80%
CCL-80-50	80%	50%

Tableau 4.9 Récapitulatif des deux CCL avec des pourcentages de pores hydrophiles variables dans l'épaisseur. Les deux colonnes de droite correspondent aux valeurs du pourcentage de pores hydrophiles dans les deux régions de la CCL.

Nous allons comparer deux cas particuliers qui sont résumés sur le Tableau 4.9. Les CCLs modélisées auront l'une des régions 50% hydrophile et l'autre 80% hydrophile.

D'autres cas ont été étudiés, mais uniquement les deux cas présentés sur le Tableau 4.9 ont été jugés intéressants.

Comparaison générale

Les valeurs des principaux paramètres de sortie obtenues à la fin des simulations sont présentées sur le Tableau 4.10.

<i>Paramètre</i>	<i>CCL-50-80</i>	<i>CCL-80-50</i>
I_{CCL}	569 mA cm^{-2}	160 mA cm^{-2}
$s_{l,CCL}$	0.64	0.90
f_{CCL}	43%	19%
N_{BT}	1	9
t_{final}	64s	75s

Tableau 4.10 Récapitulatif des principaux paramètres de sortie.

La configuration CCL-50-80 permet d'avoir des résultats bien meilleurs que ceux obtenus dans le cas de la CCL-80-50. La CCL-80-50 conduit à une valeur de saturation très élevée : 0.9. Sachant que la densité de courant à l'état initial était quasiment la même dans les deux cas (Figure 4.36), nous pouvons conclure que la distribution des pores hydrophiles le long de la CCL a un impact très important sur les performances. D'après les résultats montrés sur la Figure 4.33 concernant la comparaison entre une CCL 50% hydrophile et une autre 80% hydrophile, le cas CCL-80-50 semble être une solution qui permet d'améliorer les performances. Cependant, les simulations réalisées pour les cas CCL-50-80 et CCL-80-50 montrent exactement le contraire. Cet exemple illustre la nature complexe des phénomènes qui ont lieu dans la CCL.

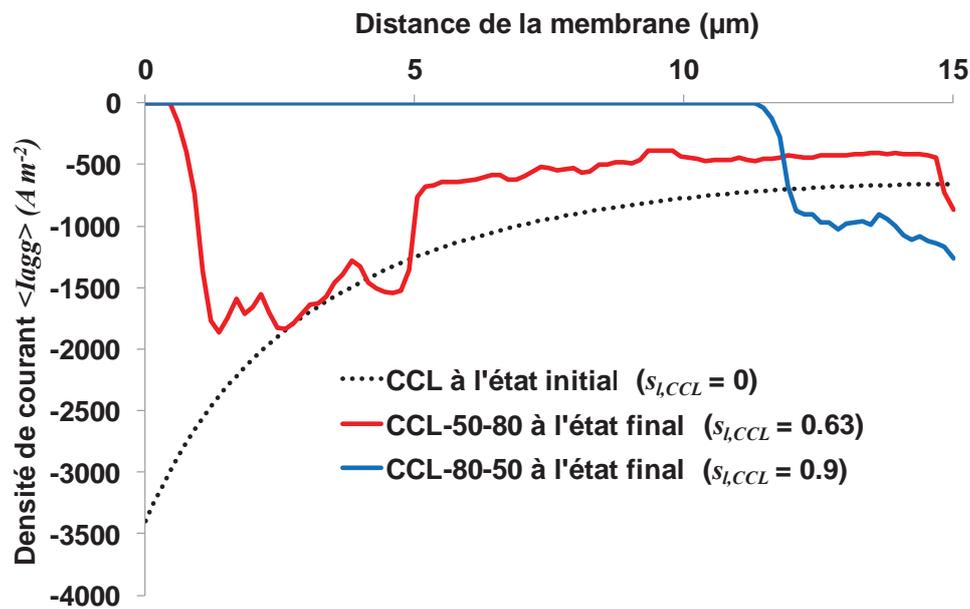


Figure 4.36 Profils de la densité de courant à travers l'épaisseur de la CCL. La courbe à l'état initial correspond aux deux configurations CCL-50-80 et CCL-80-50.

Comme cela est illustré sur le Figure 4.37, la majorité de la couche ne produit plus de courant dans le cas de la CCL-80-50 (la CCL est noyée sur presque toute son épaisseur). Dans l'autre cas (CCL-50-80) la CCL a subi une dégradation d'environ 37% pendant le processus d'invasion. La Figure 4.37 montre bien le noyage qu'a subi la CCL-80-50 surtout dans la zone proche de la membrane.

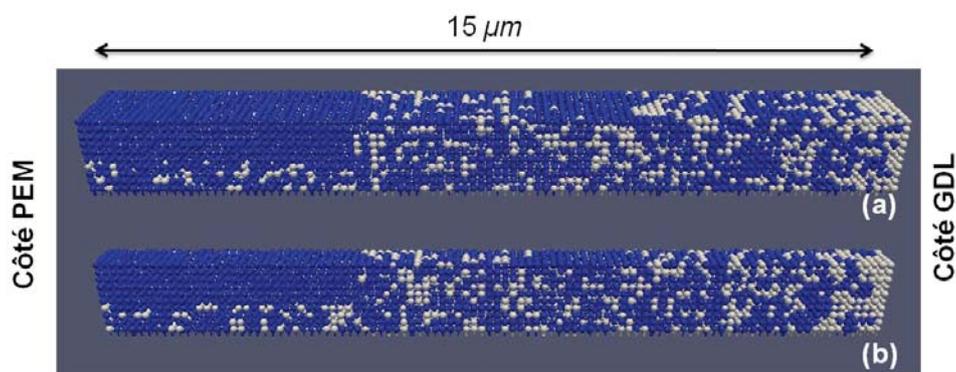


Figure 4.37 Visualisation de la répartition de l'eau liquide (en bleu) dans la CCL-80-50 à l'instant final de la simulation. (a) vue d'ensemble de toute la CCL modélisée, (b) coupe médiane dans la direction de l'épaisseur.

Les régions CCL-PEM et CCL-GDL sont identifiables très facilement sur la Figure 4.38. La forme compacte des amas liquides dans la région la plus hydrophile est évidente. La région CCL-PEM est beaucoup moins noyée par l'eau liquide comparée au cas d'une CCL uniformément à 50% hydrophile (cf. Figure 4.31).

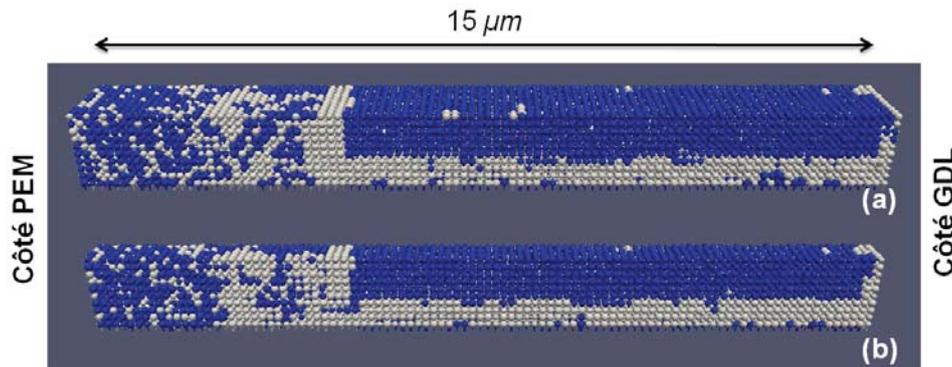


Figure 4.38 Visualisation de la répartition de l'eau liquide (en bleu) dans la CCL-50-80 à l'instant final de la simulation. (a) vue d'ensemble de toute la CCL modélisée, et (b) coupe médiane dans la direction de l'épaisseur.

Les processus d'invasion dans les deux configurations

Les grandes différences entre les résultats obtenus pour ces deux configurations de CCL indiquent que le processus d'invasion par la phase liquide est très affecté par la variation du pourcentage des pores hydrophiles.

Commençons par analyser le cas de la CCL-80-50. A l'instant initial, la production de l'eau liquide est plutôt localisée vers la GDL (Figure 4.39) ce qui correspond à une zone où la température est relativement moins élevée. Quand l'eau liquide commence à être présente dans la CCL la pression partielle de la vapeur d'eau augmente, surtout dans la région CCL-PEM qui est la plus hydrophile. En conséquence, les agglomérats deviennent rapidement actifs (produisent de l'eau liquide) du côté de la membrane. Au bout de 15s presque toute la totalité de la CCL produit de l'eau sous forme liquide (Figure 4.39).

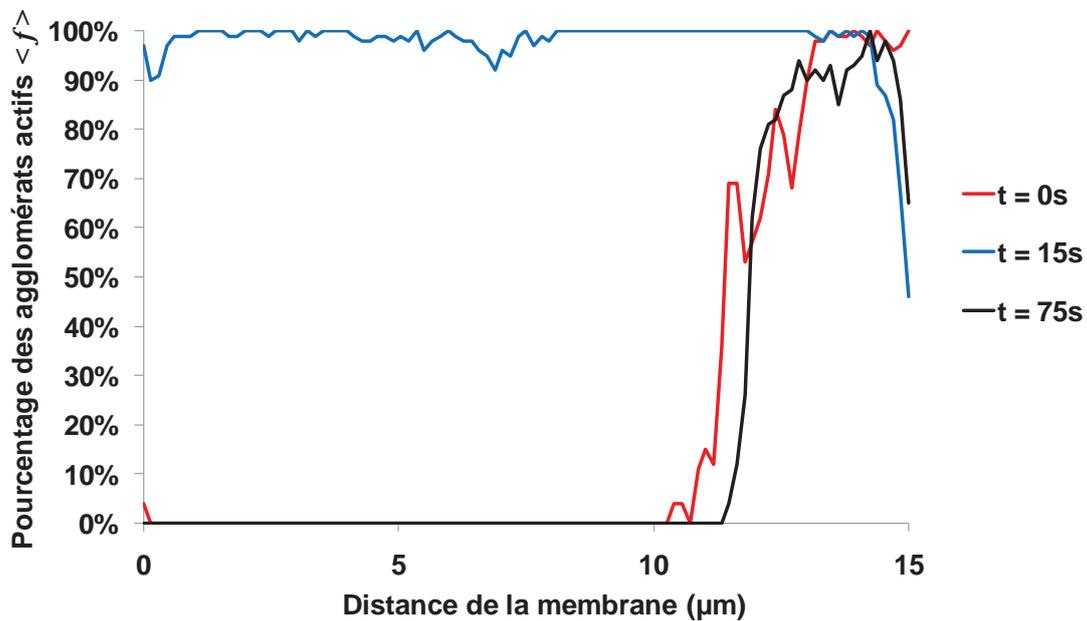


Figure 4.39 Profils du pourcentage d'agglomérats actifs dans le cas de la CCL-80-50.

A la quinzième seconde, le niveau de saturation est relativement faible (0.2) ce qui laisse encore un chemin pour que l'oxygène alimente les agglomérats actifs du côté de la membrane. Comme la réaction électrochimique est plus intense du côté de la membrane, les amas liquides qui sont situés vers cette dernière croissent plus vite. La CCL se retrouve dans une situation d'invasion à deux fronts (Figure 4.40) :

- Le premier du côté de la GDL, où la température est un peu plus faible et où il n'y a pas d'obstacle majeur pour limiter l'accès de l'oxygène. Par contre la limitation due au transport des protons fait que ce front avance moins vite ;
- Le deuxième du côté de la membrane. Il résulte des amas liquides qui croissent rapidement dans une région plus hydrophile.

Les amas qui sont situés vers la GDL atteignent des points de percée plus tôt et cessent donc ensuite de croître dans la CCL. En revanche, il est difficile pour les amas qui sont situés dans la région CCL-PEM de traverser vers la région CCL-GDL, car cette dernière est moins hydrophile. Cette situation conduit à un noyage progressif depuis la membrane

vers la GDL. A l'instant où les deux fronts se rencontrent, l'eau qui vient du côté de la membrane emprunte le chemin liquide déjà établi et s'évacue vers la GDL. A ce moment la CCL est presque complètement noyée (Figure 4.40), et la région qui reste active est située près de l'interface CCL/GDL (Figure 4.39).

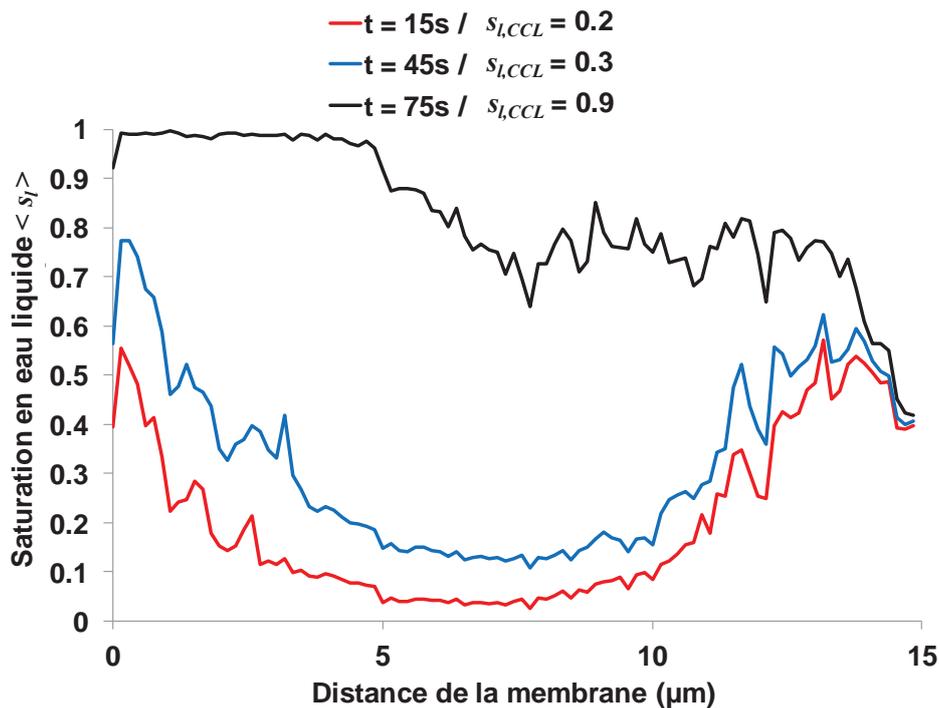


Figure 4.40 Profils de la saturation liquide dans le cas de la CCL-80-50.

Concernant la configuration CCL-50-80, les 2/3 de la CCL correspondent à un milieu majoritairement hydrophile, ce qui contribue à réduire les flux d'évaporation. Cela conduit à un taux d'activation des agglomérats (produisant de l'eau sous forme liquide) assez élevé (Figure 4.41). Par ailleurs, la région CCL-GDL est la moins efficace en termes d'activité électrochimique à cause de la limitation par le transport des protons. La différence entre les flux d'évaporation et de production d'eau liquide ne doit pas être très grande, ce qui signifie que l'eau liquide n'est pas produite massivement dans la région CCL-GDL.

Dans une région plus hydrophile les amas liquides sont plus compacts (voir Chapitre II pour plus de détails), donc quand l'eau liquide commence à envahir les pores et les liens adjacents à un agglomérat actif, il est plus probable que cette eau bloque rapidement l'accès du gaz vers cet agglomérat, ce qui conduit à la diminution des sources d'eau liquide. Ainsi, après seulement 4.5s de fonctionnement toute la zone CCL-GDL ne produit plus d'eau liquide (Figure 4.41).

De l'autre côté de la CCL, les agglomérats qui sont à l'interface CCL/PEM sont en revanche actifs (Figure 4.41). Pour 50% de pores hydrophiles le comportement est nettement plus proche de celui d'un milieu complètement hydrophobe (voir la distribution de l'eau liquide sur la Figure 4.31). Les amas qui croissent dans la région CCL-PEM ont donc plus de chance de coalescer entre eux. Enfin dès que le premier amas atteint la région CCL-GDL qui est plus hydrophile, toute l'eau liquide est évacuée vers cette dernière région (les chemins hydrophiles sont favorisés).

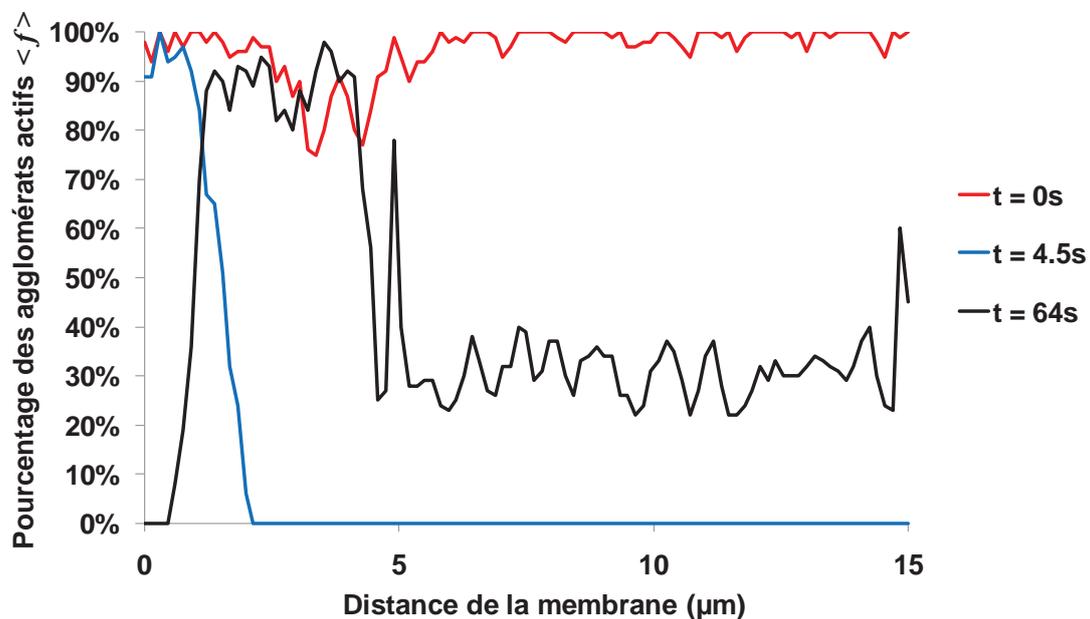


Figure 4.41 Profils du pourcentage d'agglomérats actifs dans le cas de la CCL-50-80.

Ce transfert de l'eau d'une région à l'autre se fait via un passage assez étroit ce qui conduit à une sorte de discontinuité de la saturation liquide entre les deux régions (Figure 4.42). Nous pouvons observer que la valeur de la saturation liquide dans la région située à une distance entre $2\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$ de la membrane reste invariante dès la dixième seconde (Figure 4.42) alors qu'une légère augmentation de la saturation est visible dans la région plus proche de la membrane. Cette constatation est cohérente avec l'hypothèse de la coalescence des amas dans la région CCL-PEM suivie assez rapidement de l'évacuation de l'eau liquide vers la région CCL-GDL. A partir du moment où l'invasion passe vers la partie la plus hydrophile, l'eau avance vers la GDL sous la forme d'un chemin préférentiel isolé, laissant un bon accès pour les gaz (Figure 4.38). Pour cette deuxième configuration de la CCL, l'invasion se fait globalement via un seul front d'eau liquide qui avance depuis le côté membrane vers le côté GDL. La présence d'un milieu plus hydrophile permet d'évacuer l'eau en dehors de la région CCL-PEM qui est la plus active électro-chimiquement.

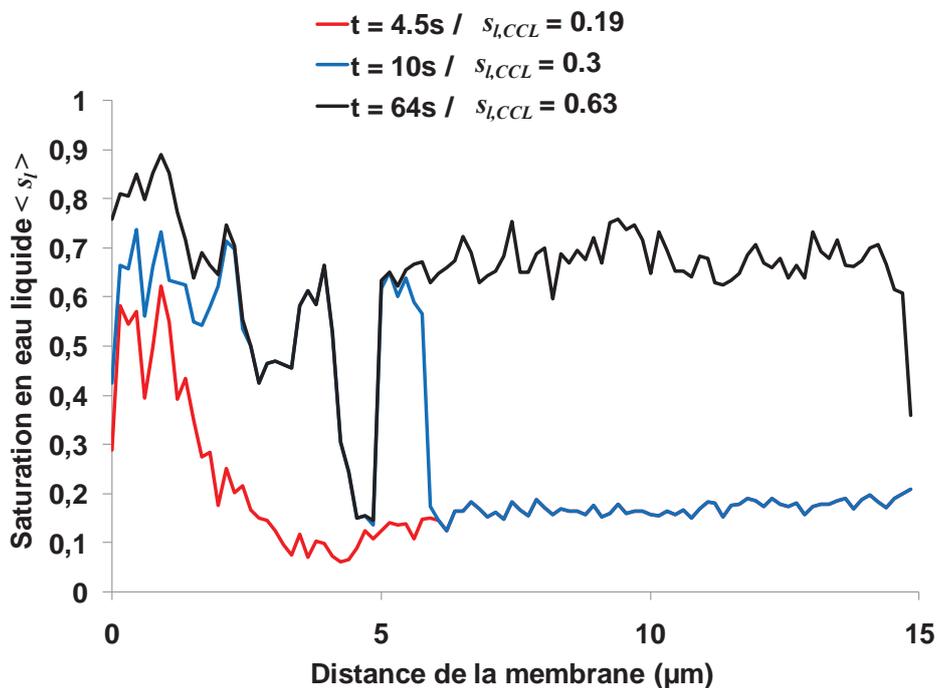


Figure 4.42 Profil de la saturation liquide dans le cas de la CCL-50-80.

Quelle configuration choisir ?

L'objectif de cette partie est de montrer l'importance de bien comprendre les mécanismes du transport (et en particulier l'invasion par la phase liquide) pour identifier les paramètres utiles dans une perspective d'amélioration des performances de la CCL. L'idée d'une CCL composée de plusieurs sous-couches de propriétés différentes de façon à atteindre un fonctionnement optimal dans les différentes régions de la CCL, est une piste qui reste à exploiter plus largement. Même si il est très difficile en pratique de contrôler la mouillabilité dans la CCL, il est cependant envisageable de construire des composants à partir de sous couches plus ou moins hydrophiles ou hydrophobes. Par exemple, en ajoutant un élément plus hydrophile (comme certains types de carbone) ou plus hydrophobe (comme le téflon). Le modèle développé dans ce travail permet de donner des éléments de réflexion pour cela.

D'après nos résultats, il paraît intéressant de combiner les variations de plusieurs paramètres comme la mouillabilité et la taille de pores par exemple, en faisant une CCL plus hydrophobe vers la membrane et avec des pores plus grands vers la GDL. Une telle structure devrait permettre de diminuer la production de l'eau sous forme liquide et de mieux l'évacuer de la région qui produit le plus de courant.

3.5. Effet de l'épaisseur du film du Nafion®

L'effet de l'épaisseur de la couche du Nafion® e_N qui est supposée entourer les agglomérats et qui assure le transport des protons n'a pas été étudié finement dans ce travail. En effet, pour espérer une conclusion correcte sur l'effet de ce paramètre il faut impérativement inclure la résistance à la diffusion de l'oxygène à travers l'épaisseur du film du Nafion®. En intégrant ce phénomène dans les simulations, le temps de calcul nécessaire pour atteindre l'état final pour un cas donné devient très grand (supérieur à un mois avec les machines dont nous disposons). Ce temps peut éventuellement être réduit en parallélisant les calculs. Cette optimisation du code de calcul s'inscrit dans les perspectives possibles de ce travail.

Néanmoins, nous avons pu étudier quelques cas avec trois valeurs de e_N 5, 6 et 7nm, les résultats obtenus sont assez intéressants. Ainsi les densités de courant augmentent avec l'épaisseur 576 mA cm⁻² pour 5nm, 661 mA cm⁻² pour 6nm, et 674 mA cm⁻² pour 7nm. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'existence d'une épaisseur optimale qui permettrait d'avoir un bon compromis entre l'augmentation de la conductivité protonique et la diminution de la résistance à la diffusion de l'oxygène.

4. Conclusions

Ce chapitre a été principalement consacré à une exploitation du modèle réseau de pores « complet » de la CCL. En dépit des contraintes liées aux temps de calcul, qui ont conduit à ne considérer typiquement à chaque fois qu'une réalisation et un domaine de profondeur réaliste (de l'ordre de l'épaisseur d'une CCL réelle) mais très confiné (faibles extensions latérales comparées à l'épaisseur), ce modèle n'en reste pas moins intéressant. Il peut être utilisé tout d'abord dans une perspective de compréhension. De ce point de vue, son apport principal comparé aux modèles publiés jusqu'ici dans la littérature sur les PEMFC est de prendre en compte les mécanismes de production d'eau et de transfert de l'eau en phase vapeur comme en phase liquide et ceci pour différents scénarios de mouillabilité (y compris mixte) sur des systèmes comprenant un nombre intéressant de pores secondaires. C'est évidemment un aspect très important compte tenu du rôle décisif de la gestion de l'eau dans le fonctionnement des PEMFC.

Les résultats obtenus montrent que les corrections classiques du type Bruggemann sous-estiment souvent l'effet de la porosité et de la saturation en eau liquide sur le coefficient de diffusion.

Il a été également montré que ce modèle pouvait être utilisé dans une perspective plus « ingénierie » comme outil d'aide à la conception des CCL. Ceci a été illustré dans ce chapitre avec le concept de CCL multicouches à mouillabilité variable le long de l'épaisseur et/ou à distributions de taille de pores variables le long de l'épaisseur.

Références

- [1] S. Obut, E. Alper, Numerical assessment of dependence of polymer electrolyte membrane fuel cell performance on cathode catalyst layer parameters, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1920–1931.
- [2] A.M. Chaparro, A.J. Martin, M.A. Folgado, B. Gallardo, L. Daza, Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4838 – 4846..
- [3] E. Sadeghi, N. Djilali, M. Bahrami, Effective thermal conductivity and thermal contact resistance of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. Part 2: Hysteresis effect under cyclic compressive load, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 8104–8109.
- [4] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 375–384.
- [5] K. Jiao, X. Li, Review: Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 221-291.
- [6] A.M. Chaparro, A.J. Martin, M.A. Folgado, B. Gallardo, L. Daza, Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4838 – 4846.
- [7] C. Ziegler, S. Thiele, R. Zengerle, Direct three-dimensional reconstruction of a nanoporous catalyst layer for a polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources* 196 (2011) 2094–2097.
- [8] A.A. Kulikovskiy, J. McIntyre, Heat flux from the catalyst layer of a fuel cell. *Electrochim. Acta* (2011), doi:10.1016/j.electacta.2011.07.113.
- [9] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 24 (1935) 636.
- [10] P.K. Das, X. Li, Z.S. Liu, Analysis of liquid water transport in cathode catalyst layer of PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2403.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Dans ce travail un modèle diphasique 3D de la CCL (Cathode Catalyst Layer) a été construit. La structure de la CCL est supposée de type biporeuse (à double porosité). Elle est formée par des agglomérats sphériques poreux (pores primaires) constitués par des grains de carbone platine et entourés d'un film de Nafion®. La modélisation est basée sur une représentation des pores secondaires (pores entre les agglomérats) de type réseau de pores. L'espace des pores correspondant aux pores secondaires est représenté par un réseau de pores sphérique et de liens cylindriques. La méthode a été adaptée à la situation de la CCL où l'eau liquide est produite en volume par les agglomérats.

L'invasion de l'eau liquide dans la structure de la CCL est contrôlée par la capillarité. Deux algorithmes d'invasion basés sur la notion de pression capillaire seuil ont été développés : l'algorithme séquentiel et l'algorithme cinétique. Ces algorithmes ont été en partie validés par des expériences sur réseaux modèles réalisées à l'IMFT. Une différence entre les résultats obtenus avec les deux algorithmes a été constatée. L'algorithme cinétique, plus complexe, est plus représentatif pour modéliser les transferts dans la CCL. Il permet notamment de prendre en compte la coalescence instantanée des amas liquides qui croissent dans la CCL. L'algorithme cinétique a donc été choisi pour modéliser le transport du liquide dans un modèle « complet » de la CCL. Il est à noter que l'introduction de la notion de saturation partielle dans les pores et les liens a été nécessaire. L'étude statistique menée sur la simulation de l'invasion de la CCL par l'eau liquide a montré l'influence déterminante de la mouillabilité sur les figures d'invasion.

Le modèle complet prend notamment en compte le transport de la phase gazeuse, par diffusion. Trois modèles de diffusion ont été développés et comparés. La méthode de résolution a été validée en comparant le coefficient de diffusion de l'oxygène calculé à celui mesuré sur une structure idéale (structure simple et contrôlée). Le modèle le plus

complet prend en compte l'effet Knudsen et décrit un système ternaire (oxygène, vapeur d'eau et azote). Ce modèle a été validé en comparant le coefficient de diffusion calculé à des mesures disponibles dans la littérature sur une CCL réelle.

Le transport des électrons dans le carbone, le transport des protons dans le Nafion® et le transport de la chaleur dans la phase solide de la CCL sont pris en compte dans le modèle. Le couplage entre les différents phénomènes de transport est effectué via l'équation de Butler-Volmer qui permet de calculer le courant produit par la réaction électrochimique à la cathode. L'évaporation de l'eau liquide a été aussi prise en compte dans ce travail.

Les simulations effectuées montrent que les corrélations classiques du type Bruggemann qui sont souvent utilisées pour corriger le coefficient de diffusion en fonction de la porosité et de la saturation totale, conduisent à de mauvaises estimations dans le cas de la CCL. Le point faible de ces corrections est qu'elles prennent mal en compte la distribution des tailles de pores et la distribution de l'eau liquide dans les pores, alors que ces informations ont une très grande influence sur la diffusion dans la CCL.

Le modèle complet de la CCL a été exploité en faisant des simulations sur un réseau 3D représentant la CCL sur toute son épaisseur. L'effet des paramètres de structure, notamment les tailles de pores et la mouillabilité, a été étudié. Quand la CCL est plus hydrophile l'évaporation diminue ce qui augmente la quantité d'eau présente dans la CCL. D'autre part, la forme de la distribution de l'eau liquide dans une structure plus hydrophile permet d'avoir moins de blocage de gaz. Les simulations indiquent qu'un compromis doit être trouvé pour optimiser la gestion d'eau dans la CCL. Nos résultats, qui restent à confirmer par des campagnes de calcul plus complètes, suggèrent qu'une CCL 20% ou 60% hydrophile permet d'avoir un fonctionnement optimal.

La densité de courant n'est pas homogène sur toute l'épaisseur de la CCL. Avec le jeu de paramètres utilisé dans ce travail, la limitation des performances dues au transport protonique est supérieure à celle due au transport de l'oxygène. Il en résulte que

Conclusions et perspectives

la zone de la CCL située près de la membrane est nettement plus active. Ces différentes observations nous ont conduit à proposer des CCLs constituées de plusieurs sous-couches qui ont des propriétés différentes afin d'améliorer le fonctionnement global de la CCL. Deux exemples ont été présentés pour mettre en évidence ce type d'optimisation.

A ce jour, le modèle de CCL présenté dans ce travail est le premier de ce type dans le domaine des piles PEMFC. Il permet de coupler divers mécanismes de transport à l'échelle des pores et d'étudier l'impact des propriétés locales sur les performances. Ce modèle peut être utilisé comme un outil de compréhension des mécanismes de transport dysphasique dans la CCL. Il peut aussi être utilisé comme outil d'aide à la conception des CCLs dans une perspective d'optimisation de la gestion de l'eau et pour de meilleures performances des CCLs.

Perspectives

Le modèle développé dans ce travail ne constitue cependant qu'une première étape dans la compréhension du processus de gestion d'eau dans les PEMFCs. Ce modèle doit être couplé avec des modèles similaires de la MPL et de la GDL, afin d'aborder la problématique de la gestion de l'eau en prenant pleinement en compte les interactions entre les couches. Il peut aussi être intégré dans des modèles de performances qui décrivent les transferts à l'échelle d'une cellule complète. Cependant une parallélisation du code est nécessaire afin de réduire le temps de calcul.

Le modèle pourrait être amélioré en lui intégrant ou en le couplant avec une description plus détaillée de l'électrochimie.

Au niveau des agglomérats

Le modèle pourrait également être complété par une description du transport dans les agglomérats, notamment de l'oxygène et de l'eau dans les pores primaires et dans le Nafion®. Ceci permettrait d'étudier l'effet de la structure des grains de carbone et du chargement en platine (dans la perspective très importante de minimiser le chargement en

platine). Une première étape pour prendre en compte ces phénomènes serait d'intégrer un coefficient d'efficacité (comme le module de Thiele utilisé classiquement dans l'approche agglomérat). Une deuxième étape serait de construire des réseaux à double porosité (cf. Chapitre III, simulation de l'adsorption d'azote). Ici encore, une telle amélioration du modèle est conditionnée par la parallélisation du code.

Le modèle peut être utilisé aussi pour étudier des cas où la surface effective des agglomérats n'est pas répartie de manière uniforme dans la CCL, ce paramètre étant lié au chargement en platine. Ce travail peut être complété aussi par une étude plus complète de l'effet de l'épaisseur du film de Nafion®.

Au niveau de l'algorithme d'invasion

L'architecture du code développé dans ce travail rend le modèle assez flexible et facilite la prise en compte d'autres phénomènes. Par exemple, le modèle a été construit avec l'hypothèse que la saturation liquide ne diminue jamais pendant les étapes de la simulation. Une amélioration du code sur ce point serait de prendre en compte des phénomènes de séchage par exemple. Ceci pourrait permettre d'observer des phénomènes de « battement » où des régions de la CCL se noient puis deviennent sèches à nouveau. L'intégration de ce phénomène augmenterait cependant encore le temps de calcul.

Au niveau du réseau

La connaissance de la structure de la CCL s'améliorant sans cesse, une perspective naturelle serait de représenter la couche active par un réseau non régulier (morphologique). Le modèle développé dans ce travail peut être adapté facilement à la prise en compte de ce type de réseau.

Le modèle développé dans ce travail peut être optimisé et exploité de plusieurs façons différentes. Par exemple, il pourrait être appliqué à l'étude de la couche active anodique. Nous pouvons aussi imaginer l'appliquer à des domaines autres que celui des piles à combustible. Par exemple à l'étude des catalyseurs poreux d'une façon générale, que ce soit en milieu gazeux, liquide ou diphasique.

Conclusions et perspectives

Annexe 1 : Méthode de résolution

Dans cette annexe nous allons détailler la méthode de résolution du modèle complet de la CCL. Le bilan de masse pour le transport de gaz (équation (40), page 161), le bilan des charges (équation (21), page 149) et le bilan de chaleurs (équation (57), page 172) sont représentés par des systèmes d'équations linéaires. Au total nous obtenons 4 systèmes (1 pour la diffusion, 2 pour les charges et 1 pour la température). Ces systèmes sont exprimés sous forme matricielle :

$$A \times X = B \quad \text{A. 1}$$

Construction des matrices

Soit un réseau contenant m_p pores et m_a agglomérats, la matrice A est une matrice carré de taille $2m_p$ pour le système de diffusion (du transport de gaz), et de taille m_a pour les systèmes de transport de charges et de transport de chaleur.

Soit le bilan de masse établie dans un pore « i » donné (l'indice « j » représente les pores adjacents au pore « i ») :

$$\begin{cases} \sum_j g'_{D1,O2,ij} (c_{O2,i} - c_{O2,j}) + g'_{D2,O2,ij} (c_{H2O,i} - c_{H2O,j}) = -\frac{Q_{orr,i}}{2} \\ \sum_j g'_{D1,H2O,ij} (c_{H2O,i} - c_{H2O,j}) + g'_{D2,H2O,ij} (c_{O2,i} - c_{O2,j}) = Q_{ev,i} \end{cases} \quad \text{A. 2}$$

Ce bilan est représenté dans l'équation matricielle de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots \\ \dots & \sum_j g'_{D1,O2,ij} & \sum_j g'_{D2,O2,ij} & \dots & \dots & -g'_{D1,O2,ij} & -g'_{D2,O2,ij} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \sum_j g'_{D2,H2O,ij} & \sum_j g'_{D1,H2O,ij} & \dots & \dots & -g'_{D2,H2O,ij} & -g'_{D1,H2O,ij} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \dots \\ c_{O2,i} \\ c_{H2O,i} \\ \dots \\ \dots \\ c_{O2,j} \\ c_{H2O,j} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots \\ -\frac{Q_{orr,i}}{2} \\ Q_{ev,i} \\ \dots \end{pmatrix} \quad \text{A. 3}$$

Dans ce système nous avons un couplage entre chaque deux équations successives.

Dans le cas du transport des charges et du transport de chaleur, les systèmes sont moins liés. Par exemple, l'équation matricielle du transport des électrons est :

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \sum_k \bar{\sigma}_{e-,hk} & \dots & -\bar{\sigma}_{e-,hk} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \dots \\ \psi_{e-,h} \\ \dots \\ \psi_{e-,k} \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots \\ -\phi_{agg,h} j_{orr,h} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} \quad \text{A. 4}$$

où les indices « h » et « k » représentent des agglomérats adjacents.

Résolution des systèmes linéaires

La Généralisation de la Méthode de Minimisation du Résidu souvent abrégée par GMRES [1] (GEneralized Minimal RESidual) est utilisée pour résoudre les équations matricielles. Cette méthode permet d'avoir une approximation de la solution avec un résidu minimal par un vecteur appartenant à un espace dit de Krylov. La détermination de ce vecteur est basée sur la méthode itérative d'Arnoldi. La méthode GMRES a été développée par Yousef Saad et Martin H. Schultz en 1986 [1].

La décomposition LU est utilisée avant la résolution. Elle consiste à décomposer la matrice A en un produit d'une matrice triangulaire inférieure L (comme "Low", bas) et une matrice triangulaire supérieure U (comme "Up", haut). La résolution de l'équation $A \times X = B$ revient alors à la résolution de l'équation $L \times Y = B$ puis $U \times X = Y$, où Y est une variable intermédiaire. Ces deux équations sont plus faciles à résoudre car l'inversion des matrices triangulaires est plus simple numériquement.

Dans un réseau 3D, un pore (respectivement un agglomérat) est connecté à 6 autres pores (respectivement 6 autres agglomérats). Ceci conduit à des matrices creuses (matrices contenant beaucoup de zéros). Dans ce cas le coût de calcul généré par la méthode GMRES est $O(2m_p)$ pour le système de diffusion et $O(m_a)$ pour les autres systèmes. Il faut aussi ajouter le coût des produits matrice vecteur qui est, dans le cas de la diffusion par exemple, égale à $O(n \times 2m_p)$ à la $n^{\text{ième}}$ itération.

Résolution des systèmes couplés

Tous les systèmes linéaires sont résolus dans un régime indépendant du temps. Les variables des systèmes linéaires (les concentrations d' O_2 et de H_2O , les potentiels électroniques et protoniques, la température) sont initialisées par les valeurs spécifiées dans les conditions aux frontières. Les densités de courant produites par les agglomérats j_{orr} ($A m^{-2}$) sont ensuite calculées (avec l'équation de Butler-Volmer). Il faut noter qu'il y a un couplage assez fort entre ces densités de courant et les 4 systèmes linéaires décrits précédemment.

Dans une première étape, Les systèmes représentant le transport des charges sont résolus simultanément à plusieurs reprises jusqu'à ce que les valeurs des j_{orr} ($A m^{-2}$) restent constantes, à une erreur près ($10^{-2} A m^{-2}$), entre deux itérations successives. Les valeurs minimales de j_{orr} sont de l'ordre de $-10 A m^{-2}$. Dans le premier pas de calcul plusieurs

dizaines d'itérations sont nécessaires. Cependant dans les pas suivants quelques itérations (<10) sont largement suffisantes.

La deuxième étape consiste à résoudre les équations du transport de chaleur. Dans ce cas aussi, le système des équations est résolu à plusieurs reprises, où à chaque étape les densités de courant sont recalculées. La convergence du système est atteinte quand la valeur de la température dans chaque agglomérats ne varie pas entre deux itérations successives. L'erreur acceptée est de l'ordre de $10^{-2} K$. Seulement une dizaine d'itérations (ou même une ou deux) sont nécessaires à chaque pas de simulation.

Le choix de résoudre ces deux étapes séparément est basé sur le fait que la variation de la température (qui est assez faible $10^{-1} K$) a un effet très faible sur les valeurs de j_{orr} , contrairement à la variation des potentiels électroniques et protoniques qui engendre des grandes variations des j_{orr} .

A la fin de ces deux premières étapes, les valeurs de j_{orr} sont actualisées et par la suite les débits de productions d'eau liquide, d'évaporation et de consommation de l'oxygène sont calculées. Dans la troisième étape, Le système de diffusion est résolu, une seule fois, pour déterminer les valeurs des concentrations des espèces gazeuses dans les pores du réseau. A la fin de cette étape, les débits d'eau et d'oxygène sont actualisés à nouveau.

Les trois étapes décrites ci-dessus sont répétées jusqu'à ce que les valeurs des concentrations restent invariables à une erreur près ($10^{-3} mol m^{-3}$) entre deux itérations successives. Le nombre d'itération nécessaire est très faible dans ce dernier cas.

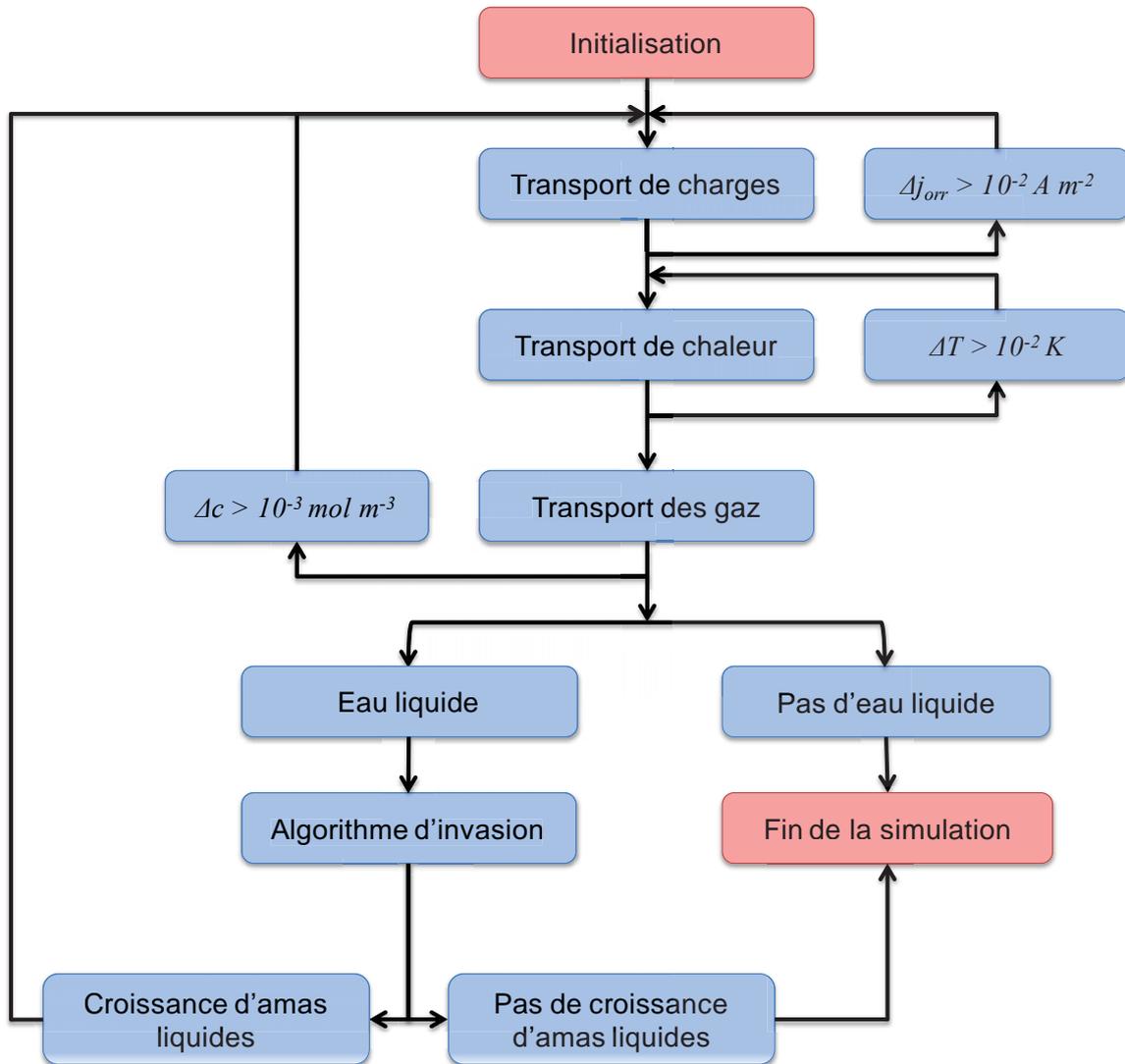


Figure A. 1 Récapitulatif des différentes étapes de la simulation avec le modèle complet de la CCL.

La simulation globale

Une fois la convergence des systèmes linéaires obtenue, deux cas sont envisagés selon si l'eau liquide est produite dans le réseau représentant la CCL. S'il n'y a pas d'eau liquide la simulation se termine. Dans le cas contraire, l'algorithme d'invasion (algorithme cinétique décrit dans le Chapitre II) est utilisé pour déterminer le pas de temps suivant, qui correspond au temps nécessaire pour remplir entièrement un élément du réseau (pore

ou lien) par de l'eau liquide. Durant ce pas de temps, les valeurs des j_{orr} (et par la suite les valeurs des débits d'eau et d'oxygène) sont supposés constants.

A la fin de chaque pas de temps, les conductances relatives au transport des gaz sont actualisées en prenant en compte la nouvelle répartition de la saturation d'eau liquide dans le réseau. Les 4 systèmes linéaires représentant les différents phénomènes de transport sont ensuite résolus afin de déterminer les nouvelles densités de courant et les nouveaux débits d'eau (liquide et/ou vapeur) et d'oxygène. Dans le cas où l'eau liquide est présente dans la CCL, la simulation s'arrête si aucun amas liquide ne croît dans le réseau, ceci aura lieu si l'une des conditions suivantes est satisfaite :

- Toute l'eau produite est sous forme vapeur.
- Tous les amas liquides ont atteint un point de percée à l'interface CCL/GDL.

Référence

[1] Y. Saad and M.H. Schultz, GMRES: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems, SIAM J. Sci. Stat. Comput., 7 (1986) 856-869.

Annexe 1 : Méthode de résolution