

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI - TIZI-OUZOU

**FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

THESE DE DOCTORAT

En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat en Génie Mécanique

Présentée par

HAMOUR Mohammed

Intitulé du Sujet

***Contribution à l'Etude des Contraintes Thermomécaniques
dans les Piles à Combustible***

Soutenue le :

Devant le jury composé de

Président	D. GENTILE	Professeur	CNAM, France
Rapporteur	A. OUIBRAHIM	Professeur	UMM. Tizi-Ouzou
Co- Rapporteur	S. MARTEMIANOV	Professeur	ENSIP, Univ. Poitiers, France.
Co- Rapporteur	J. C. GRANDIDIER	Professeur	ENSMA, Univ. Poitiers, France.
Examineur	M. DEBIANE	Maître de Conférences	USTHB, Alger
Examineur	M. BOUTOUDJ	Maître de Conférences	UMM. Tizi-Ouzou

REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire se sont déroulés au Laboratoire d'Etudes Thermiques de l'Université de Poitiers (LET) et au Laboratoire d'Energétique Mécanique et Matériaux (LEMM) de l'Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse A. OUIBRAHIM, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour ses conseils précieux, ses encouragements, son suivi constant et permanent ainsi que pour la confiance et l'aide qu'il m'a accordé pour mener ce travail à terme.

Je tiens également à remercier Serguei MARTEMIANOV, Professeur à l'ENSIP, Université de Poitiers et Jean Claude GRANDIDIER, Professeur à L'ENSMA, Poitiers, pour m'avoir accueilli à mon arrivée au sein du laboratoire et pour avoir accepté d'être les Co- Directeurs de cette thèse. Je les remercie pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition, permettant ainsi l'avancée de mes travaux dans le meilleur environnement qui soit. Je retiens leurs conseils avisés, leur disponibilité constante et leurs nombreux conseils.

Je voudrais également remercier tout particulièrement Mr Jean. Philippe. GARNIER, Maître de Conférences à l'ENSIP, Université de Poitiers, pour sa disponibilité, son aide précieuse, sa réactivité, le temps qu'il m'a accordé et les nombreuses discussions sur les plans d'expériences. Je le remercie aussi pour toutes les idées échangées tant sur le plan expérimental que théorique qui ont largement contribué à l'avancée de cette thèse.

J'exprime ainsi toute ma reconnaissance à Monsieur Dominique GENTILE, Professeur et Directeur au CNAM, France, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur M. DEBIANE, Maître de Conférences à l'USTHB et à Monsieur M. BOUTOUDJ, Maître de Conférences à l'UMMTO pour avoir bien voulu donner de leur temps pour examiner ce travail.

Mes remerciements sont également adressés à toute l'équipe du LET qui de près ou de loin m'a toujours aidé et encouragé ; Ludovic MADIER, Jean-Jacques KADJO, Daniil BOGRACHEV, Evgeny DENISOV, et en particulier Ilie ALINA pour ses qualités humaines

Un grand merci également à Monsieur Denis LEMONNIER, directeur du LET, Mme Catherine LAVALADE et Christophe QUINTARD pour leur aide et pour toutes les démarches administratives.

Ce travail a bénéficié du soutien financier via la bourse PNE qui m'a permis de séjourner au Laboratoire d'Etudes Thermiques de l'Université de Poitiers (LET), France, et d'y mener le travail expérimental de ma thèse

Que ce modeste travail vienne récompenser toute ma famille pour son soutien et sa compréhension.

Résumé

Les problématiques énergétiques actuelles nous mènent à considérer et à exploiter toutes les sources et tous les vecteurs d'énergie possibles. La confiance en une civilisation reposant uniquement sur le pétrole montre ses limites, tant du point de vue économique (prix et disponibilité de la matière première) qu'écologique (rejets de gaz à effet de serre) ou géopolitique (conflits pour la possession des réserves stratégiques). La pollution, le réchauffement de la planète et l'épuisement des ressources fossiles deviennent des préoccupations mondiales pour les années à venir.

Les piles à combustibles apparaissent comme la technologie alternative de production d'énergie électrique non polluante et à haut rendements. Elles assurent la conversion de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique. Cependant, malgré l'attrait de cette technologie, plusieurs verrous technologiques subsistent et ralentissent la pénétration de la technologie de la pile à combustible en général et de la pile à combustible à membrane

échangeuse de proton (PEMFC) en particulier sur le marché de l'énergie

Dans ce sens, notre contribution s'intéresse ici aux propriétés physico-chimiques, thermiques et électriques des constituants de ces piles notamment la couche de diffusion GDL, qui participent à la connaissance des contraintes thermomécaniques se développant dans la pile et qui sont très importantes pour l'optimisation de la gestion de la chaleur et de l'eau

Ainsi, dans le cadre de cette étude, ces deux conductivités ont été étudiées de façon approfondies en nécessitant pour ce faire la conception et la mise en œuvre d'un banc d'essai qui a permis de faire les différents essais et d'étudier le comportement de ces deux conductivités en relation avec le matériau considéré, leur épaisseur et les charges dynamiques.

Mots clés : *conductivité thermique, contraintes thermomécaniques, couche de diffusion, énergie propre, environnement, GDL, piles à combustible, PEMFC.*

Abstract

The current energy issues lead us to consider and exploit all sources and all possible energy carriers. Confidence in a civilization based solely on oil shows its limits, both in economic terms (prices and availability of raw material) and ecological (release of greenhouse gases) and geopolitical (conflicts over reserve strategic). Pollution, global warming and depletion of fossil resources are becoming global concerns for the future. Fuel cells are emerging as the technology of alternative power generation clean and high yields. They provide the conversion of chemical energy of gas consumed in power. However, despite the attractiveness of this technology, many technological obstacles still and slow technology penetration of fuel cells in general and the fuel cell proton exchange membrane (PEMFC), particularly in the market of the energy.

In this sense, our contribution is concerned by the physical-chemical, thermal and

electrical properties of the cell including the diffusion layer GDL, which contribute to the knowledge of thermomechanical stresses developing in the stack, which are very important to optimize the thermal management and water.

Thus, in this study, these two conductivities have been studied in depth by requiring to do the design and implementation of a test which has to do various tests and study the behavior of these two conductivities in relation to the material in question, their thickness and dynamic loads.

Keywords: *thermal conductivity, thermomechanical stresses, diffusion layer, clean energy, environment, GDL, fuel cells, PEMFC*

Sommaire	i
Nomenclature et Symboles	i
Liste des figures	i
1- INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES ENERGIES RENOUVELABLES ET VECTEUR HYDROGENE	4
I.1- Les énergies renouvelables	4
I.1.1- Introduction	4
I.1.2- Définition des énergies renouvelables	4
I.1.3- Les différentes énergies renouvelables	5
I.1.3.1- La géothermie ou l'énergie de la terre	5
I.1.3.2- L'énergie solaire	5
I.1.3.2.1- La ressource solaire	5
I.1.3.2.2- Techniques utilisées pour capter l'énergie solaire	6
a- Energie solaire passive	6
b- Energie solaire thermique	6
c- Energie solaire thermodynamique	6
d- Energie solaire photovoltaïque	7
I.1.3.3- Energie issue de la biomasse	7
I.1.3.3.1- Les biocombustibles	7
I.1.3.3.2- Les biocarburants	8
I.1.3.3.2- Le biogaz	8
I.1.3.4- L'énergie éolienne	8
I.1.3.4.1- Présentation des éoliennes	9
I.1.3.4.2- Force du vent et rendements	9

I.1.3.5- L'hydroélectricité	9
I.1.5- Transport et énergie.	10
I.1.6- Préoccupations environnementales	10
I.1.7- Ressources fossiles	11
I.1.8 - Défis énergétiques	11
I.1.9- Vecteurs d'énergie	11
 I.2- Vecteur hydrogène et Piles à combustibles	 12
I.2.1- Introduction	12
I.2.2- Vecteur Hydrogène	12
I.2.3- Les atouts de l'hydrogène	13
I.2.4- La filière hydrogène	14
I.2.5- Production d'hydrogène	15
I.2.6- Utilisation de l'hydrogène	15
I.2.7- Stockage de l'hydrogène	16
I.2.7.1- Stockage haute pression	17
I.2.7.2- Stockage basse pression	17
I.2.7.3- Stockage d'hydrogène liquide	18
I.2.7.4- Stockages polyvalents	18
I.2.8- Transport de l'hydrogène	18
I.2.9- Problèmes de sécurité posés par l'hydrogène	19
I.2.10- Risques liés au stockage	19
I.2.11- Risques liés au cœur des piles	19
I.2.13- Conclusion	20

CHAPITRE II : LES PILES A COMBUSTIBLES ET THERMODYNAMIQUE ASSOCIEES	21
II.1- Les piles à combustibles	21
II.1.1- Introduction	21
II.1.2- Historique	21
II.1.3- Les atouts de la pile à combustible.	23
II.1.4- Différents types de piles	23
II.1.4.1- Piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	23
II.1.4.2- Piles à oxyde solide (SOFC)	24
II.1.4.3- Piles à électrolyte alcalin (AFC)	25
II.1.4.4- Piles à acide phosphorique (PAFC)	25
II.1.4.5- Piles à carbonate fondu (MCFC)	26
II.1.4.6- Pile à méthanol direct (DMFC)	26
II.1.5- Technologie et structure de la pile à combustible PEMFC	27
II.1.5.1- Technologie	27
II.1.5.1.1- Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC	28
II.1.5.1.2- Systèmes énergétiques à base de PEMFC "Stacks"	29
II.1.5.1.3- Avantages	31
II.1.5.1.4- Inconvénients	32
II.1.5.2-Structure	32
II.1.5.2.1- Description détaillée des éléments du cœur de pile	32
II.1.5.2.2- L'instrumentation des plaques de maintien	33
II.1.5.2.3- Les plaques distributrices (Plaques bipolaires)	34
II.1.5.2.4- Membrane	35
II.1.5.2.5- Electrodes	36
II.1.5.2.5.1- Couches de diffusion des gaz (GDL)	38
II.1.5.2.5.2- Caractérisation des GDL	39
II.1.5.2.5.3- Propriétés physiques de la GDL	39
II.1.5.2.6- Couche catalytique et méthodes de fabrication des Assemblages	
Membrane Electrodes AMEs	40

II.1.5.2.6.1 - La Couche catalytique (CA)	40
II.1.5.2.6.2- Méthodes de fabrication des Assemblages Membrane Electrodes AMEs	53
II.1.5.2.7- Gestion de chaleur et de l'eau dans le cœur des piles PEMFC	43
II.1.5.2.7.1- Gestion de la chaleur	43
II.1.5.2.7.2- Gestion de l'eau	43
II.1.5.2.8- Applications	45
II.1.5.2.8.1- Applications stationnaires	46
II.1.5.2.8.2- Application automobile	46
II.1.5.2.8.3- Application portable	47
II.2- Processus Thermodynamique et électrochimique	48
II.2.1- Formulations énergétiques	48
II.2.2- Premier principe de la thermodynamique	48
II.2.2.1- Enthalpie	48
II.2.2.2- Entropie	49
II.2.2.3- Enthalpie libre	49
II.2.3- Rendement de la pile à combustible	52
II.2.3.1- Rendement théorique	52
II.2.3.2- Rendement en tension	52
II.2.3.3- Rendement faradique	53
II.2.3.4- Rendement en matière	53
II.2.3. 5- Rendement système	54
II.2.3.6 - Rendement global de la pile	54
II.2.4- Caractérisation de la tension	55
II.2.5- Conclusion	55
 CHAPITRE III : PHENOMENES DE CONDUCTION THERMIQUE ET ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES	 69

A- Partie thermique

Généralités sur les transferts de chaleur

III.1- Introduction aux transferts thermiques	57
III.1.1- Définitions	57
<i>a- Champ de température.</i>	57
<i>b- Conductivité thermique des matériaux</i>	57
<i>c- Évolution avec la température.</i>	59
III.1.2- Transfert de chaleur	61
III.1.2.1- Les différents modes de transfert de chaleur	61
<i>a- Conduction</i>	61
<i>b- La convection.</i>	62
<i>c- Rayonnement</i>	62
III.1.2.2- Les échanges d'états	63
III.1.3- Thermodynamique et transfert thermique	63
III.1.4- Echanges de chaleur lors de changements de phase. Combinaisons des différents modes de transfert	63
III.1.4.1- Transfert de chaleur par conduction	64
III.1.5- Concepts fondamentaux et équations générales de la conduction	65
III.1.5.1- Champ thermique, loi de FOURIER	65
III.1.5.1.1- Généralités et définitions	65
<i>III.1.5.1.1.1- Champ de température</i>	65
<i>III.1.5.1.1.2- Surfaces isothermes</i>	65
<i>III.1.5.1.1.3- Quantité de chaleur, flux et densité de flux thermiques</i>	65
<i>III.1.5.1.1.4- Lignes et tube de courant</i>	66
<i>III.1.5.1.1.5- Source interne</i>	67

III.1.5.1.2- Loi de FOURIER	67
<i>III.1.5.1.2.1- Enoncé</i>	67
<i>III.1.5.1.2.2- Orthogonalité du gradient de température et de l'isotherme</i>	68
<i>III.1.5.1.2.3- Résistance thermique</i>	69
III.1.5.2- Equations générales de la conduction	69
III.1.5.2.1- Bilan énergétique	70
III.1.5.2.2- Equation de la chaleur pour un milieu homogène et isotrope	71
<i>III.1.5.2.2.1-Formes de l'équation de la chaleur</i>	72
<i>III.1.5.2.2.2- Expression analytique de l'équation de la chaleur</i>	72
 B- Partie électrique	
III.2- Généralités sur les phénomènes de conduction électrique	74
 III.2.1- Introduction	74
III.2.2- Modèle de Drude	74
III.2.3- Conduction des polymères	75
III.2.4- Généralités sur la conductivité électrique	76
III.2.4.1- Méthodes envisagées pour mesurer la conductivité électrique	76
III.2.4.1.1- Méthode de Van der Pauw	79
III.2.4.1.2- La méthode de Valdes	80
III.2.4.2- Facteurs correctifs analytiques	81
III.2.5- Conclusion	82
 CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE	84
 Partie I : Conductivité Thermique	84
IV. 1. 1. Introduction	84

IV. 1. 2. Etats des travaux effectués sur le transfert thermique des PEMFC	84
IV. 1. 3 - Description du logiciel du banc de tests	86
IV. 1. 4- Principe de la méthode du fil chaud	86
IV. 1. 5 - Rappels théoriques pour la mesure pratique de la conductivité thermique	87
IV.1. 5. 1 - Modèle mathématique	87
IV. 1. 5. 2- Détermination pratique de la conductivité thermique	90
IV. 1. 5. 3- Incertitudes liées à la détermination de la conductivité thermique	91
IV.1. 5. 4- Application de la méthode du fil chaud (THW) à la détermination de la conductivité thermique.	92
IV.1. 6- Choix du matériau du fil utilisé pour l'expérience	93
IV.1.7- Élément de mesure	93
IV.1. 8- Les dispositifs électroniques	94
IV. 1. 8. 1- Système d'acquisition de données	94
IV.1. 8. 2- Configuration de l'installation électrique	94
IV.1. 9- Tissu de carbone GDL	95
IV.1.10- Dispositif de chargement mécanique	96
IV. 1. 11 Conclusion	96
Partie II : Conductivité Electrique	98

IV.2.1. Introduction	98
IV.2.2. Etats des travaux effectués sur la conductivité électrique des PEMFC	
IV.2.3- Elément de mesure de la conductivité électrique	99
IV.2.4- Dispositif de chargement mécanique	100
IV.2.5- Conclusion	101
 CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE	102
Partie I : Thermique	102
V.1.1- Introduction	102
V.1.2- Procédure d'étalonnage de la sonde et des mesures de THW	102
V.1.2.1- Caractéristiques de la sonde	102
V.1.3- Chargement mécanique	104
V.1.3.1- Faibles compressions	104
V.1.3.2- Fortes Compressions	107
V.1.4- Calcul des incertitudes	111
V.1.5- Discussion et conclusion	112
 Partie II : Electrique	114
V.2.1- Introduction	114
V.2.2- Techniques de Mesure	114
V.2.3- Chargement mécanique	115
V.2.4- Influence de l'épaisseur de la GDL sur l'évolution de la conductivité électrique	116
V.2.5- Résultats de l'analyse	118
V.2.6- Conclusion	118

CONCLUSION GENERALE	120
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	124
Annexes	131
Publication	132

Liste des figures

- Figure 1.1: découvertes de sites pétrolifères et production de pétrole depuis 1930
- Figure 1.1 : schéma expérimental original de Sir William Grove
- Figure 2.2 : fonctionnement d'une pile à combustible (PEMFC)
- Figure 2.3 : ensemble de piles à combustibles formant un stack
- Figure 2.4 : vue éclatée de l'assemblage type de pile PEMFC.
- Figure 2.5 : schéma plaque bipolaire
- Figure 2.6 : structure de la membrane Nafion
- Figure 2.7 : zone de triple contact
- Figure 2.8 : matériaux support électrodes : a) tissu carbone, b) papier carbone
- Figure 2.9 : méthodes d'assemblage des AMEs
- Figure 2.10 : étapes de la fabrication des GDEs
- Figure 3.1 : principe de la détermination de la conductivité thermique d'un matériau
- Figure 3.2 : densité locale du flux thermique
- Figure 3.3 : loi de FOURIER
- Figure 3.4 : orthogonalité du gradient de température et de l'isotherme
- Figure 3.5 : résistance thermique
- Figure 3.6 : solide de volume V
- Figure 3.7 : description schématique de la méthode des 4 pointes
- Figure 3.8(a) : cas de la couche épaisse (échantillon semi infini) : $e \gg d$
- Figure 3.8 (b) : cas de la couche mince : $e \ll d$
- Figure 4.2 : assemblage d'une mono-cellule de 25 cm² de surface active
- Figure 4.2: tantale fil chaud
- Figure 4.3: schéma du système de mesure
- Figure 4.4: tissu de carbone

- Figure 4.5: dispositif de chargement mécanique
- Figure 4.6: dispositif de mesure à quatre pointes
- Figure 4.7: mécanisme de compression mécanique du tissu de carbone GDL
- Figure 4.8: presse mécanique utilisée
- Figure 5.1: étalonnage de la sonde
- Figure 5.2 : réponse thermique pour différents nombres de couches GDL
- Figure 5.3: variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 3 couches du tissu de carbone à faibles pressions
- Figure 5.4: variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 5 couches du tissu de carbone à faibles pressions
- Figure 5.5: variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 7 couches du tissu de carbone à faibles pressions
- Figure 5.6: variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone à faibles pressions
- Figure 5.7: variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 3 couches du tissu de carbone à fortes pressions
- Figure 5.8: variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 5 couches du tissu de carbone à fortes pressions
- Figure 5.9 : variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 7 couches du tissu de carbone à fortes pressions
- Figure 5.10 : variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone à fortes pressions
- Figure 5.11 : dépendance de la conductivité thermique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone
- Figure 5.12 : variation de la conductivité électrique en fonction de la pression pour 2 couches du tissu de carbone
- Figure 5.13: variation de la conductivité électrique en fonction de la pression pour 4 couches du tissu de carbone
- Figure 5.14: variation de la conductivité électrique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone
- Figure 5.15: dépendance de la conductivité électrique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone

Nomenclature et Symboles

Lettres Latines

a	diffusivité du tissu de carbone GDL
A	section fixe de l'échantillon
C	constante caractéristique du fil en tantale
d	distance entre deux pointes successives
dS	élément de surface
e	charge de l'électron
E	énergie propre au système,
E_c	énergie cinétique macroscopique,
E_m	énergie mécanique,
E_p	énergie potentielle
F	constante de Faraday
F_0	nombre de Fourier de l'équation
G	enthalpie libre
GDL	Gas Diffusion Layer
h	coefficient d'échange superficiel
H	enthalpie
H_2	hydrogène
I	intensité du courant
k	constante de Boltzmann
K	pente de la droite mesurée sur l'enregistrement
ℓ	longueur du fil en tantale
L	Facteur de Lorentz
M^0	puissance du rayonnement thermique
dS	élément de surface
$\vec{n}$	normale unitaire à un élément de surface
N_{cell}	nombre de cellules élémentaires formant la pile
O	oxygène
P	puissance générée par les sources internes
Q	énergie microscopique transférée au système.
PCI	pouvoir calorifique inférieur

PCS	pouvoir calorifique supérieur
P_{H_2}	pression partielle effective de l'hydrogène
P_{O_2}	pression partielle effective de l'oxygène
q	puissance thermique par unité de longueur du fil
dQ	quantité de chaleur échangée par le plancher et l'air ambiant
r	rayon de la sphère
r_0	rayon du fil.
R	résistance électrique du fil en tantale
S	entropie,
t	temps (s)
T	Température (°K)
T_p	température de la paroi (°K)
T_f	température moyenne du fluide (°K)
T_{cell}	température de la cellule (°K)
U	énergie interne
V	volume du milieu solide
W	travail

Lettres Grecques

α	angle d'inclinaison
β_0	coefficient de température
γ	constante d'Euler
ΔH	variation d'enthalpie
ΔT	échauffement du fil dans les conditions expérimentales idéales
ε	porosité
η_{tot}	rendement total
η_{term}	rendement thermodynamique
λ_0	conductivité thermique du matériau à 0° K
λ_e	contribution des porteurs de charge (electron)
λ_p	contribution des vibrations des atomes (phonons)

θ	température en Kelvin
λ	conductivité thermique du milieu
ϕ	flux thermique
ρ	masse volumique
ρ_0	résistivité électrique
σ	conductivité électrique

INTRODUCTION GENERALE

Les problématiques énergétiques actuelles nous mènent à considérer et à exploiter toutes les sources et tous les vecteurs d'énergie possibles. La confiance en une civilisation reposant uniquement sur le pétrole montre ses limites, tant du point de vue économique (prix et disponibilité de la matière première) qu'écologique (rejets de gaz à effet de serre) ou géopolitique (conflits pour la possession des réserves stratégiques).

La pollution, le réchauffement de la planète et l'épuisement des ressources fossiles deviennent des préoccupations mondiales pour les années à venir.

Le développement des véhicules à moteur à combustion interne est qualifié parmi les meilleures réalisations de la technologie moderne. L'industrie automobile et les autres industries associées constituent l'épine dorsale de l'activité économique mondiale. Cependant, la forte utilisation de ces automobiles est d'un impact non négligeable sur l'environnement et la vie humaine en général, il est alors important de définir une politique énergétique respectueuse de l'environnement et assurant un équilibre entre les besoins, les ressources et les réserves énergétiques.

Dans les dernières décennies, les activités de recherche et de développement dans le secteur du transport se sont intensifiées dans le but de remplacer, dans le futur proche, les véhicules conventionnels par des véhicules plus efficaces et "propres". Les véhicules électriques, hybrides électriques et hybrides à pile à combustible sont au cœur de cette recherche. Par ailleurs, la recherche sur des vecteurs d'énergie non polluants est également à l'ordre du jour, notamment en vue d'applications aux objets portables (ordinateurs, baladeurs, téléphones...), mais aussi à l'alimentation électrique des habitations.

Pour la production de cette énergie électrique "propre" à partir de l'énergie chimique dégagée par la combustion de l'hydrogène dans le cadre des nouvelles technologies, la pile à combustible est un élément clé de la filière hydrogène pour la production propre d'énergie électrique non polluante et à hauts rendements. C'est un convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Elle assure la conversion de l'énergie chimique de gaz consommés en énergie électrique. L'eau est le seul sous produit des réactions dans le cas où l'hydrogène est utilisé comme combustible qui se présente comme une alternative extrêmement intéressante aux autres dérivées du pétrole. Cet hydrogène qui est le principal combustible des piles à combustibles n'existe pas sous forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de ressources énergétiques diverses.

Cependant, malgré l'attrait de cette technologie, plusieurs verrous technologiques subsistent et ralentissent la pénétration de la technologie de la pile à combustible en général et de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) en particulier sur le marché de l'énergie quoique des prototypes soient déjà fabriqués avec succès. De nombreuses équipes de recherche s'investissent ces dernières années mais jusqu'à aujourd'hui, il n'y a pas encore de production de masse. Le critère principal limitant étant le coût élevé de ces piles. Pour remédier à ce problème, des programmes de recherches complets sont développés à travers le monde dans le but d'améliorer les performances (rendement, fiabilité, durée de vie, compacité et masse) et les matériaux des constituants du cœur de la pile appelé AME (Assemblage Membrane Electrodes) qui est à la fois le lieu de réactions

électrochimiques, de transfert de gaz, de l'eau et des espèces chargées telles que les protons et les électrons.

Pour une utilisation meilleure et plus efficace de la pile à combustible, une connaissance détaillée de ses composants et de son fonctionnement est nécessaire. Le problème posé est de recenser toutes les sources d'endommagement qui conduisent à une baisse d'efficacité de cette pile et/ou à sa destruction. Plusieurs facteurs sont susceptibles d'être responsables de cette dernière. Les effets thermiques liés à la production d'électricité et à la réaction chimique sont un de ces facteurs. En effet, la production de chaleur est responsable de la dilatation des éléments de la pile et induit donc des contraintes thermomécaniques dans ces éléments. D'un autre côté, la pression mécanique générée par les éléments de serrage influence le système de manière contradictoire. Il faut une pression suffisante pour assurer un bon contact électrique et homogénéiser la température en réduisant les résistances de contact, mais à l'opposé une pression trop importante conduit à des endommagements. Maîtriser cet antagonisme demande une parfaite connaissance des couplages entre les propriétés physiques (conductivité thermique et électrique) et la mécanique des composants de la pile.

Dans un premier temps, on retiendra l'influence des effets thermiques sur les contraintes et qui contribuent, par exemple, à la détérioration de certains des composants du cœur de la pile, notamment la couche de diffusion de gaz (Gas Diffusion Layer(GDL)) qui est un paramètre clé pour ces piles. Son rôle a pour triple mission, de transmettre la chaleur, l'électricité et les fluides jusqu'aux sites de réaction. Son matériau est un milieu poreux et fibreux, sa structure présente en effet une porosité élevée. Elle présente également une forte anisotropie thermique : le filage est à l'origine d'un réarrangement du réseau cristallin dans la fibre, responsable d'écarts entre les conductivités thermique et électrique axiale et radiale. Après avoir déterminé l'influence de la pression sur la conductivité thermique du tissu de carbone(GDL), il est souvent nécessaire de connaître ses caractéristiques électriques car les matériaux utilisés dans l'industrie sont de forme très variée. La connaissance de la conductivité électrique s'impose, ces deux caractéristiques thermique et électrique feront l'objectif de cette thèse. Pour atteindre cet objectif, des études expérimentales ont été conduites sur le tissu de carbone GDL.

Le premier chapitre de ce manuscrit abordera la problématique énergétique actuelle impliquant les énergies renouvelables et le vecteur hydrogène. En effet, face aux problèmes de stockage de l'énergie et à la raréfaction projetée de certains des carburants fossiles par ailleurs polluants, le choix de l'hydrogène apparaît comme le vecteur énergétique du futur. En outre, une présentation générale des différents types de piles à combustible ainsi que leurs domaines d'applications respectifs sont effectuées.

Le second chapitre est consacré aux différentes piles à combustibles en donnant un aperçu sur leurs principes de fonctionnement, leurs applications ainsi que leurs performances et leurs avantages. Nous nous sommes intéressés également à la technologie et la structure de la pile à combustible à basse température PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Ce chapitre se termine par la présentation du premier principe de la thermodynamique accompagné des équations donnant les différents rendements de ces piles.

Le chapitre trois traite les équations de base permettant de déterminer la conduction thermique, l'équation de la chaleur, les généralités sur la conduction électrique ainsi que les différentes méthodes utilisées pour la détermination de la conductivité électrique.

Le chapitre quatre est consacré à l'étude expérimentale. Il est constitué de deux parties. La première partie concerne la conductivité thermique. Elle se focalise sur le dispositif expérimental et le développement d'une instrumentation spécifique qui permet la mesure de la conductivité thermique relative au tissu de carbone GDL utilisé comme couche de diffusion en fonction de la compression. Il s'agit principalement de développer un capteur qui peut être inséré entre les couches du tissu de carbone afin de mesurer leur conductivité thermique. Différents concepts ont été imaginés et évalués pour parvenir finalement à la mise au point d'une technologie filaire à base de capteurs en tantale qui permettra d'effectuer les mesures envisagées.

S'agissant de la deuxième partie, elle traite de la conductivité électrique. Elle étudie la qualité d'une méthode diagnostic de la conductivité électrique du tissu de carbone GDL en fonction de la compression. Un dispositif expérimental de mesure à quatre pointes a été développé en conséquence et a permis d'effectuer les différentes mesures au cours de nos tests.

Dans le chapitre cinq, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs aux deux parties, thermiques et électriques. Les différents essais effectués et les différents résultats ainsi obtenus à différentes pressions sont analysés pour déterminer l'influence de la variation de la pression sur les deux conductivités thermique et électrique de la GDL.

Evidemment, le travail ainsi effectué nous permet de tirer une conclusion générale.

Chapitre I

PROBLEMATIQUE ENERGETIQUE ACTUELLE

ENERGIES RENOUVELABLES ET VECTEUR HYDROGENE

I.1- Les énergies renouvelables

I.1.1- Introduction

Le soleil, l'eau, le vent, le bois et les autres produits végétaux sont autant de ressources naturelles capables de générer de l'énergie grâce aux technologies développées par les hommes. Leur relatif faible impact sur l'environnement en fait des énergies d'avenir face au problème de la gestion des déchets du nucléaire et aux émissions de gaz à effet de serre. Les énergies renouvelables représentent par ailleurs une chance pour plus de deux milliards de personnes isolées d'accéder enfin à l'électricité. Ces atouts, alliés à des technologies de plus en plus performantes, favorisent le développement des énergies renouvelables mais de manière encore très inégale selon le type de ressources considérées. La consommation d'énergie ne cessant d'augmenter, il semble néanmoins peu probable que les énergies renouvelables remplacent les autres ressources énergétiques dans un avenir proche.

I.1.2- Définition des énergies renouvelables

D'une façon générale, les énergies renouvelables sont des modes de production d'énergie utilisant des forces ou des ressources dont les stocks sont illimités [1]. L'eau des rivières faisant tourner les turbines d'un barrage hydroélectrique; le vent brassant les pales d'une éolienne ; la lumière solaire excitant les photopiles, mais aussi l'eau chaude des profondeurs de la terre alimentant des réseaux de chauffage. Sans oublier ces végétaux, comme la canne à sucre ou le colza, grâce auxquels on peut produire des carburants automobiles ou des combustibles pour des chaudières très performantes. Tout cela constitue les énergies nouvelles et renouvelables. En plus de leur caractère illimité, ces sources d'énergie sont peu ou pas polluantes. Le solaire, l'éolien, l'eau et la géothermie ne rejettent aucune pollution, lorsqu'elles produisent de l'énergie. La combustion de la biomasse génère certains gaz polluants, mais en bien moindre quantité que des carburants fossiles, tels que le charbon ou le fioul.

Ces énergies de l'avenir desservent ainsi l'agriculture, des petites industries, des foyers, des écoles et comblent d'autres besoins communautaires

Elles ne couvrent encore que 20% de la consommation mondiale d'électricité en notant que l'hydroélectricité représente 92,5% de l'électricité issue des énergies renouvelables (biomasse 5,5%, géothermie 1,5%, éolien 0,5% et le solaire 0,05 %).

I.1.3- Les différentes énergies renouvelables

I.1.3.1- La géothermie ou l'énergie de la terre

L'essentiel de la chaleur dégagée par la terre provient de la radioactivité. C'est l'énergie nucléaire produite par la désintégration de l'uranium, du thorium et du potassium. Ce flux géothermique est si faible à la surface du globe qu'il ne peut être directement capté et en réalité on exploite la chaleur accumulée, stockée dans certaines parties du sous-sol sous la forme de nappes d'eau.

Cette eau est alors captée au moyen de forages. On véhicule ainsi la chaleur emmagasinée vers la surface. Le flux géothermique est particulièrement intense sur toute la côte ouest de l'Amérique, sur la côte est de l'Asie, ainsi que sur la "ceinture de feu" qui borde l'océan pacifique.

I.1.3.2- L'énergie solaire

Le soleil, bien que distant de plus de 150 millions de kilomètres de nous, demeure notre plus grande source d'énergie même si elle est intermittente avec l'alternance jour / nuit. L'énergie fournie par le soleil est plus de 11 000 fois supérieure à la demande énergétique de toute la population mondiale : ce qui, théoriquement, en fait une énergie largement suffisante pour couvrir tous nos besoins.

L'énergie solaire, peut être convertie en luminosité dans l'habitat mais aussi en chaleur ou en électricité.

A ce titre, l'énergie solaire permet de s'orienter vers l'autonomie énergétique à l'échelle de l'habitat voire du quartier.

I.1.3.2.1- La ressource solaire

L'énergie solaire est l'énergie qui provient du rayonnement solaire, directement à travers l'atmosphère.

Sur terre, l'énergie solaire est à l'origine du cycle de l'eau, du vent et de la photosynthèse réalisée par le règne végétal, dont dépend le règne animal via les chaînes alimentaires. L'énergie solaire est donc à l'origine de toutes les énergies sur terre à l'exception de l'énergie nucléaire et de la géothermie.

L'homme utilise l'énergie solaire pour la transformer en d'autres formes d'énergie : énergie alimentaire, énergie cinétique, énergie thermique, énergie électrique ou énergie de la biomasse. Par extension, l'expression "énergie solaire" est souvent employée pour désigner l'énergie électrique et l'énergie thermique obtenue à partir de cette dernière.

L'énergie solaire vient de la fusion nucléaire qui se produit au centre du soleil. Elle se propage dans le système solaire et dans l'univers sous la forme d'un rayonnement électromagnétique.

Dans l'espace, l'énergie des photons peut être utilisée, par exemple pour propulser une voile solaire.

I.1.3.2.2- Techniques utilisées pour capter l'énergie solaire

Les techniques utilisées pour capter directement une partie de cette énergie sont disponibles et sont constamment améliorées. On peut distinguer le solaire passif, le solaire photovoltaïque et le solaire thermique :

a- Energie solaire passive

La plus ancienne et certainement la plus importante, quoique discrète, utilisation de l'énergie solaire consiste à bénéficier de l'apport direct du rayonnement solaire, c'est-à-dire l'énergie solaire passive. Pour qu'un bâtiment bénéficie au mieux des rayons du soleil, on doit tenir compte de l'énergie solaire lors de la conception architecturale (façades doubles, surface vitrée orienté vers le Sud etc.). L'isolation thermique joue un rôle important pour optimiser la proportion de l'apport solaire passif dans le chauffage et l'éclairage d'un bâtiment.

Dans une maison solaire passive, l'apport solaire passif permet de faire des économies d'énergie importantes.

Dans les bâtiments dont la conception est dite bioclimatique, l'énergie solaire passive permet aussi de chauffer tout ou en partie d'un bâtiment pour un coût proportionnel quasi nul.

b- Energie solaire thermique

L'énergie solaire thermique consiste à utiliser la chaleur du rayonnement solaire. Ce rayonnement se décline de différentes façons :

- en usage direct de la chaleur : chauffe-eau et chauffages solaires, cuisinières et sécheuses solaires ;
- en usage indirect, la chaleur servant pour un autre usage : rafraîchissement solaire, centrales solaires et thermodynamiques

c- Energie solaire thermodynamique

L'énergie solaire thermodynamique est une technique solaire qui utilise le solaire thermique pour produire:

- soit de l'électricité, sur le même principe qu'une centrale électrique classique (production de vapeur à haute pression qui est ensuite turbinée).
- soit directement un travail mécanique.

Le solaire mécanique concerne les appareils qui transforment un rayonnement (chaleur) solaire en mouvement mécanique qui pourra servir directement, soit être transformé en électricité.

d- Energie solaire photovoltaïque

Le terme "photovoltaïque" peut désigner le phénomène physique (l'effet photovoltaïque découvert par Edmond Becquerel en 1839), ou la technique associée.

L'énergie solaire photovoltaïque est l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire par une cellule photovoltaïque. Plusieurs cellules sont reliées entre elles dans un module solaire photovoltaïque. Plusieurs modules sont regroupés pour former une installation solaire chez un particulier ou dans une centrale solaire photovoltaïque. L'installation solaire peut alimenter un besoin sur place (en association avec un moyen de stockage) ou être injectée, après transformation en courant alternatif, dans un réseau de distribution électrique.

I.1.3.3- Energie issue de la biomasse

La biomasse reste la première énergie renouvelable utilisée par l'homme dans le monde depuis qu'il maîtrise le feu, pour le chauffage et la cuisson surtout, mais essentiellement dans les pays peu industrialisés. L'énergie tirée de la biomasse intéresse à nouveau les pays riches confrontés au dérèglement climatique et à la perspective d'une crise des ressources en hydrocarbures fossiles. C'est une filière en développement rapide, y compris sous des formes industrielles avec les agrocarburants et le bois énergie à usage industriel.

La biomasse représente environ 14% du bilan énergétique mondial et 3% environ de celui de l'Union Européenne. Pour les deux premières catégories suivantes, il s'agit de l'énergie en provenance du bois et des végétaux alors que pour la troisième catégorie il s'agit de l'énergie tirée des déchets.

Cette énergie comprend trois familles principales :

I.1.3.3.1- Les biocombustibles

L'utilisation du bois comme combustible remonte à l'origine de nos civilisations (il est le principal biocombustible). Ses débouchés sont à la fois domestiques et professionnels et représentent au sein de la filière bois de nombreux emplois directs et indirects.

Le bois séché par la chaleur se décompose en libérant des gaz qui brûlent à haute température pour prendre la forme et la composition du charbon de bois, également producteur de chaleur par les braises.

Le charbon peut être ainsi directement consommé comme combustible ou bien stocké pour une utilisation ultérieure. Il présente le double avantage d'être fortement concentré en énergie et d'être facilement stockable.

Certaines industries, notamment les papeteries peuvent récupérer certains déchets (copeaux, sciures, etc....) pour s'en servir de combustible.

L'avantage du bois énergie est qu'il peut être utilisé sous la forme du charbon, mais il est également possible de récupérer les gaz issu de la précombustion pour l'alimentation de certains process industriels.

I.1.3.3.2- Les biocarburants

Leur utilisation est assez récente en Europe comparativement aux biocombustibles puisqu'elle remonte à la fin des années 80.

Il existe trois grandes familles de biocarburants:

- L'alcool appelé également le bioéthanol issu de la fermentation des sucres contenus dans les plantes riches en sucre telles que les betteraves ou en amidon comme les pommes de terre ou encore dans les plantes ligneuses telles que le bois ou la paille. Il est stocké sous la forme d'un éther dérivé de l'éthanol. Le biocarburant est ainsi composé d'un mélange d'essence et d'alcool.
- Les huiles végétales tirées de graines oléagineuses comme le colza, le tournesol, le soja ou l'arachide.
- Les esters, qui présentent l'avantage d'être moins visqueux et de mieux s'enflammer que les huiles végétales, sont issus du mélange avec un alcool d'huile de graines oléagineuses. Le produit obtenu est également appelé "biodiesel".

I.1.3.3.3- Le biogaz

Après leur collecte et selon les cas, les déchets sont stockés puis traités pour récupérer les gaz, incinérés ou recyclés. Il s'agit des déchets issus de l'activité des ménages, de certaines industries (agroalimentaire et papeteries), des eaux usées (séchage des boues), des résidus végétaux et des déchets animaux (lisiers de porc, déjections bovines, fientes de volaille).

Si l'activité de recyclage a de grandes vertus pour la protection de l'environnement et l'allongement du cycle de vie des produits, tous les déchets ne se recyclent pas encore. En revanche, il est possible de produire de la chaleur et donc de l'électricité en incinérant ou en récupérant les gaz émis (CO_2 et méthane) par les déchets en décomposition (fermentation). Ces gaz sont stockés et transportés ensuite vers des centrales électriques reliées au réseau.

I.1.3.4- L'énergie éolienne

Les éoliennes ou aérogénérateurs sont destinés à exploiter la force du vent pour produire de l'énergie. Le vent pousse une hélice qui est montée sur un arbre qui est lui-même relié à des systèmes mécaniques pour pomper de l'eau, moulin du grain ou produire de l'électricité.

Il s'agit en général d'une hélice à 2 ou 3 pales tournant autour d'un axe horizontal. Dans les éoliennes destinées à la production d'électricité, l'hélice fait tourner un générateur électrique par l'intermédiaire d'un multiplicateur de vitesses.

I.1.3.4.1 - Présentation des éoliennes

Depuis 1975, des éoliennes d'un nouveau type sont apparues, notamment pour fournir de l'électricité au moment du premier choc pétrolier. Pour augmenter la puissance des éoliennes, le diamètre des pales a progressivement augmenté au fur et à mesure que leur matériau s'allégeait (polyester métal, fibre de carbone) vu que la puissance d'une éolienne est proportionnelle à la surface balayée par l'hélice. Des diamètres d'hélices de 30 à 60 m sont dorénavant fréquents pour une puissance unitaire de 1,5 à 2 MégaWatts (MW). La puissance nominale d'une éolienne correspond au nombre de kilowatts que celle-ci pourra produire dans des conditions optimales pendant une heure. Ainsi, une éolienne d'une puissance nominale de 1 500 KW, tournant à plein régime, produira 1 500 KW en 1 heure. L'hélice est située en haut d'un mât qui peut atteindre plus de 120 mètres car dès que l'on se détache du sol, le vent n'est plus freiné par ses rugosités.

I.1.3.4.2 - Force du vent et rendements

La vitesse du vent dépend de facteurs qu'il est important de connaître car la puissance d'une éolienne est proportionnelle à cette vitesse. Des composantes locales peuvent influencer : par exemple, le vent s'accélère sur les pentes et d'une année sur l'autre et d'une saison à l'autre il peut y avoir des variations.

Les éoliennes doivent être en permanence face au vent pour produire l'énergie maximum. Cela peut se faire soit par un gouvernail situé à l'arrière ou un "servomoteur" (une girouette détermine la direction du vent et envoie un signal à un moteur assurant l'orientation).

En 1926, l'Allemand Betz a montré que, compte tenu du vent que l'éolienne laisse inévitablement passer, on ne peut récupérer que 60% environ de l'énergie reçue.

De plus, l'éolienne ne démarre qu'à partir d'une certaine vitesse du vent (3 à 5 m par seconde) et elle s'arrête pour ne pas s'emballer en cas de trop grand vent.

Et il est clair que plus le vent sera irrégulier en intensité, en direction, plus le rendement de l'éolienne sera faible. Au total, le rendement est de 12 à 30% par rapport à l'énergie initiale du vent.

I.1.3.5- L'hydroélectricité

Jusqu'au moyen-âge, de nombreux moulins à vent permettaient de fournir de l'énergie mécanique. Certains d'entre eux produisent encore aujourd'hui de l'énergie électrique renouvelable.

L'hydroélectricité est la seule énergie renouvelable et modulable qui présente donc plusieurs atouts.

Elle permet un stockage de l'énergie et la modulation de la production électrique, apportant ainsi une contribution appréciable à la stabilité du système électrique.

L'électricité ne se stockant pas, l'équilibre d'un système électrique ne peut être réalisé qu'en ajustant en permanence la production à la consommation, en étant capable de moduler quasiment instantanément la puissance produite et injectée sur le réseau. La possibilité de pouvoir moduler rapidement la production d'électricité revêt donc une importance particulière.

Cette source d'énergie n'émet pas directement des gaz à effet de serre, ni d'autres gaz polluants.

L'hydroélectricité, lorsqu'elle est associée à un réservoir (lac, barrage, etc.), est la seule énergie renouvelable modulable, avec de surcroît la possibilité de faire monter très rapidement la puissance électrique produite. Elle joue un rôle crucial dans la sécurité et l'équilibre d'un système électrique, en permettant :

- un démarrage rapide et une montée jusqu'à la pleine puissance en quelques minutes,
- une bonne stabilité de fonctionnement dans les situations très perturbées que peuvent connaître les réseaux électriques.

I.1.4- Transport et énergie

Le développement des véhicules à moteur à combustion interne est qualifié parmi les meilleures réalisations de la technologie moderne. L'industrie automobile et les autres industries associées constituent l'épine dorsale de l'activité économique mondiale. Cependant, la forte utilisation de ces automobiles est d'un impact non négligeable sur l'environnement et la vie humaine en général.

La pollution, le réchauffement de la planète et l'épuisement des ressources fossiles deviennent des préoccupations mondiales pour les années à venir. Dans les dernières décennies, les activités de recherche et de développement dans le secteur du transport se sont intensifiées dans le but de remplacer, dans le futur proche, les véhicules conventionnels par des véhicules plus efficaces et " propres ". Les véhicules électriques, hybrides électriques et hybrides à pile à combustible sont au cœur de cette recherche.

I.1.5- Préoccupations environnementales

Le réchauffement climatique est un phénomène d'augmentation de la température moyenne des océans et de l'atmosphère, à l'échelle mondiale et sur plusieurs années. Dans son acception commune, ce terme est appliqué au changement climatique observé depuis environ vingt-cinq ans. La plupart des scientifiques attribuent à ce réchauffement global une origine en grande partie humaine. Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), affirme dans son dernier et quatrième rapport en 2007, auquel ont participé plus de 2500 scientifiques de 130 pays différents [2], que la probabilité que le réchauffement climatique soit d'origine humaine est de plus de 90 %. Le réchauffement climatique résulte d'une augmentation continue de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère tels que le dioxyde de carbone et le méthane qui piègent le rayonnement infrarouge émis par la terre. Sachant que cet effet de serre permet à l'atmosphère de se

maintenir à une température moyenne de 15°C, c'est cet effet de serre additionnel induit par les activités humaines qui est responsable du réchauffement climatique. En effet, le dioxyde de carbone est produit en très grande quantité lors de la combustion des hydrocarbures qui constituent l'essentiel des carburants utilisés dans les centrales thermiques, pour les transports routiers, aériens et maritimes. A noter que cette thèse est néanmoins encore contestée par une minorité de scientifiques pour qui, les variations du rayonnement solaire ont beaucoup plus d'influence sur la variation du climat terrestre que les rejets de (CO₂) par l'homme [3] ;

En outre, la combustion des hydrocarbures dans un moteur à combustion interne n'est jamais idéale. Elle est généralement accompagnée par l'émission, outre le (CO₂) et l'eau, de gaz plus ou moins toxiques tel que le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC). Ces gaz ont un effet nuisible direct sur l'environnement et la santé humaine, contribuant à la formation de smog (mélange de brouillard et de fumée), des pluies acides [4], et d'ozone ou à un empoisonnement direct dans le cas du monoxyde de carbone [5].

I.1.6- Ressources fossiles

Le pétrole forme la majorité des combustibles utilisés dans le transport. Il constitue avec les autres ressources fossiles (gaz naturel et charbon) 86% de la production d'énergie primaire mondiale (base 2005) selon l'EIA [6], l'énergie hydroélectrique ne constituant que 6,3%, le nucléaire 6% et les autres énergies renouvelables (géothermique, solaire, éolienne, biomasse) 0,9%. D'autre part, les réserves de combustibles fossiles de la planète sont fixes et, au rythme actuel de la consommation, leur épuisement doit être envisagé. Fixer une date pour l'épuisement du pétrole reste controversé et dépend de la découverte de nouvelles réserves ou ce qu'on appelle les réserves non prouvées par opposition aux réserves prouvées qui par définition, selon les informations géologiques et techniques disponibles, ont une forte probabilité d'être récupérées dans le futur, à partir de gisements connus et dans les conditions technico-économiques existantes.

Cependant, certaines estimations, prédisent que les réserves de pétrole deviendront économiquement inexploitable dans les années 2050.

I.1.7 - Défis énergétiques

Considérant cet épuisement inéluctable des réserves d'énergie fossile ainsi que les préoccupations environnementales déjà évoquées, l'humanité va donc être confrontée, d'ici le milieu de ce siècle, à un gigantesque défi technique, économique et social : remplacer les énergies fossiles par des sources et des formes d'énergie renouvelables, économiquement viables et socialement acceptées.

Si aucune des énergies renouvelables existantes n'est capable à elle seule de combler le vide causé par l'épuisement des réserves fossiles, c'est l'ensemble de ces sources d'énergie combinées avec une utilisation plus répandue mais contrôlée du nucléaire qui pourront assurer le besoin en énergie surtout électrique. En perspective, la fusion nucléaire contrôlée et l'énergie solaire spatiale fourniront, une fois les défis technologiques relevés, l'énergie pour plusieurs décennies.

I.1.8- Vecteurs d'énergie

Le lien entre la production de l'énergie et son utilisation dans le transport est assuré à l'aide de vecteurs d'énergie tel que l'électricité et l'hydrogène. Dans cette perspective, l'hydrogène s'impose de plus en plus dans les recherches récentes comme vecteur d'énergie possible de l'avenir. Si l'hydrogène n'existe pratiquement pas dans la nature à l'état pur, il reste l'élément le plus abondant de la nature. Il nécessite son extraction à partir d'autres matières tel que les hydrocarbures et bien entendu l'eau. Ces deux vecteurs d'énergie sont complémentaires de part leur utilisation et leur production vu que l'hydrogène est produit à partir de l'électrolyse de l'eau. Vice versa, l'électricité est produite à partir de l'hydrogène moyennant les piles à combustible sujet de notre étude. Un découplage est ainsi créé entre la production centralisée de l'électricité et son utilisation dans le transport résolvant le problème de stockage en grande quantité de l'électricité.

Si l'utilisation des piles à combustible dans le transport est une perspective prometteuse à long terme en attendant de relever en premier lieu les défis technologiques liés à la production, le stockage et le transport de l'hydrogène, il est impératif à court terme d'améliorer l'économie en combustibles en général favorisant ainsi la commercialisation des véhicules hybrides de tout genre.

I.2- Vecteur hydrogène et Piles à combustibles

I.2.1- Introduction

Ces dernières années, les perspectives d'une économie encore basée sur le pétrole sont sérieusement ébranlées, compte tenu du prix relativement élevé du baril et de ses fluctuations, ainsi que des émissions de CO₂ engendrées. L'industrie nucléaire ne peut se substituer entièrement à cette économie du pétrole et elle est également la source de sérieux problèmes géopolitiques. En conséquence, d'autres filières se positionnent comme candidates potentielles pour l'approvisionnement énergétique. Parmi elles, on distingue la filière des énergies renouvelables, des biocarburants et de l'hydrogène.

I.2.2- Vecteur Hydrogène

Dans quelques années, il ne fait aucun doute que deux crises mondiales majeures vont se produire dans un futur plus ou moins proche. Une crise environnementale, liée au réchauffement climatique, risque de bouleverser nos habitudes de vie et l'intégralité des écosystèmes mondiaux. Une crise énergétique, conséquence de la raréfaction de notre principale ressource énergétique que sont les hydrocarbures provoquera elle aussi de profonds bouleversements dans nos sociétés.

Bien que la production d'hydrocarbure ne cesse d'augmenter, le nombre de sites découverts diminue et le pic correspondant au maximum de production devrait bientôt être atteint (fig. 1.1). Il sera alors primordial de trouver des solutions viables se substituant au pétrole. Une solution simple de remplacement du pétrole pourrait être l'utilisation massive de l'autre ressource fossile encore très abondante sur terre qui est le charbon. Si dans un premier temps cette solution est envisageable, il ne fait aucun doute que, de part la nature fossile du charbon, son utilisation ne fera que repousser le problème et qu'une fois les gisements épuisés, un autre combustible devra être trouvé.

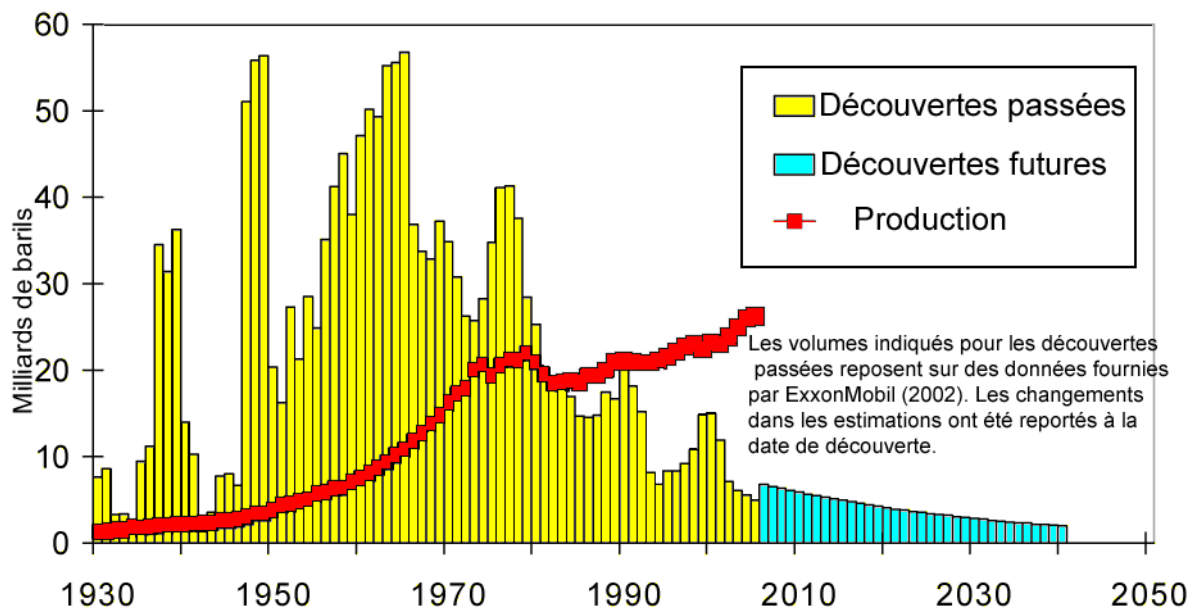


Figure 1.1: Découvertes de sites pétrolifères et production de pétrole depuis 1930 [7]

De plus, une grande majorité des experts est maintenant d'accord sur le lien existant entre l'utilisation massive des matières fossiles et le réchauffement climatique. Alors, l'utilisation de charbon en substitution du pétrole apparaît non seulement comme une solution ne faisant que repousser le problème mais surtout serait un catalyseur des problèmes environnementaux.

Si dans un premier temps, la raréfaction des ressources en pétrole apparaît comme une aubaine pour la résolution des problèmes climatiques, il est cependant nécessaire de trouver un moyen de répondre aux besoins actuels en énergie afin que les bénéfices provoqués par la disparition du pétrole ne soient pas compensés par l'utilisation du charbon.

Dans l'optique de résoudre, ou du moins de minimiser, les effets de ces changements futurs, il est nécessaire d'envisager une nouvelle manière de produire et d'utiliser l'énergie. L'hydrogène de par sa forte présence sur terre et ses possibilités multiples d'utilisation pourrait être une des solutions à nos problèmes. En tant que vecteur énergétique, il permettrait de stocker, transporter et utiliser l'énergie.

I.2.3- Les atouts de l'hydrogène

L'hydrogène répond à toutes ces conditions. Il est l'élément le plus abondant de notre planète, essentiellement présent sous forme d'eau. Il permet de stocker et de distribuer de

façon souple l'énergie, tout en étant peu polluant, puisque sa combustion produit de l'eau. C'est un produit industriel couramment et massivement utilisé dans la pétrochimie et l'industrie chimique. Cependant, l'hydrogène n'est pas directement disponible. La majorité des procédés industriels (95 %) de production d'hydrogène font appel au reformage des hydrocarbures. Dans ce cas, l'intérêt de l'hydrogène en tant que "combustible propre" est limité dans la mesure où ces filières de production ont recours à des sources fossiles, qui produisent, simultanément à l'hydrogène, des gaz à effet de serre. Les deux seules sources d'hydrogène propres sont d'une part l'eau et d'autre part les hydrates de carbone contenus dans la biomasse. Ces procédés de production n'ont pas encore atteint un niveau de rentabilité économique.

Il faut donc étudier la possibilité de disposer d'un hydrogène économiquement compétitif, d'infrastructures permettant de le produire, de le stocker, de le distribuer et de l'utiliser en toute sécurité pour le consommateur et pour l'environnement.

I.2.4- La filière hydrogène

La maîtrise de la consommation énergétique fait partie des principales préoccupations actuelles des pays industrialisés. Ces réflexions sont sous-jacentes à une politique énergétique respectueuse de l'environnement. La forte consommation énergétique mondiale nécessite la mise en place d'une stratégie de limite des dépenses et d'économie de l'énergie. Malgré les efforts de recherche, les problèmes du stockage et du transport de l'électricité restent à l'origine de pertes énergétiques non négligeables. Les performances actuelles des accumulateurs restent encore médiocres et les pertes résistives dans les fils électriques sont toujours objets de travaux de recherche.

L'hydrogène peut en effet constituer une solution envisageable [8]. Il apparaît comme une alternative intéressante au pétrole ou aux combustibles actuellement utilisés pour produire notre énergie. Le principal avantage de l'hydrogène sur l'électricité réside dans sa capacité à être stocké "facilement". Les différentes techniques de stockage de l'hydrogène (hydrogène comprimé ou liquide, nanotubes, charbons actifs, hydrures...) couplé à une pile à combustible permettent le stockage de l'énergie (contenu dans l'hydrogène) et la production délocalisée d'énergie électrique. Ces technologies sont donc en compétition avec les batteries pour les applications embarquées (automobile et portable).

L'hydrogène est très présent sur terre mais n'est pas une source d'énergie car il n'existe pas à l'état naturel : comme l'électricité, c'est un vecteur énergétique qui permet de stocker et de transporter de l'énergie. Il ne constitue pas une source d'énergie et devra être produit à partir d'autres sources énergétiques, telles que le nucléaire ou le solaire. Sa production pourrait être rentable par électrolyse, thermo production ou bio production, même si les rendements restent à améliorer. On parle alors de vecteur énergétique.

L'utilisation de l'énergie dans les transports est également confrontée à deux problèmes majeurs : la disparition des carburants actuels et la nécessité de limiter la pollution.

Il est primordial d'utiliser un vecteur énergétique stockable, permettant de produire de l'énergie thermique, de l'énergie mécanique, et de l'électricité. La production d'essence artificielle à partir du charbon est actuellement possible mais peu souhaitable du fait de sa forte contribution à l'effet de serre. Beaucoup de chercheurs s'accordent pour considérer que l'hydrogène remplit ces critères.

Selon Alain Le-Douaron, chef du département Systèmes Énergétiques de Renault [9], l'industrie automobile ne basculera pas brutalement vers le combustible hydrogène. Les problèmes de distribution, d'implantation, de sécurité et de formation du personnel devront être résolus de concert avec les évolutions techniques du véhicule dans ce domaine. La mise en place de la filière hydrogène requiert de nombreuses évolutions. Pour Renault, l'évolution passera probablement à titre transitoire par le reformage embarqué, permettant la production de l'hydrogène sur le lieu de sa consommation.

Les coûts encore élevés de production des piles à combustibles, notamment pour les applications transport, nécessitent la mise en place d'une politique d'aide à l'insertion sur le marché par le biais d'aides aux premiers utilisateurs. Ceci permettrait la vente de quelques véhicules (même à prix élevés) afin de débiter une production en série qui impliquerait sans doute une baisse considérable des prix.

Il faut toutefois noter que le développement des piles à combustibles n'est pas directement dépendant de la mise en place d'une économie de l'hydrogène. Le carburant utilisé en pile, généralement de l'hydrogène, peut être directement produit sur place par reformage à partir de gaz naturel ou d'hydrocarbures saturés par exemple.

I.2.5- Production d'hydrogène

Bien que l'hydrogène soit présent dans nombre de molécules sur terre, «l'extraction» de la molécule de dihydrogène (H_2) nécessite la mise en place de procédés complexes. Les problématiques sont multiples mais la principale reste celle liée au coût et à la demande. Il existe actuellement quatre principaux moyens de former de l'hydrogène et trois de ces moyens reposent sur l'utilisation de matières fossiles. En 2004, 96% de l'hydrogène produit dans le monde était issu de ressources fossiles [10].

Le principal moyen utilisé pour créer de l'hydrogène consiste à reformer du gaz naturel. En 2004, le coût du gaz naturel étant assez faible et les procédés de reformage étant peu coûteux, 48% de l'hydrogène produit était issu de cette filière. Près de 30% de l'hydrogène produit est en fait un coproduit issu de la transformation du pétrole en essence. Il est aussi possible de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures lourds comme le charbon. Cette voie fait appel à des procédés de type oxydation partielle plus coûteux que le reformage en termes d'investissement mais cette méthode représentait 18% de l'hydrogène produit en 2004. Ces trois voies de fabrication d'hydrogène présentent le même double inconvénient : elles reposent sur l'utilisation de matières fossiles donc épuisables et elles ne sont pas particulièrement respectueuses de l'environnement (les dégagements de CO_2 ou de CO bien que localisés et potentiellement "capturables" restent importants).

Une quatrième voie dite "propre" consiste à produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. En 2004, cette méthode ne produisait que 4% de la production totale d'hydrogène. Les principales limitations liées à l'électrolyse viennent du coût de l'électricité. Tant que l'électricité reste chère et que le gaz naturel est "abondant", l'utilisation de l'électrolyse restera marginale. De plus, la formation d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau ne fait que décaler le problème puisque son impact environnemental dépend de la façon dont l'électricité est produite.

D'autres méthodes de productions, encore marginales, permettent de former de l'hydrogène. Ainsi, plusieurs prototypes utilisant la gazéification de la biomasse ont été installés. De même, on peut citer les recherches menées sur des micro-organismes dégageant de l'hydrogène.

I.2.6- Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé comme gaz industriel pour la production d'ammoniac, le raffinage des produits pétroliers et pour la production de méthanol. La consommation mondiale d'hydrogène est actuellement d'environ 50 Mt, représentant près de 140 Mtep (tonnes équivalent pétrole), soit moins de 2% de la consommation mondiale d'énergie. Au-delà de leur valeur absolue, ces chiffres montrent qu'avant que l'hydrogène ne devienne le principal vecteur énergétique de la planète, des investissements colossaux seront nécessaires autant pour sa production que pour sa distribution.

Si l'hydrogène est aujourd'hui propulsé sur le devant de la scène énergétique c'est grâce à son association avec les piles à combustible (PAC). Le couple hydrogène/PAC pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/système à combustion. Les bénéfices d'une telle évolution, pour ne pas dire révolution, sont :

- une diminution de la pollution des centres urbains ;
- une réduction des émissions de gaz à effet de serre ;
- et, un renforcement de l'indépendance énergétique des pays consommateurs de pétrole.

Plusieurs types de PAC existent et leurs utilisations diffèrent en fonction de l'endroit où elles sont incorporées, de leur température de fonctionnement ou des gaz réactifs qui les alimentent. Pour une utilisation embarquée, l'essentiel des études menées concernent l'implantation de PAC à membrane polymères appelées PEMFC ("Proton Exchange Membrane Fuel Cell" ou "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell"). La mise en avant des PAC vient aussi des très bons rendements qu'elles présentent.

I.2.7- Stockage de l'hydrogène

Si l'hydrogène est un combustible propre qui génère beaucoup moins de polluants chimiques qu'un moteur à explosion classique, c'est aussi, comme tout combustible, un gaz qui peut s'enflammer ou exploser en présence d'air dans certaines conditions de pression, températures, pureté, etc. Toutefois, comme il est plus léger que l'air et qu'il diffuse très rapidement, le risque d'explosion, s'en trouve réduit. Dès sa production, qu'elle soit centralisée ou décentralisée dans de petites unités (mobiles, voitures,...), la sûreté du stockage doit être prise en compte. La mise en œuvre sera très différente selon les masses en jeu et la durée, correspondant à chaque fois à des risques particuliers. L'arrivée, dès 2005, des premières séries industrielles de piles à combustible dans le domaine du transport nécessite d'évaluer rapidement ces conditions de stockage, et de mettre en place une réglementation adaptée.

Les différentes possibilités de stockage de l'hydrogène consistent à le transformer en un produit hydrogéné (comme un alcool). Il peut aussi être comprimé dans un réservoir naturel

(souterrain) ou artificiel, fixe ou transportable. Toutefois, le stockage sous pression présente quelques inconvénients. En particulier, l'hydrogène peut diffuser dans les matériaux (métalliques ou non) et les fragiliser. Aussi, les chercheurs étudient des techniques d'absorption de l'hydrogène, à faible pression, dans des matériaux ad hoc : les nanostructures de carbone (nanotubes) apparaissent particulièrement séduisantes [11]. Cette dernière solution présente cependant des inconvénients en termes de coût, de poids, de faisabilité et de disponibilité.

I.2.7.1- Stockage haute pression

Les études sur le stockage haute pression de l'hydrogène sont essentiellement menées sur les matériaux se trouvant directement en contact avec le gaz. Le choix s'est ainsi porté sur certains types d'aciers et alliages d'aluminium, pour lesquels des conditions d'élaboration et de mise en forme garantissent la sûreté d'utilisation. Ces matériaux métalliques conduisent néanmoins à des réservoirs de stockage relativement coûteux et lourds. Le remplacement de matériaux métalliques pour des matériaux polymères (matériaux synthétiques), éventuellement renforcés par des fibres de carbone, est étudié, et pourrait permettre d'avoir des réservoirs de stockage moins lourds et des coûts moins élevés, tout en préservant la sûreté.

Pour le futur, une autre technique de stockage haute pression est envisagée : les microballons en verre. Avec des tailles très inférieures au millimètre, ces microballons, une fois remplis d'hydrogène, peuvent supporter des pressions très élevées (plusieurs centaines de bars). La sécurité de ce type de micro-réservoirs est assurée car la quantité totale de gaz est renfermée dans des millions de microballons, réduisant ainsi les risques d'explosion.

I.2.7.2- Stockage basse pression

Une alternative à l'utilisation de réservoirs sous pression gazeuse consiste à stocker l'hydrogène sous forme d'hydrides métalliques. Ces composés, obtenus par réaction directe de certains métaux ou alliages métalliques avec l'hydrogène sont capables d'absorber l'hydrogène et de le restituer lorsque cela est nécessaire. Ces matériaux sont très étudiés depuis plusieurs années et la palette de performances accessibles est aujourd'hui très large [11-12]. Les critères de sélection d'un hydride métallique pour le stockage de l'hydrogène dépendent bien entendu de l'application envisagée (mobile : transports, objets portatifs..., stationnaire ou fixe) et de son environnement (thermique...). Ce mode de stockage offre deux avantages très significatifs : la sûreté, résultant de la mise en œuvre de pressions faibles, et la compacité, la grande majorité des hydrides métalliques possédant par ailleurs des capacités volumiques d'absorption élevées (rapport entre le volume d'hydrogène stocké et le volume de métal employé). A titre d'exemple [11], il est possible de stocker l'équivalent d'un réservoir d'hydrogène de 7 litres ($7\,000\text{ cm}^3$) rempli à la pression atmosphérique dans un petit cube de 27 cm^3 et sous une pression d'hydrogène dix fois moindre. Toutefois, ce moyen de stockage présente une limitation majeure : un poids trop important, en particulier pour les applications mobiles, et un coût relativement important.

De nombreux travaux de recherche sont actuellement menés à travers le monde pour optimiser les performances des hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène. La découverte en 1991 des nanotubes de carbone par le japonais Sumio Iijima a ouvert de nouvelles perspectives pour la mise au point de dispositifs de stockage de l'hydrogène à la fois sûres et fiables. Ces matériaux en carbone semblent dotés de propriétés exceptionnelles en termes d'absorption de l'hydrogène. L'activité de recherche est actuellement en pleine effervescence sur ce sujet en vue de déterminer la capacité de stockage et pour comprendre le procédé à fond. Outre la confirmation de ces propriétés, l'enjeu porte sur la faisabilité à terme d'une production en masse de ces matériaux.

I.2.7.3- Stockage d'hydrogène liquide

C'est, a priori, une des solutions les plus simples, et c'est sous cette forme que l'hydrogène est transporté sur route, sans dommage connu depuis des décennies. Bien qu'assez coûteuse en énergie, la technologie de liquéfaction est bien maîtrisée, et le volume est correct. Le remplissage du réservoir ne pose pas de problème particulier (avec les précautions d'usage bien connues de la profession), et peut s'envisager dans le cadre de stations services spécialisées.

Cependant, la température pour maintenir l'hydrogène sous forme liquide étant très basse (- 252°C), il faut que le réservoir soit très bien isolé thermiquement. La faible température du stockage permet, de plus, de disposer d'une source froide embarquée, ce qui peut se révéler utile, mais délicat à l'usage, pour optimiser la conception thermodynamique de l'ensemble.

Il est encore à noter que l'hydrogène liquide peut poser des problèmes de stockage à long terme. En effet, il s'évapore avec facilité (environ 1% du poids d'hydrogène est perdu chaque jour).

I.2.7.4- Stockages polyvalents

Il apparaît clairement que le mode idéal de stockage de l'hydrogène n'existe pas encore et que chacune des filières détaillées ci-dessus serait adaptée, en fonction de son niveau de performances, à certains types d'applications. Si le stockage haute pression possède aujourd'hui de sérieux atouts pour les applications mobiles, le stockage sous forme d'hydrures métalliques, apporte quant à lui un niveau de sûreté et une grande modularité pour les applications stationnaires. Enfin, les perspectives d'améliorations dans ce domaine restent importantes. Si le mode de stockage sous pression peut être considéré comme étant à ce jour une solution arrivée à maturité du point de vue technologique, le stockage dans les nanostructures carbonées et, dans une moindre mesure, celui sous forme d'hydrures métalliques fait l'objet de recherches soutenues qui devraient, à terme, permettre l'obtention d'un moyen de stockage à la fois sûr et efficace pour une palette d'applications la plus large possible.

I.2.8- Transport de l'hydrogène

L'hydrogène est déjà transporté par voie routière sous forme gazeuse dans des conteneurs et sous forme liquide par camions citernes par tous les producteurs et distributeurs de gaz industriels.

Le transport d'hydrogène par canalisations est également une opération courante. Elle permet d'assurer l'approvisionnement de complexes pétrochimiques à partir de sites produisant des excès d'hydrogène.

Il existe de nombreux exemples de telles canalisations en Europe et aux Etats-Unis. Ils sont particulièrement adaptés à l'acheminement de grosses quantités d'hydrogène sur des distances de quelques centaines de kilomètres. Des études de faisabilité sur le transport maritime d'hydrogène liquide ont été réalisées. Les navires utilisés auraient de fortes similitudes avec les actuels méthaniers.

I.2.9- Problèmes de sécurité posés par l'hydrogène

Quelques caractéristiques de l'hydrogène peuvent susciter l'inquiétude [13]. En effet si sa température d'inflammation est dix fois inférieure à celle des hydrocarbures, sa température d'auto-inflammation est plus élevée. Sa vitesse de combustion est grande ce qui confère au mélange air-hydrogène une aptitude élevée à transiter de la déflagration à la détonation.

Le risque "hydrogène" peut être apprécié soit au niveau du cœur des piles à combustible soit à celui de la production sur l'installation et des installations de stockage.

I.2.10- Risques liés au stockage

Dans les cas de stockage sous forme liquide ou pressurisée, les risques sont aujourd'hui bien connus et maîtrisables par la mise en œuvre de dispositifs de sécurité adéquats [11-13]. La situation des automobiles à pile à combustible ou à moteur à hydrogène liquide a déjà fait l'objet d'études de sécurité.

Tout d'abord les quantités en jeu sont là relativement faibles : quelques centaines de litres seulement.

De manière similaire aux travaux ayant précédé la mise sur la marché des véhicules fonctionnant au G.P.L., ceux faisant intervenir l'hydrogène dans leur fonctionnement feront évidemment l'objet d'une procédure d'homologation avant toute fabrication industrielle.

Concernant les autres formes de stockage, (hydrures, adsorption sur des surfaces poreuses...) le retour d'expérience est moindre compte tenu de leur caractère encore très largement expérimental. Néanmoins la firme automobile japonaise Mazda a fait rouler pendant deux ans un prototype équipé d'un stockage sous forme d'hydrures sans problèmes particuliers.

Enfin la question de la sécurité des infrastructures de remplissage se posera naturellement en cas de développement de la filière. Elle nécessitera des études de sécurité et également la formation des futurs utilisateurs, c'est-à-dire à terme, le grand public.

Il faut noter que tous ces domaines sont activement étudiés notamment par l'I.N.E.R.I.S. (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) qui travaille sur l'hydrogène depuis des années.

I.2.11- Risques liés au cœur des piles

Dans une pile à combustible, l'hydrogène et l'air n'entrent jamais en contact direct. Cependant, dans le cadre d'une analyse de risque d'un système, l'éventualité d'une rupture de l'étanchéité entre les compartiments, par dégradation de la membrane pour une pile de type P.E.M. ou fuite de l'électrolyte, doit être prise en considération. Un tel événement peut en effet conduire à la constitution d'un mélange explosif au sein d'une cellule voire, par propagation, dans l'ensemble du cœur de la pile.

Il faut donc qu'une étude spécifique de sécurité basée sur une analyse des risques et une quantification des conséquences soit réalisée sur chaque installation.

Il faut toutefois considérer que les quantités d'hydrogène contenues dans le cœur de pile sont limitées et constituent un potentiel de danger relativement faible, surtout comparé à un stockage d'hydrogène classique.

I.2.13- Conclusion

Dans le domaine de l'énergie, le XXI^{ème} siècle sera un siècle de transition. En effet dans un contexte de croissance de la demande énergétique mondiale, outre qu'il a été indispensable d'utiliser les ressources en hydrocarbures existantes, il faut aussi découvrir de nouvelles réserves et surtout chercher à diversifier les sources d'énergie. Par ailleurs, il se trouve désormais que des solutions doivent également être apportées au dérèglement climatique, dû notamment aux émissions de gaz à effet de serre. Ceci passe par le développement de l'efficacité énergétique, les énergies renouvelables propres et les technologies de captage et de stockage du CO₂.

Les propriétés physico-chimiques, les différentes méthodes de productions et de stockages, les différents modes de transport et les contraintes de sécurités de ce gaz ont été présentés dans ce chapitre.

Les activités de recherche et de développement dans le secteur du transport se sont intensifiées dans les dernières décennies dans le but de remplacer, dans le futur proche, les véhicules conventionnels par des véhicules plus efficaces et "propres".

Les perspectives de développement des piles à combustible ouvrant des débouchées potentiellement très importants à l'hydrogène, il a été jugé bon d'aborder quelques notions concernant ce dernier. Cette pile à combustible peut être utilisée dans quasiment toutes les situations où de l'énergie électrique est demandée.

La transformation de l'énergie chimique en énergie électrique et thermique se fait, selon le type de la pile, par des réactions différentes. Chaque type de pile a ses propres conditions de fonctionnement : milieu acide ou alcalin, température haute ou basse et électrolyte liquide ou solide.

Chapitre II

LES PILES A COMBUSTIBLES ET THERMODYNAMIQUE ASSOCIEES

II.1- Les piles à combustibles

II.1.1- Introduction

Une pile à combustible est un dispositif qui transforme l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique de façon continue. Contrairement à une batterie, une pile à combustible peut produire un courant électrique continu (ainsi que de l'eau et de la chaleur) tant que l'anode est alimentée en combustible et la cathode en comburant. Le principe de base de cette technologie repose sur la séparation spatiale de deux demi-réactions électrochimiques : la réaction d'oxydation d'un combustible et la réaction de réduction de l'oxygène.

On distingue plusieurs piles à combustibles qui se différencient selon la nature de leur électrolyte, par le niveau de leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'applications dans lesquels chaque type peut être utilisé [14].

II.1.2- Historique

En 1802, Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse de l'eau et il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène [15, 16].

En 1839- 1842, William R. Grove réalise le premier modèle de laboratoire de pile à combustible. Il a publié "On voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum," qui décrivait la première pile à combustible faite avec des électrodes en platine trempées dans de l'acide sulfurique. Il s'est inspiré du processus d'électrolyse, et voulait savoir s'il pouvait le faire fonctionner à l'envers (fig.1).

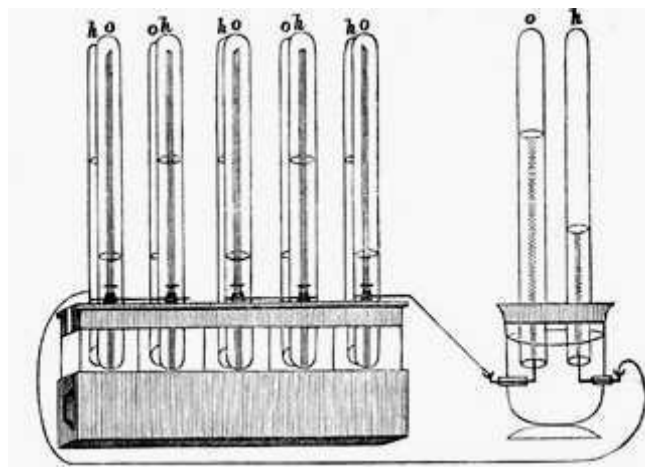


Figure 2.1 : Schéma expérimental original de Sir William Grove

Cette technique fut mise en sommeil devant le développement plus rapide des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860.

En 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements dans la pile notamment avec l'introduction de catalyseurs (noir de platine) ou des électrolytes pouvant être contenus dans des matrices poreuses en plâtre ou en amiante.

En 1921, E. Baur met en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C), avec une anode de carbone, une cathode à base d'oxyde de fer et des carbonates alcalins comme électrolytes.

Cette technique de production d'électricité tomba dans l'oubli jusqu'à ce qu'en 1932, un autre scientifique anglais, Sir Francis Thomas. Bacon entreprend de développer un dispositif opérationnel à partir de l'expérience de William R. Grove. Ses travaux aboutissent vingt ans plus tard à la réalisation d'un premier prototype de pile hydrogène/oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel, fonctionnant entre 80 et 200°C à une pression de 40 atmosphères d'une puissance de 1 kW en 1953, puis 5 kW en 1959.

Ce n'est qu'au début des années 60 que la technologie des piles à combustible a connu de grandes avancées, notamment pour ses applications dans le domaine spatial. Ces piles, d'une puissance de quelques kilowatts, ont servi de générateur pour les véhicules spatiaux habites Gemini en 1963 et Apollo en 1968. Les astronautes consommaient même l'eau produite par les piles.

Au cours des années 70, les recherches menées sont essentiellement fondamentales et visent à améliorer les différents composants de la pile : membrane, électrodes, électrolyte, plaques de distribution... En 1970, DuPont met au point la membrane Nafion qui sert d'électrolyte à une grande partie des piles de type PEM. Au début des années 80, malgré quelques réussites, les piles restent couteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essouffent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays.

L'engouement pour les piles est cependant retombé, vu les faibles puissances et durées de vie et un intérêt commercial limité. Depuis le début des années 90, elles suscitent un nouvel intérêt qui semble s'être encore accru durant cette dernière période 2003-2006. En effet, la production d'énergie devient un enjeu capital dans le contexte d'appauvrissement des ressources en énergies fossiles. De plus, les recherches effectuées dans les années 70-80 ont débouché sur de nombreux progrès technologiques, avec notamment la mise au point des membranes conductrices de protons Nafion. Ceci a permis de gagner énormément en compacité et surtout, cela a donné naissance à de nouvelles perspectives pour les PEMFC.

De nombreuses recherches ont été menées sur ce sujet, sans que les piles arrivent à remplacer les moteurs à combustion interne sur le marché commercial. En fait, l'histoire de la recherche sur les piles à combustible est ponctuée par de longues périodes d'inactivité, suivies de périodes d'activité intense. Nous sommes actuellement dans le second cas, et nous espérons que cette fois-ci les piles à combustible pourront enfin mettre en œuvre leur immense potentiel. Elles fonctionnent depuis longtemps sur les navettes spatiales de la NASA, mais l'enjeu va être de les concevoir et de les vendre à des prix plus modiques. Plusieurs fabricants vendent des piles pour des applications d'énergie d'appoint et de génération stationnaire, mais ces modèles sont coûteux. Il semble que les piles vont être commercialisées en grandes quantités par les fabricants de micro piles, et vont être utilisées dans les téléphones cellulaires et les ordinateurs portables.

II.1.3- Les atouts de la pile à combustible

Une pile à combustible, tout comme une batterie, est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte. Il existe cependant des différences notables par rapport aux batteries : la batterie est un dispositif de stockage d'énergie, l'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même. La batterie cesse donc de produire de l'électricité lorsque tout le réactant chimique est consommé. Dans une pile à combustible par contre, les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Ainsi, tant que le combustible et le comburant sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler.

Les piles à combustible présentent d'autres avantages. Elles ont une grande densité d'énergie massique et un rendement énergétique élevé, grâce à une transformation directe de l'énergie chimique en énergie électrique, contrairement aux systèmes thermiques.

Thermodynamiquement, le rendement de la pile est égal au rapport entre le travail électrique récupérable et de l'enthalpie de la réaction. Pour une pile H_2/O_2 à 25°C, le rendement théorique est de 83% ou 95% selon que l'eau est liquide ou gazeuse. De plus, le combustible représente une forme stockable et transportable d'énergie électrique et au niveau environnemental, il n'y a pas d'émission de gaz polluants (dans le cas des piles à hydrogène).

Les piles à combustible fonctionnent avec un bruit très faible ce qui permettrait de réduire la pollution sonore.

II.1.4- Différents types de piles

Il est possible de se rendre compte de l'importance des recherches dans le domaine des piles à combustibles en regardant le nombre d'architectures différentes en cours de développement. Celles-ci se différencient selon la nature de leur électrolyte, par le niveau de leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lequel chaque pile peut être utilisée [17-18].

Actuellement, les différentes piles à combustibles peuvent être classées en 2 grandes catégories :

- Les piles fonctionnant à basse température : PEMFC, DMFC, AFC et PAFC
- Les piles fonctionnant à haute température : SOFC et MCFC.

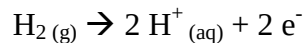
II.1.4.1- Piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Les piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) concentrent actuellement le plus gros effort de recherche dans le monde. Elles fonctionnent à des températures relativement basses (entre l'ambient et 100°C) et à des pressions de 1 à 5 bars. Elles portent également d'autres noms : SPFC (Solid Polymer Fuel Cell), SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell), PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell). Elles utilisent un électrolyte solide acide, le Nafion ou d'autres polymères d'acide sulfonique, comme le PBI (polybenzimidazole). Quand la membrane est hydratée, ces agglomérats attirent l'eau et les

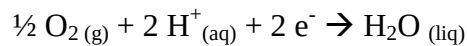
protons H^+ deviennent mobiles. De cette manière, le Nafion devient un conducteur de protons quand il est convenablement hydraté. Pour garder leur hydratation à pression ambiante, les PEMFC fonctionnent à moins de 100°C pour éviter l'évaporation de l'eau et donc une chute dans la conductivité ionique de la membrane. Cette basse température permet un démarrage rapide, mais elle est sensible à l'empoisonnement du catalyseur par le monoxyde de carbone, aux problèmes d'humidité et demande une grande quantité de catalyseur en platine. En plus, elle demande un radiateur plus gros que d'habitude pour les applications de transport. Des travaux pour créer une membrane à haute température (150°C) sont en cours.

De façon simplifiée, les réactions mises en jeu au sein des PEMFC sont les suivantes :

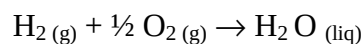
Anode:



Cathode:



Globalement :

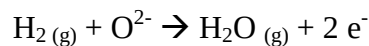


II.1.4.2- Piles à oxyde solide (SOFC)

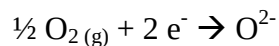
La SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) utilise un électrolyte cristallin en zircone dopé d'yttria (ou d'autres céramiques oxydées avec une structure perovskite) pour effectuer le transfert d'ions d'oxygène O_2 à travers la structure. Les températures sont très élevées car la conductivité ionique cristalline diminue rapidement à des températures de moins de 800°C . Ces piles présentent plusieurs avantages notamment l'absence de catalyseur, grâce aux températures élevées. De plus, plusieurs types de carburant peuvent être utilisés et le système n'est pas sensible aux polluants classiques (CO, S). L'inconvénient est évidemment la température, qui conditionne le choix des matériaux, ainsi que la compatibilité de leurs coefficients de dilatation thermique.

Les réactions mises en jeu au sein des SOFC sont les suivantes :

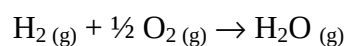
Anode:



Cathode:



Globalement :

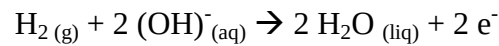


II.1.4.3- Piles à électrolyte alcalin (AFC)

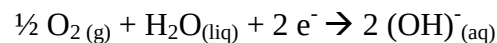
L'AFC (Alkaline Fuel Cell) est utilisée depuis les années 50 : elle se trouvait à bord des premiers vols spatiaux habités. Depuis, elles ont été utilisées dans les applications spatiales (Apollo), automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés). Elles utilisent une solution basique comme électrolyte, (habituellement KOH concentré) et l'ion échangé est OH⁻. Elle fonctionne à des températures comprises entre 50°C et 200°C, mais l'électrolyte est empoisonné par le CO₂ présent naturellement dans l'air, ce qui nécessite un purificateur. De plus, l'environnement dans la pile est très corrosif. Ces températures sont plutôt commodes, car on peut diminuer la quantité de platine utilisé, qui est un élément précieux. Cependant, les AFC sont souvent mal considérées à cause des difficultés de filtration de CO₂.

Reactions:

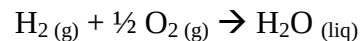
Anode:



Cathode:



Globalement:

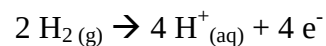


II.1.4.4- Piles à acide phosphorique (PAFC)

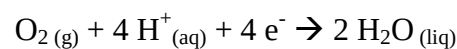
La PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) utilise l'acide phosphorique comme électrolyte. Elle fonctionne à des températures un peu plus élevées (200°C). Mais, encore une fois, elle est limitée par l'environnement corrosif, bien qu'elle ne craigne pas le dioxyde de carbone. A cause de ces températures élevées, le catalyseur en platine est moins sensible à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

Réactions :

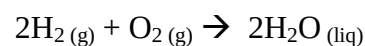
A l'anode :



A la cathode:



Globalement :

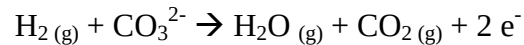


II.1.4.5- Piles à carbonate fondu (MCFC)

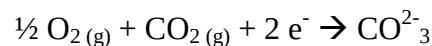
La MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) utilise un carbonate fondu comme électrolyte, et l'ion échangé est le CO_3^{2-} . Elle opère à des températures d'environ 650°C et peut donc utiliser du nickel comme catalyseur, beaucoup moins onéreux que le platine. Cependant, l'électrolyte est liquide, et corrosif, ce qui pose certains problèmes.

Reactions:

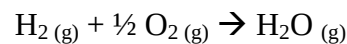
Anode:



Cathode:



Globalement:



II.1.4.6- Pile à méthanol direct (DMFC)

La DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) utilise une membrane comme les PEMFC, mais le carburant est le méthanol, au lieu de l'hydrogène. Cela évite la nécessité du reformage, mais diminue considérablement le rendement car le méthanol ne réagit pas aussi facilement que l'hydrogène sur le catalyseur. Elle est plutôt prévue pour des systèmes miniatures où la taille du reformeur serait un trop grand handicap, comme dans les téléphones mobiles, et les ordinateurs portables. Des recherches importantes ont déjà été lancées sur les DMFC miniatures gravées dans des couches de silicium avec les mêmes techniques utilisées dans la fabrication des micros-puces. Quelques prototypes d'automobile DMFC ont été construits, mais l'inconvénient du faible rendement est plus important que l'avantage de la compacité. La plupart des efforts scientifiques est maintenant concentrée sur les PEMFC et les DMFC pour les petits générateurs à cause de leur portabilité et de leur masse volumique, et les SOFC pour les gros générateurs en raison de leur efficacité et de leur souplesse en carburant. Pour des systèmes portables, la PEMFC présente plusieurs avantages comparativement aux autres types de piles : l'électrolyte est solide, donc il peut être formé en feuilles minces et permet d'obtenir une densité de puissance élevée, et la température est suffisamment basse pour permettre un démarrage rapide. Bien que la DMFC utilise le même type de membrane, la PEMFC donne une puissance électrique beaucoup plus importante. Les PEMFC sont les piles les plus utilisées dans les automobiles avec des prototypes les plus avancés déjà opérationnels chez certains constructeurs de voitures tels que Toyota et Honda.

Le tableau ci-dessous donne des caractéristiques des différentes piles présentées et permet alors d'effectuer des comparaisons entre les propriétés de chacune d'elles afin de permettre le choix approprié.

Type de pile	Température (°C)	Rendement électrique	Temps de mise en route	Réactions	Domaines d'application
AFC	60-90	25-50	Secondes	Anode: Cathode: Cellule:	Portables, Spatiales
PEMFC	60-100	50-60	Secondes	Anode: Cathode: Cellule:	Automobiles, Portables, Maritimes
DMFC	90-120	20-30	Secondes	Anode: Cathode: Cellule:	Portables
PAFC	200	55	2-4 heures	Anode: Cathode: Cellule:	Cogénération
MCFC	650	60-65	>10 heures	Anode: Cathode: Cellule:	Cogénération, production centralisée d'énergie
SOFC	900-1000	55-65	>10 heures	Anode: Cathode: Cellule:	Cogénération, production centralisée d'énergie

Dans la suite de notre travail, nous nous intéressons aux PEMFC. Ainsi, après une présentation des six types de piles à combustible actuellement existants, la pile du type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) a été choisie comme étant la plus adaptée à diverses applications. Ses avantages sont sa basse température de fonctionnement et son état de développement relativement avancé par rapport aux autres types de pile. De plus, sa taille est relativement réduite, son temps de démarrage est relativement court et elle présente un intérêt potentiel dans de multiples applications.

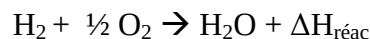
II.1.5- Technologie et structure de la pile à combustible PEMFC

II.1.5.1- Technologie

Les PEMFCs permettent d'envisager une technologie simplifiée qui peut assurer un démarrage rapide, une évacuation aisée de la chaleur et une pollution nulle. De ce fait et de part de la grande flexibilité dans leurs géométries et leur volume, les applications couvertes sont multiples, allant du domaine automobile à ceux du stationnaire et du portable. Cette pile fonctionne à basse température et utilise l'hydrogène comme combustible. Elle concentre actuellement le plus gros effort de recherche et développement dans le monde, visant l'augmentation des performances électriques, la réduction du coût des composants critiques (plaques bipolaires, membranes, catalyseurs,...), la résolution des certains problèmes cruciaux tels que la gestion de l'eau et de la chaleur,...

II.1.5.1.1- Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC

Les piles à combustibles sont des convertisseurs d'énergie permettant de transformer directement l'énergie contenue dans un carburant en électricité au travers de réactions électrochimiques. Ces convertisseurs sont dit propres puisqu'ils fonctionnent sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau et ne rejettent alors que de l'eau et les gaz réactifs non consommés. Les possibles utilisations embarquées de PEMFC en font les piles les plus abondamment étudiées actuellement. Les PEMFC convertissent l'énergie issue de la réaction d'oxydo- réduction du couple hydrogène/oxygène en électricité et en chaleur. La réaction globale s'écrit :



où $\Delta H_{\text{réac}}$ est l'enthalpie de la réaction. Cette réaction est la même que la combustion de l'hydrogène alors, afin de récupérer une partie de l'énergie sous forme électrique (et non sous forme thermique comme dans une réaction de combustion), la réaction globale est dissociée en deux demi réactions.

Si on supprime la source de tension, on alimente en hydrogène et oxygène et on constate l'apparition d'une tension électrique entre les deux électrodes : le dispositif est devenu un générateur électrique qui fonctionnera aussi longtemps qu'il sera alimenté. Pour cela, elle est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte, matériau qui bloque le passage des électrons mais laisse circuler les ions.

Elles ont lieu sur deux électrodes séparées par un électrolyte dans lequel circulent les ions échanges [20,21]. A l'anode, l'hydrogène est oxydé suivant la demi-réaction (2.1) :



H_2 va se transformer en ions H^+ et libérer des électrons qui sont captés par l'anode.

Les ions H^+ arrivent sur la cathode où ils se combinent aux ions O_2 constitués à partir de l'oxygène de l'air, pour former de l'eau. C'est le transfert des ions H^+ et des électrons vers la cathode qui va produire un courant électrique continu à partir de l'hydrogène.

A la cathode, l'oxygène est réduit :



Le courant électrique produit par la pile est continu ; il est donc souvent nécessaire de placer en aval de la pile un onduleur permettant la transformation du courant continu en un courant alternatif, notamment lorsque l'installation est utilisée pour fournir du courant domestique.

La réaction est déclenchée à l'aide d'un catalyseur. Il s'agit en général d'une fine couche de platine disposée sur les électrodes (anode et cathode)

Un des points critiques, relatif à la construction de la pile, est de pouvoir contrôler de manière optimale l'approvisionnement et l'évacuation des composés alimentant chaque

cellule (généralement de l'hydrogène et de l'air), ou devant être évacués (généralement de l'eau).

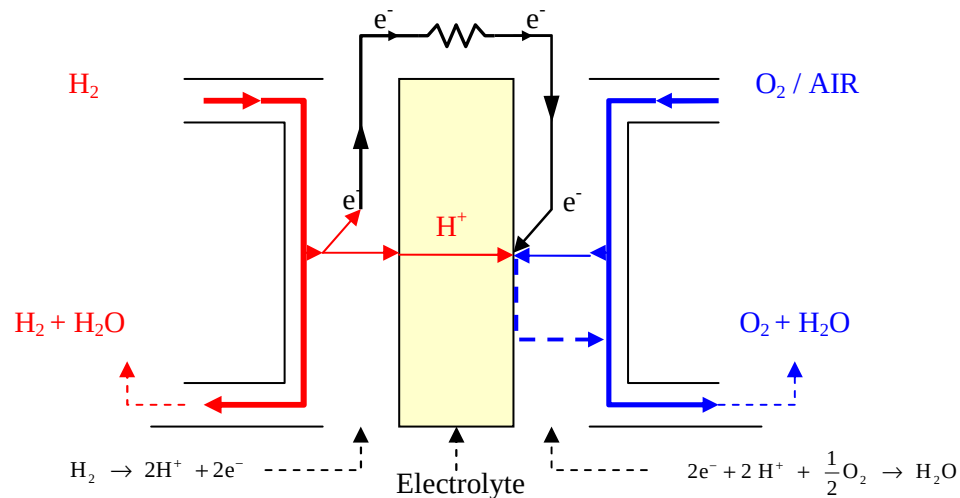


Fig. 2.2 : Fonctionnement d'une pile à combustible (PEMFC)

La tension produite ne dépasse pas 0,7 V par cellule ; il faut donc utiliser un grand nombre de cellules en série pour former un "stack" afin d'obtenir la tension requise.

II.1.5.1.2- Systèmes énergétiques à base de PEMFC "Stacks"

Une seule cellule (AME plus plaques bipolaires) ne fournissant qu'une tension relativement faible, il est avantageux d'en empiler plusieurs afin d'obtenir une tension de sortie plus adaptée aux niveaux d'entrée des charges électriques ou des convertisseurs. En réalité, les piles sont formées de plusieurs cellules connectées en série afin d'obtenir des puissances plus élevées. Les empilements de cellules élémentaires formant une pile sont aussi appelées stack (fig.2.3). Les stacks peuvent être composés au maximum d'une centaine de cellules.

Une augmentation du nombre de cellules engendre des difficultés pour l'alimentation en gaz et la gestion thermique nécessitant des modifications de l'architecture du stack.

Le dimensionnement d'un stack de pile à combustible commence par la puissance électrique qu'il doit délivrer. Ensuite, une combinaison judicieuse du courant et de la tension doit être trouvée pour dimensionner le nombre de cellules et leur surface. Une cellule délivre une tension d'environ 0,6 V au point nominal. Pour un fonctionnement avec de l'air, on peut s'attendre à une densité de courant correspondante de l'ordre de 0,5 à 1 A cm⁻².

Pour une approche d'électrotechnicien, une tension élevée est toujours souhaitable. Mais, la stabilité mécanique et des problèmes d'équilibre entre les cellules ne permettent pas de construire à l'heure actuelle un stack avec plus d'une centaine de cellules. La tension obtenue ne peut donc pas dépasser 70 V. Les surfaces maîtrisables des cellules peuvent atteindre 1000 cm², donc un courant de 1000 A. Cette valeur est limitée par des problèmes

de distribution sur l'intégralité de la surface. Pour atteindre des puissances plus élevées, plusieurs stacks peuvent être mis en parallèle ou en série.

L'optimisation d'un stack, mis à part le dimensionnement électrique, doit prendre en compte un grand nombre de paramètres. Des expériences montrent que le fonctionnement d'un stack ne correspond pas simplement au fonctionnement cumulé des cellules. Un problème majeur est sûrement la gestion de la chaleur dans ce type de pile.

Une considération importante lors de la conception d'un stack est l'étanchéité vers l'extérieur ainsi qu'entre les circuits des gaz et de l'eau. Des joints d'étanchéité doivent être soigneusement placés entre les plaques et la membrane.

Les joints d'étanchéité ainsi que le bon contact électrique sur toute la surface active nécessitent une pression importante sur le stack dans le sens perpendiculaire à la membrane. Cette pression est assurée par des vis traversant le stack en longueur. Comme la membrane ne peut pas être percée sans problème, les vis se situent sur le pourtour des plaques. Il est donc nécessaire de répartir la force sur toute la surface de la première et de la dernière cellule. Des plaques terminales d'une grande robustesse sont donc nécessaires pour ne pas obtenir une forme convexe des cellules aux extrémités.

Le choix des matériaux doit aussi prendre en compte les problèmes de résistivité. Tandis que les plaques terminales doivent être très conductrices pour évacuer le courant produit, les vis et les joints d'étanchéité doivent assurer une bonne isolation pour éviter des courts-circuits entre cellules.

Une autre considération est la distribution des gaz entre les cellules. Chacune doit être alimentée de façon identique. Ceci est plus facile avec des canaux entraînant des pertes de charge importantes mais nécessitant l'utilisation d'un compresseur. Un effet de bord est toujours constaté pour les premières et dernières cellules.

Une pile à combustible ne peut fonctionner qu'entourée par différents systèmes auxiliaires (approvisionnement, refroidissement, contrôle, régulation, ...) permettant d'imposer des conditions favorables à son bon fonctionnement. Dans cette approche, pour effectuer la description énergétique et la recherche d'un point de fonctionnement optimal, il est indispensable de prendre en compte les auxiliaires associés à la pile. De plus, Il est nécessaire de connaître les caractéristiques de chaque consommateur d'énergie dans le système afin d'estimer sa consommation. Les flux d'énergie entre les différents éléments dans un tel système sont multiples et requièrent une analyse d'énergie détaillée afin d'optimiser le système complet.

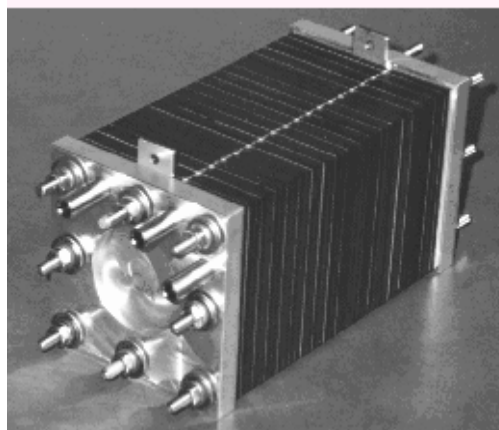


Fig. 2.3 : Ensemble de piles à combustibles formant un stack

De nombreux avantages énergétiques et environnementaux sont attribués à cette technologie, qui prendrait toute sa valeur avec une politique plus avancée sur le développement de la filière hydrogène.

II.1.5.1.3- Avantages

Les raisons pour lesquelles les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur pour la production d'électricité stationnaire et embarquée, sont :

- Un bon rendement électrique, même à charge partielle ;
- Une faible émission de polluants (en fonction du combustible utilisé) ;
- Une architecture modulaire et compacte ;
- De faibles émissions sonores ;
- L'absence de pièce mobile.

Le rendement électrique varie en général entre 20 % et 65 % pour la pile seule. Il faut cependant tenir compte du système complet avec tous les auxiliaires : compresseurs, pompes, échangeurs, reformeur, etc. Le fonctionnement sous pression ou en sur-stœchiométrie en combustible et en air améliore cette valeur. Une spécificité des piles est que le rendement électrochimique augmente à charge partielle, contrairement à celui des machines thermiques (turbines à gaz, moteurs...).

Les piles à combustible sont présentées comme un atout pour la lutte contre la pollution, en particulier pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système énergétique dépendent fortement du combustible employé et de son origine. Les polluants à considérer sont : les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂ et le CH₄, le CO, les NO_x (oxydes d'azote), les particules carbonées, le SO₂, et les poussières. Les véhicules et les installations utilisant de l'hydrogène sont classés "zéro émissions". Ceux qui ont un reformeur sont des "basses émissions" ou "ultra basses émissions". Globalement, du puits à la source, on peut avoir un très large spectre de résultats selon la façon de produire l'hydrogène. Cependant, on obtient les plus faibles émissions lorsque le véhicule ou l'installation utilise une pile fonctionnant à l'hydrogène, celui-ci étant produit par électrolyse à partir d'électricité renouvelable. En revanche, les contraintes pour l'environnement peuvent être plus élevées si l'électricité provient d'une centrale thermique ou nucléaire, même si dans ces deux derniers cas, les rejets sont de natures très différentes.

Les piles sont constituées de cellules élémentaires connectées en parallèle ou en série. Il est possible d'adapter le nombre de cellules et leur surface active pour obtenir une gamme de puissance allant de quelques kilowatts à plusieurs mégawatts. Pour les applications portables, les piles ont une densité volumique de puissance supérieure aux piles classiques ou aux batteries avec un temps de recharge plus court (voire nul).

Les piles à combustibles sont silencieuses. Seuls certains auxiliaires comme les compresseurs, les pompes ou les ventilateurs produisent un léger bruit. Les véhicules à pile à combustible et les installations stationnaires s'intègrent donc parfaitement dans un environnement urbain ou résidentiel.

II.1.5.1.4- Inconvénients

Les inconvénients associés aux piles à combustibles sont liés à leur manque de développement.

- Coût trop élevé de production et de maintenance ;
- Durée de vie trop faible ;
- Gestion thermique délicate ;
- Disponibilité insuffisante de l'hydrogène.

Le plus gros problème actuellement reste le prix. Pour les applications automobiles, le prix des piles est de 50 à 100 fois supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Le surcoût n'est que de 20 % à 50 % pour les applications stationnaires: il se répartit entre la pile proprement dite, le reformeur et l'onduleur.

La plupart des piles à combustible ne sont encore que des prototypes et nous avons peu de renseignement sur leur durée de vie, si ce n'est qu'elle reste insuffisante. Les objectifs sont quelques milliers d'heures pour l'automobile contre 40 000 heures ou plus pour les applications stationnaires. On trouve dans la littérature plusieurs exemples de piles testées pour leur fiabilité et leur durée de vie : un système de cogénération avec une pile SOFC de Siemens - Westinghouse d'une puissance électrique de 100 kW a fonctionné environ 17 000 h. Plusieurs systèmes PEMFC de Plug Power ayant une puissance électrique de 5 kW ont fonctionné environ 12 000 h et des petites installations AFC d'Orbiter Fuel Cell ont fonctionné 15 000h.

La pile à combustible doit être intégrée au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile ou éventuellement l'utiliser pour le reformage ou pour l'habitat. Cela impose donc un système de refroidissement efficace mais simple. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur : cela dépend beaucoup du type de pile employée et du type d'application.

Utiliser de l'hydrogène à grande échelle suppose que l'on ait réglé les problèmes liés à son stockage et à sa distribution. Tout autre combustible que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur, une contrainte importante en espace, en poids et en temps de démarrage du véhicule. On oppose souvent l'hydrogène au méthanol, à l'essence et à l'éthanol. Pour les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble logique, car il est peu polluant (s'il ne contient pas de soufre) et il est l'un des seuls combustibles pour lesquels on ait déjà une infrastructure de distribution

II.1.5.2-Structure

II.1.5.2.1- Description détaillée des éléments du cœur de pile

Le cœur de pile est communément appelé Assemblage Membrane-Electrodes (AME). Cet ensemble comprend la membrane, les électrodes anodique et cathodique et les diffuseurs.

L'ensemble des phénomènes de transport gouvernant les performances électriques de la pile est conditionné par les caractéristiques de l'AME.

Bien que le principe de fonctionnement des PEMFC soit relativement simple, les différents éléments utilisés pour former une cellule sont très spécifiques. Chaque élément a un rôle précis et doit satisfaire à de nombreuses exigences (mécanique, chimique, électrique...).

Un assemblage typique d'une cellule élémentaire est donné sur la figure (2.4). On retrouve au centre l'électrolyte, ou membrane, sur lequel sont déposées les électrodes anodiques et cathodiques. Les diffuseurs (Backing) assurent une répartition uniforme des réactifs aux électrodes.

Enfin, à l'extérieur de l'empilement, les plaques bipolaires assurent la tenue mécanique de l'ensemble et le contact électrique avec les cellules adjacentes.

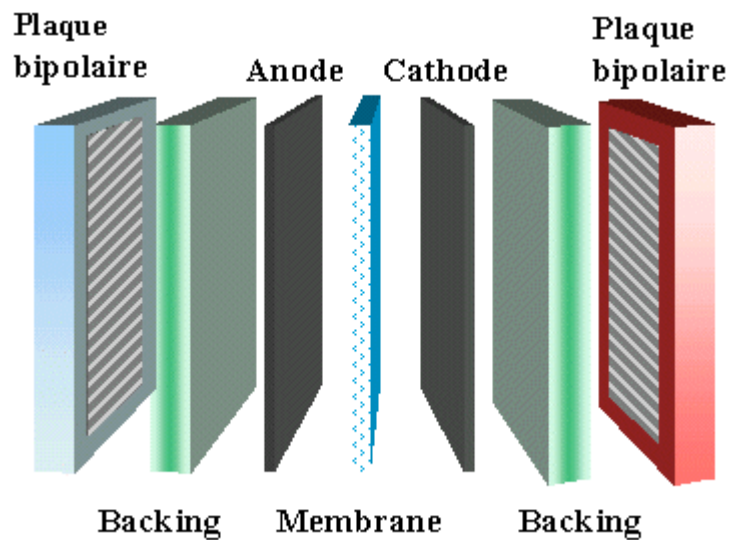


Fig. 2.4 : Vue éclatée de l'assemblage type de pile PEMFC.

Dans cette section, le rôle et les caractéristiques des matériaux mis en jeu sont discutés élément par élément.

II.1.5.2.2- L'instrumentation des plaques de maintien

Les plaques de maintien de la mono cellule sont fabriquées en aluminium et servent à la fixation mécanique et au chauffage de la pile. La fixation mécanique est assurée par huit boulons. Le chauffage est réalisé avec deux cartouches chauffantes cylindriques insérées dans les deux plaques de maintien. La température de consigne est mesurée et contrôlée à l'aide d'une sonde en platine commerciale insérée dans l'une des deux plaques de maintien en touchant une des deux cartouches chauffantes. La valeur de la température mesurée est affichée en permanence sur le panneau latéral du banc de test. Pour la mesure de la température, deux thermocouples supplémentaires sont insérés dans les plaques de maintien en touchant chacun une cartouche chauffante.

II.1.5.2.3- Les plaques distributrices (Plaques bipolaires)

Les plaques distributrices représentent les frontières entre deux cellules élémentaires (fig.2.5). Elles interviennent dans la tenue mécanique, assurent la séparation des réactifs entre deux cellules ainsi que la fonction de refroidissement. Elles ont pour fonction la distribution uniforme des gaz dans la pile, soit à l'aide de canaux soit par l'intermédiaire d'un poreux, la collecte du courant et la liaison entre les cellules et le circuit externe. Elles doivent également évacuer efficacement l'eau produite et les gaz non consommés et font aussi le lien entre le cœur de pile et les échangeurs de chaleur qui assurent la régulation thermique des cellules (notamment l'évacuation de la chaleur due aux réactions d'oxydoréduction). Les matériaux utilisés doivent donc posséder une conductivité électrique suffisante et une bonne inertie chimique vis-à-vis des fluides présents dans la pile, mais également être imperméables aux gaz (oxygène ou air, hydrogène). Les distributeurs les plus fréquemment utilisés sont des plaques bipolaires.



Fig. 2.5 : Schéma Plaques bipolaires

Les plaques sont généralement réalisées en graphite imprégné de résine ou en acier inoxydable. Le graphite est très conducteur, inerte chimiquement et résistant à la corrosion, mais il est coûteux et reste cher à usiner [22]. Une solution très prometteuse semble être les feuilles souples de graphite (Papiex ou Grafoil). Il s'agit d'un matériau bon marché et de faible densité, ne présentant pas de problèmes de corrosion et est obtenu par compression et compactage de feuillets, donc facilement emboutissable et présentant une faible résistance de contact. Cependant, des points sont à améliorer : la résistance mécanique, l'étanchéité aux gaz et comme il est souvent obtenu à partir de graphite naturel, il est difficile de garantir la reproductibilité de ses caractéristiques, en particulier sa pureté. La géométrie des canaux doit pouvoir assurer une répartition la plus uniforme possible en gaz, en eau et faciliter la dissipation thermique sur l'ensemble de l'assemblage [23,24].

Les matériaux métalliques passivables présentent de nombreux avantages par rapport au graphite : le rapport résistance mécanique/densité, la facilité de mise en forme par emboutissage (réduction des coûts pour les grandes séries) et une bonne conductivité thermique. Cependant ils peuvent rencontrer des problèmes vis-à-vis de leur résistance à la corrosion et/ou de leur résistance électrique de contact en raison de la présence d'un film passif certes protecteur mais également isolant électrique. Les métaux passivables retenus (pour des raisons économiques) sont l'aluminium, le titane, ou plus fréquemment les aciers inoxydables. De nouveaux matériaux sont également à l'étude. Les meilleurs résultats ont

été obtenus avec des composés carbone-polymère qui peuvent être moulés. Des recherches sont également menées dans le but de remplacer les plaques bipolaires en graphite existantes par des plaques bipolaires en mousse inoxydable.

II.1.5.2.4- Membrane

L'électrolyte, ou membrane, constitue un des éléments principaux de la pile PEMFC. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle assure notamment la séparation des deux compartiments anodique et cathodique [25,26].

Après de nombreux essais infructueux, les recherches se sont rapidement orientées vers des membranes polymères à structure perfluorée pour assurer une bonne stabilité chimique en milieu oxydo-réducteur. Cette couche joue également le rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces.

La structure de la membrane Nafion, principal type de membrane commercialisée par Dupont de Nemours, est donnée sur la figure 2.6. Cet électrolyte est un polymère présentant des groupements acides sulfonates SO_3^- [27] qui permettent le transfert des protons de l'anode à la cathode. La quantité de groupements ioniques dans les membranes est généralement traduite en terme de poids équivalent (EW) de polymère. Le paramètre EW est défini comme le poids de la membrane par mole de sites actifs. Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique (IEC), représentant la quantité de groupements ioniques introduite par gramme de polymère. Les membranes sulfonées doivent présenter un poids équivalent compris entre 1100 et 1350 g/mol pour les applications envisagées [28].

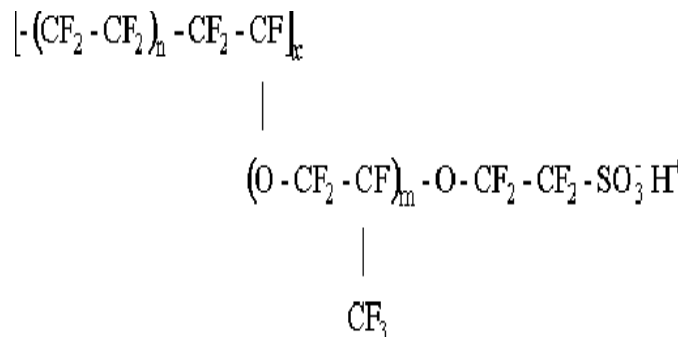


Fig. 2.6 : Structure de la membrane Nafion.

Les ions négatifs (SO_3^-) sont liés à la structure même de la membrane, contrairement aux ions hydrogènes qui vont transporter la charge positive de l'anode à la cathode. Ce mouvement, associé au transfert des électrons dans le circuit extérieur, est à l'origine du courant produit. Il faut noter que la conductivité protonique de la membrane est fortement dépendante de la température de fonctionnement, de la répartition et de la concentration en groupes acides et de son état d'hydratation. Ce dernier point joue un rôle crucial car la traversée des protons est facilitée par leur solvation dans l'eau. Une bonne humidification de la membrane est alors nécessaire pour augmenter sa conductivité protonique et par conséquent diminuer les pertes ohmiques du système. Le Nafion a l'avantage d'emprisonner des molécules d'eau grâce aux régions hydrophiles (groupements sulfonates) présentées dans un matériau hydrophobe (squelette carboné de la molécule) et dispose d'une bonne conductivité ionique.

Afin de limiter les pertes de rendement, les membranes doivent être imperméables aux gaz (notamment à l'hydrogène, de petite taille moléculaire) et isolants électroniques. En effet, si les gaz peuvent migrer par perméation d'un compartiment à l'autre, les deux demi-réactions (2.1) et (2.2) sont localisées au même endroit. Les électrons ne sont alors plus obligés de circuler dans le circuit externe pour se recombiner à l'autre électrode. De même, tout électron pouvant traverser directement la membrane se traduit également par une consommation de réactifs sans production de courant (toute l'énergie est dégradée en chaleur). Ces phénomènes engendrent une consommation de réactifs sans production d'énergie électrique qui réduit le rendement électrique global.

Les températures de fonctionnement des membranes polymères sont limitées à 90 °C pour des raisons d'hydratation et de tenue mécanique. En effet, à des températures supérieures, l'eau n'est plus retenue dans la membrane et le transfert des protons devient fortement limitant. L'assèchement total de la membrane se traduit par l'apparition de fissures qui la rendent perméable aux gaz. Ce court-circuit est également responsable d'un échauffement local important qui la dénature encore plus. Les membranes percées doivent alors être changées.

Il serait pourtant intéressant de pouvoir augmenter la température de fonctionnement de la membrane pour améliorer l'activité des catalyseurs aux électrodes et réduire le risque d'empoisonnement de l'anode au monoxyde de carbone [29]. Cette augmentation de température permettrait aussi de diminuer les difficultés liées à la condensation de la vapeur d'eau dans les plaques bipolaires et les diffuseurs et à l'évacuation de l'énergie thermique.

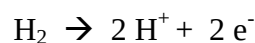
C'est pourquoi des recherches intensives sont menées sur de nouveaux matériaux polymères pouvant remplacer le Nafion, tels que les polyéther-éther-cétones (PEEKs) [30].

Les épaisseurs des membranes actuelles sont comprises entre 50 et 200 µm et les surfaces utilisées sont fonction de la puissance désirée. En raison de leur fabrication délicate, de leur rareté, d'un certain monopole de fabrication et d'un faible marché, le prix de ces membranes reste actuellement assez élevé pour un développement de masse des systèmes PEMFC. On les trouve à l'heure actuelle à des prix de l'ordre de plusieurs centaines d'€/m² [31].

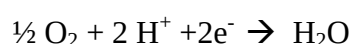
II.1.5.2.5- Electrodes

Les électrodes anodique et cathodique sont les lieux des réactions électrochimiques.

A l'anode, l'hydrogène est oxydé à l'aide du catalyseur (généralement du platine). La molécule d'hydrogène se scinde en protons et électrons :



A la cathode, les protons se recombinent avec les molécules d'oxygène pour former de l'eau. La réduction de l'oxygène se traduit par l'équation :



Les mécanismes réactionnels, à l'anode et à la cathode sont en réalité composés d'étapes intermédiaires faisant intervenir le platine, catalyseur de la réaction et les espèces adsorbées. La complexité du mécanisme réactionnel à la cathode se traduit par des surtensions cathodiques nettement plus importantes que les surtensions anodiques.

Les électrodes doivent pouvoir assurer le transfert des protons depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites de réduction de l'oxygène via la membrane. De même, les électrons produits à l'anode doivent pouvoir être évacués puis redistribués à la cathode par le circuit extérieur. Ainsi, les électrodes doivent assurer une bonne conductivité ionique et électronique. Pour cela, elles sont constituées d'un mélange intime de carbone (Conducteur électronique), d'électrolyte (conducteur protonique) et de platine (catalyseur). Ces zones de triple contact, comme illustre sur la figure (2. 7), sont nécessaires à leur bon fonctionnement.

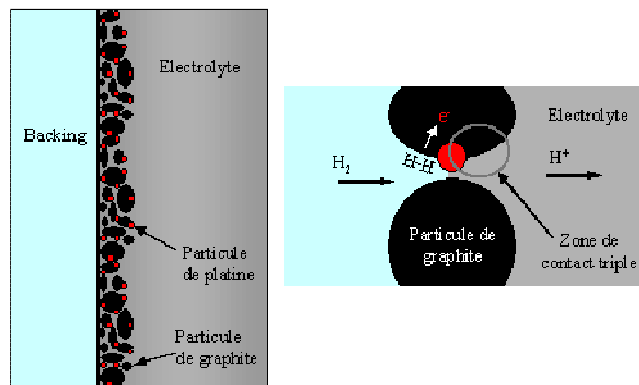


Fig. 2.7 : Zone de triple contact

L'épaisseur caractéristique des électrodes varie entre 5 et 50 μm [32]. La structure poreuse des électrodes est engendrée par les agencements de particules de carbones utilisées. Les particules de carbone ont des tailles caractéristiques de 30 à 100 nm [33]. Les particules de platine assurant la catalyse des réactions ont des tailles de l'ordre du nanomètre [34].

Plusieurs méthodes existent pour fabriquer les électrodes des PEMFC. L'imprégnation consiste à greffer des particules catalytiques sur une structure en carbone puis à imprégner cet ensemble d'électrolyte [35,36].

Elles sont réalisées par dépôt d'un mélange de poudre de carbone platinée, de particules de PTFE et d'électrolyte polymère sur un tissu de carbone actif, puis généralement déposées par pressage à chaud sur la membrane. Les conditions de fabrication de ces composants, et par conséquent leur différence de structure [37], déterminent largement leurs performances [38]. L'épaisseur des électrodes poreuses ne dépasse pas quelques dizaines de μm .

Avec le temps, on peut assister à une baisse d'activité des particules de catalyseurs qui, bien qu'elles ne soient pas consommées lors de la réaction, s'effritent progressivement et n'assurent plus le contact avec l'électrolyte. De plus, les électrodes sont très sensibles au monoxyde de carbone qui peut être un des produits du reformage de l'hydrogène. Quelques *ppm* de CO suffisent à empoisonner les sites actifs, avec pour conséquence une chute du potentiel.

Le fonctionnement en oxygène pur ou air enrichi en oxygène permet d'améliorer sensiblement les performances de la pile. La diffusion de l'oxygène dans les diffuseurs et surtout dans les pores de l'électrode est facilitée. Toutefois, ces progrès sont à comparer aux surcoûts et à difficultés relatives à la complexification du système.

Les particules de catalyseur doivent être en contact direct en même temps avec le conducteur électrique pour assurer le flux des électrons vers un circuit externe, et avec le conducteur ionique (Nafion®) pour assurer le flux des protons à travers la membrane. La conductivité électrique est assurée par un support de carbone sur lequel se fixent les particules de catalyseur. La coexistence des trois phases peut être assurée par imprégnation de la zone catalytique (mélange de carbone et catalyseur) par du conducteur protonique (Nafion®) sur plusieurs microns d'épaisseur, l'électrode étant ensuite pressée contre la membrane.

De même que pour la membrane, le coût des électrodes reste assez élevé, par exemple, le prix du platine avoisine actuellement les 43 €/g [39].

II.1.5.2.5.1- Couches de diffusion des gaz (GDL)

La couche de diffusion des gaz nommée couramment GDL (Gas Diffusion Layer) ou Backing, consiste en un support poreux, conducteur électronique et thermique, qui est classiquement composé d'un tissu ou d'un papier de carbone.

La face en contact avec l'électrolyte est enduite d'une encre contenant du carbone platiné et de l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée d'encre se nomme couche active et la partie non imprégnée est la zone de diffusion.

Dans une pile à combustible de type PEMFC, les couches de diffusion doivent simultanément amener de manière homogène les gaz des canaux vers la zone active et évacuer les produits de la réaction [40]. Pour cela, ce milieu doit posséder les propriétés suivantes:

- Perméabilité aux réactifs et aux produits : l'amenée ou l'évacuation des composés se fait aussi bien dans la direction transverse que longitudinale,
- Conduction électronique : les électrons produits ou consommés à l'électrode sont transportés à travers le milieu depuis ou vers les dents des plaques bipolaires,
- Conduction de la chaleur : la chaleur produite au niveau de l'AME est évacuée vers les plaques bipolaires dans lesquelles se trouve le circuit de refroidissement,
- Résistance mécanique et résistance de contact : le milieu supporte une partie des efforts de compression et un bon contact électrique et thermique avec les autres éléments doit être assuré.

Distribués de manière homogène sur toute la surface de la cellule, les gaz réagissent au niveau des électrodes : l'hydrogène est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode.

Une description plus détaillée de la structure de ces couches de diffusion est donnée dans la partie pratique. Cette partie fournit des éléments de discussion sur les caractéristiques thermiques et électriques des diffuseurs, notamment sur leur conductivité thermique et électrique.

II.1.5.2.5.2- Caractérisation des GDL

Actuellement, le candidat qui respecte le mieux les contraintes imposées par le fonctionnement des piles à combustible est un produit à base de fibres de carbone, dont le diamètre est d'environ $10\mu\text{m}$. Il se présente sous forme soit de tissu (cloth), soit de feutre (paper), dont l'épaisseur est comprise entre 200 et $400\mu\text{m}$. Une vue de ces matériaux est donnée sur la figure (2. 8). Comme il est possible de le constater, les GDL possèdent une forte anisotropie : les fibres ont une orientation privilégiée. On qualifie de longitudinales les propriétés déterminées dans le sens des fibres et de transverses celles déterminées dans la direction perpendiculaire.

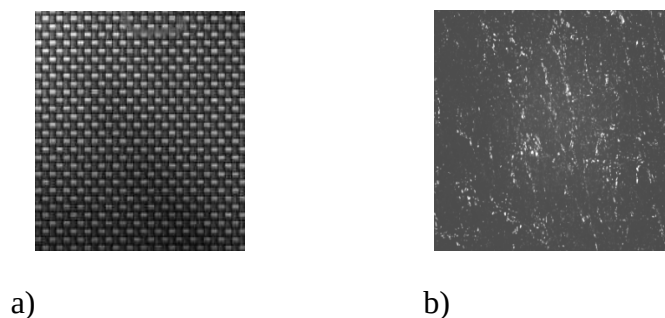


Fig. 2.8 : Matériaux support électrodes : a) tissu carbone, b) papier carbone

II.1.5.2.5.3- Propriétés physiques de la GDL

La porosité $\mathcal{E}$ est une donnée macroscopique qui quantifie la fraction d'un volume occupée par la phase fluide (ou les pores) par rapport au volume total. Les GDL possèdent des porosités de l'ordre de 80% selon leur structure [41].

Les GDL couramment utilisées présentent des épaisseurs $\square$ hors pile $\square$ variant entre 200 et $400\mu\text{m}$. Une fois montées dans une pile à combustible, elles se trouvent comprimées entre les plaques bipolaires et l'assemblage membrane/électrode et leur épaisseur effective diminue de 10 à 40% [42].

En vue de leur utilisation dans les PEMFC, les GDL sont généralement imprégnées de PTFE pour les rendre hydrophobes et mieux évacuer l'eau du cœur de pile. Plus la charge en PTFE augmente, plus la porosité diminue [43,44]. Le PTFE empêche l'inondation de la structure poreuse de l'électrode, notamment à la cathode où l'eau est produite lors de la réaction de réduction de l'oxygène.

La charge massique en PTFE varie entre 5% et 30% et influence les performances électriques [44,47]. Pour résoudre le problème général de la gestion de l'eau dans les PEMFC, une solution récente consiste à placer une couche microporeuse (MPL – Micro Porous Layer) entre la GDL et la couche active. Les MPL sont de même nature que les GDL, mais sont plus hydrophobes et leur épaisseur ne dépasse pas $50\mu\text{m}$.

Les couches de diffusion possèdent une structure poreuse et des propriétés macroscopiques de transport qu'il est nécessaire de caractériser. Couramment, la structure d'un milieu poreux est caractérisée par sa porosité et une distribution de taille des pores. À l'échelle macroscopique, le transport des fluides dépend, entre autres, de la perméabilité hydraulique du milieu, alors que les transferts électrique et thermique sont plutôt décrits en termes de

conductivité effective (longitudinale ou transverse). Les efforts mécaniques s'exerçant sur le milieu peuvent modifier les caractéristiques géométriques des GDL, et donc les propriétés de transport. Comme les caractérisations in-situ sont difficiles, les propriétés des GDL sont généralement déterminées ex-situ et utilisées comme telles pour la modélisation des PEMFC.

II.1.5.2.6- Couche catalytique et méthodes de fabrication des Assemblages Membrane Electrodes AMEs

II.1.5.2.6.1 - La Couche catalytique (CA)

La couche catalytique ou la couche active est formée d'un mélange de très fines particules de métaux déposées sur du charbon actif, à très grande surface spécifique. La couche active a comme principal objectif d'accélérer la cinétique des réactions électrochimiques se produisant dans la pile. La notion d'électrode est aussi souvent utilisée pour dénommer la couche active.

Les métaux utilisés dans la fabrication des électrodes sont en général des métaux précieux qui démontrent de très bonnes propriétés catalytiques, le métal le plus utilisé étant le platine. La condition principale pour une bonne électrode est l'existence d'une zone où coexistent trois phases distinctes autour de la particule ou du site catalytique : le conducteur électronique (particules de carbone actif), le conducteur ionique (ionomère) et le réactif. Cette zone est nommée zone de triple contact et représente un des verrous principaux lors de la fabrication des AMEs.

II.1.5.2.6.2- Méthodes de fabrication des Assemblages Membrane Electrodes AMEs

L'assemblage membrane électrodes, désigné comme le cœur des piles, est un des éléments clés de la technologie des PEMFC. Plus précisément, il s'agit de la partie principale de la pile où se produisent les réactions électrochimiques nécessaires à la génération du courant électrique. Physiquement l'AME est constitué d'un empilement de type sandwich de plusieurs couches différentes, accolées les unes aux autres. Ainsi, un AME comprend : une membrane électrolyte échangeuse de protons, une couche catalytique pour l'anode, une couche catalytique pour la cathode et une couche de diffusion attachée à chaque couche catalytique, une pour l'anode et une autre pour la cathode.

Le défi principal concerne la nécessité d'assurer un équilibre entre le flux ionique à travers la membrane et le flux des électrons dans un circuit extérieur. Cet équilibre réside dans la constitution de la zone de triple contact. L'optimisation de la fabrication des AMEs est directement liée à l'optimisation de cette zone [48].

Deux méthodes de fabrication des AME sont possibles. La méthode traditionnelle consiste à appliquer les couches catalytiques, ou couches actives "CA", sur les couches de diffusion (GDL), et d'insérer entre les deux électrodes, anode et cathode, la membrane. Un AME à trois couches est ainsi obtenu. L'autre méthode fait appel à l'application des couches catalytiques directement sur la membrane, puis les couches de diffusion sont pressées contre les couches catalytiques. L'AME fabriqué par cette méthode est appelé AME cinq couches. La figure (2. 9) ci-dessous expose les deux méthodes d'assemblages des AME.

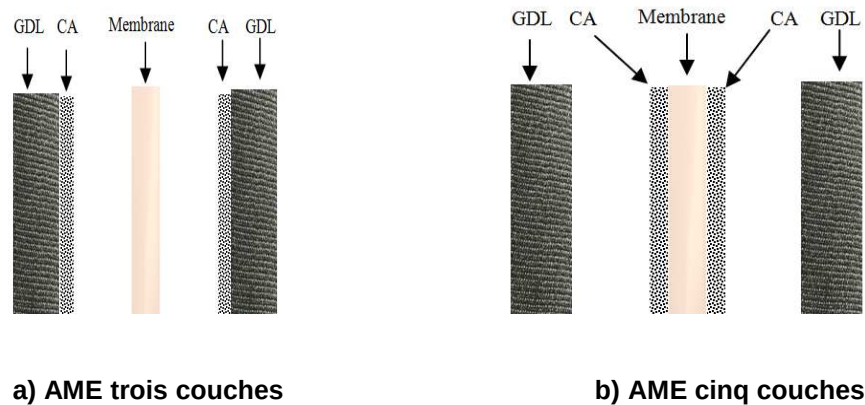


Fig. 2.9 : Méthodes d'assemblage des AMEs

Dans le cas de la méthode d'assemblage des AME à trois couches, le dépôt de la couche catalytique se fait donc directement sur la GDL, conduisant ainsi à ce qui est appelé traditionnellement GDE (Gas Diffusion Electrodes). Pour assurer un point de triple contact au sein de l'AME, les GDE doivent contenir sur leurs surfaces, en plus de la charge catalytique, une charge supplémentaire d'électrolyte. Plusieurs méthodes de fabrication des GDE peuvent être utilisées. La pulvérisation, l'imprégnation de la GDL par une encre catalytique (mélange d'un catalyseur métallique dispersé sur une poudre de carbone, d'un solvant et d'une solution de ionomère), l'électrodéposition de sels métalliques sur la GDL et dépôt de métaux par pulvérisation plasma, font partie des méthodes parmi les plus utilisées. Selon la méthode de fabrication, les GDE peuvent être différemment chargés en Pt, comme principal catalyseur. La charge en Pt restant à l'heure actuelle un autre défi important concernant le développement des PEMFC. C'est d'ailleurs en partie à cause de cette contrainte que la deuxième méthode d'assemblage des AMEs a été développée. Il est supposé qu'en appliquant la couche catalytique directement sur la membrane, une meilleure zone de triple contact puisse être assurée, tout en diminuant la charge en Pt.

Le dépôt de la couche active, directement sur la membrane, peut se faire par plusieurs procédés différents, notamment :

- imprégnation : une face de la membrane est mise en contact avec une solution contenant un sel et de la Pt, et l'autre face est mise en contact avec un réducteur type NaBH_4 . Le précurseur de Pt de la face avant est réduit en Pt métallique par réaction avec le réducteur ayant diffusé à travers la membrane [49].

- transfert type décalque : une encre catalytique est pré-déposée sur un film de PTFE puis est transférée par pressage à chaud sur la membrane [50].

- pulvérisation sèche : le mélange catalytique, bien homogénéisé, est pulvérisé par atomisation sous atmosphère d'azote, permettant ainsi des dépôts minces de Pt, jusqu'à $5\mu\text{m}$ d'épaisseur [51].

- peinture : l'encre catalytique est directement peinte sur la membrane sèche ; cette méthode nécessite une précaution supplémentaire, en relation avec les éventuelles distorsions ou fissurations du film catalytique sur la membrane lors du séchage de l'encre déposé [52].

- dépôt plasma : de nouvelles voies en cours de recherches prévoient un dépôt très mince à faible charge en Pt sur la membrane.

Quelque soit la méthode du dépôt de la couche catalytique, l'assemblage des AMEs (trois ou en cinq couches) peut ensuite être effectué soit à froid, directement par pressage mécanique des composants lors de l'assemblage de la mono cellule, soit à chaud par thermo-soudure sous pression des composants. Chaque méthode d'assemblage nécessite des précautions spécifiques à prendre en compte.

La couche de diffusion (GDL) est fabriquée à partir d'un tissu de carbone Electrochem Inc. sur lequel a été peinte une encre contenant de la poudre de carbone Vulcan XC72, du PTFE en suspension dans de l'eau (microparticules solides dispersée dans l'eau) et de l'isopropanol (fig.2 10 b). Le PTFE, à raison de 30wt%, est ajouté pour servir de liant, assurer la cohésion de la GDL et afin d'assurer une meilleure évacuation de l'eau de l'électrode. L'encre hydrophobe a été appliquée au pinceau en quatre couches croisées. Après chaque couche, un temps de séchage est nécessaire pour l'application de la couche suivante. A la fin, la GDL est soumise à un séchage à l'étuve, 12 h environ à 65°C sous air. Pour bien uniformiser le dépôt, la GDL séchée est ensuite arasée par pressage à l'aide d'un rouleau à charge pesante.

Les GDE sont fabriquées à partir d'une encre catalytique directement déposées sur la surface de la GDL (fig. 2.10.c). L'encre est composée d'un mélange contenant de la poudre catalytique de Pt (40%wt)/C, du Nafion® « liquide » (dispersion à 5wt% de Nafion® 117 dans des alcools aliphatiques, Aldrich) et de l'eau ultra pure. L'encre est homogénéisée environ une heure au bain à ultrason. Les GDE sont séchées à l'étuve pendant 12 h à 65°C. La couche active finale est composée de 0.5 mg.cm⁻² Pt et 30 % wt Nafion® / (Pt/C).

La membrane utilisée est du Nafion® 112. . Pour la fabrication des AME, le Nafion® à été soumis à un traitement d'activation chimique. Dans un premier temps, la membrane a été portée à ébullition pendant une heure dans l'acide nitrique 0.1M puis abondamment rincée avec de l'eau ultra pure. Cette étape sert à nettoyer la membrane de toute impureté, l'opération est répétée pendant trois fois de suite. Pour l'activation proprement dite, la membrane est traitée pendant une heure dans une solution de H₂O₂ (0,05M) portée à ébullition, puis rincée avec de l'eau ultra pure. La dernière étape consiste à plonger la membrane une heure dans une solution de H₂SO₄ (0,5M) à ébullition, puis la rincer de nouveau avec de l'eau ultra pure. Cette étape est accomplie deux fois de suite. La membrane est conservée par la suite dans une solution de H₂SO₄ (0,5M).

Avant qu'elle soit utilisée pour la fabrication des AMEs, la membrane est hydratée pendant 12h environ dans l'eau ultra pure à 65°C

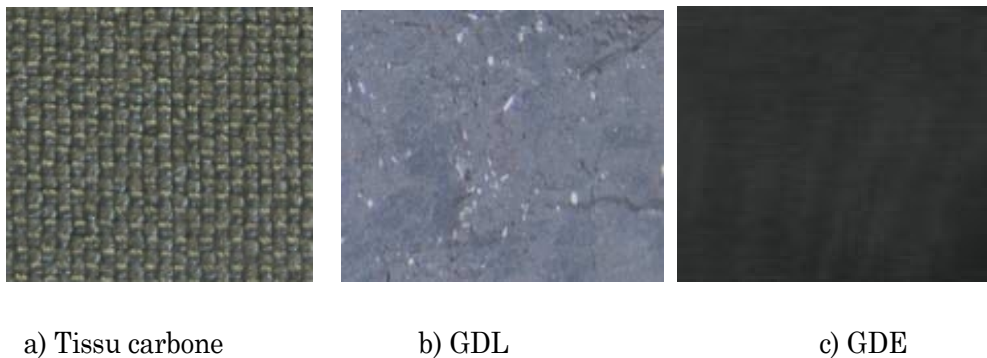


Fig. 2.10 : Etapes de fabrication des GDEs

II.1.5.2.7 Gestion de chaleur et de l'eau dans le cœur des piles PEMFC**II.1.5.2.7.1- Gestion de la chaleur**

La température de fonctionnement affecte la performance de la cellule de plusieurs manières. Les vitesses des réactions électrochimiques dépendent de la température, la conductivité protonique de la membrane augmente avec celle de la température, et la tolérance des catalyseurs aux impuretés s'améliore avec elle. L'accroissement de la température facilite également l'évacuation de l'eau, permettant ainsi d'extraire les fortes densités de courant de cellule avant le début de l'inondation. Pour la seule raison que la pression de saturation de l'eau augmente fortement avec l'augmentation de la température, en général, le transport de l'eau s'effectue sous forme vapeur, lequel est généralement plus pratique que l'évacuation de l'eau sous forme liquide. De plus, l'augmentation de la température augmente les diffusivités des gaz. Si l'écoulement d'air à la cathode est imposé par la convection naturelle, alors le débit augmente avec l'augmentation de la différence des températures environnantes.

La température d'une pile à combustible est déterminée par l'équilibre entre sa production de chaleur perdue et la chaleur évacuée. En raison des fortes densités de puissance, caractéristiques de ce type de pile, les PEMFC de grandes dimensions ont besoin d'un refroidissement actif, lequel permet également de contrôler activement la température de fonctionnement de la cellule. Le refroidissement actif peut s'effectuer en utilisant de l'air grâce à un ventilateur dans le cas d'une mono cellule, ou dans le cas d'un stack (plusieurs mono cellules) aux fortes densités de puissance, en utilisant des échangeurs de chaleur et un fluide caloporteur tel que l'eau. Dans les laboratoires travaillant sur des mono-cellules et des stacks de petites dimensions, un chauffage externe est normalement utilisé pour maintenir la température de fonctionnement de la cellule désirée

En raison des effets bénéfiques dus à l'augmentation de la température de fonctionnement de cellule, il est généralement souhaitable d'utiliser la PEMFC près du point de fonctionnement où les problèmes d'assèchement commencent à émerger. Il faut se rappeler, cependant, que la production de la chaleur a lieu dans un petit espace dans l'électrode, et donc, la densité de puissance volumique de chaleur produite peut être très élevée. Par conséquent, les limitations locales de transfert thermique peuvent provoquer des points chauds, lesquels peuvent causer des problèmes d'assèchement ou même endommager le support matériel, même si la température moyenne de cellules est dans les limites permises. L'évacuation adéquate de la chaleur produite depuis l'électrode vers l'espace environnant de cellules est donc une question importante dans la conception de cellules et dans le choix des matériaux, particulièrement lorsque l'objectif principal est d'extraire de fortes densités de courant. En outre, les conditions de fonctionnement des applications portatives peuvent fixer des limites à la température permise sur les surfaces extérieures de la cellule.

II.1.5.2.7.2- Gestion de l'eau

L'un des défis majeurs dans l'optimisation des PEMFCs est la gestion d'eau dans l'assemblage membrane électrode (AME) représentant le cœur de pile. L'eau présente dans la pile peut avoir deux sources : l'humidification des gaz réactifs et la réaction cathodique. La teneur en eau dans cet AME et dans les supports de diffusion de gaz a un effet positif sur la plupart des surtensions et des mécanismes aboutissant à diverses pertes. La

performance des cellules PEMFC peut être fortement compromise par les phénomènes d'assèchement et d'inondation des éléments de la pile (membrane, couche de diffusion, canaux de distribution...).

Lorsque l'AME n'est pas suffisamment humidifié, la teneur en eau de la membrane chute avec une diminution concourante de la conductivité protonique de celle-ci et ainsi, la résistance de la cellule augmente. Par conséquent, la performance de la pile à combustible diminue rapidement quand la teneur en eau de l'AME chute.

Un des enjeux les plus importants pour améliorer les performances de ces piles est de maintenir un certain équilibre en eau dans l'AME. La quantité d'eau dans l'AME et les couches de diffusions a un effet certain sur les surtensions et les mécanismes de pertes. Les performances de la pile peuvent être affectées par l'assèchement ou le noyage.

a- L'assèchement

La conductivité protonique d'une membrane dépend fortement de son taux d'hydratation. Elle est multipliée par 10 entre l'état sec et l'état gonflé. Si la membrane n'est pas suffisamment humidifiée, la résistivité de la pile augmente, d'où une diminution des performances. L'assèchement de l'AME entraîne en plus une augmentation des surtensions d'activation. Le séchage de la phase électrolyte présente dans la couche active, rend certains sites catalytiques inopérants du fait de la résistance ionomère. Il est donc primordial d'assurer un bon taux d'hydratation dans la pile [53].

b- Le noyage

Les problèmes d'engorgement en eau peuvent se localiser à deux niveaux, dans les électrodes (à la fois au niveau de la couche active et des couches de diffusion) et dans les canaux de distribution. Au niveau de l'électrode, l'eau produite dans la zone active doit être rapidement évacuée, sinon elle peut s'accumuler et gêner la diffusion d'oxygène vers les sites catalytiques [54]. Si l'eau liquide s'accumule préférentiellement dans un canal au niveau des canaux de distribution, elle risque de l'obstruer et de le rendre inopératif. La surface d'électrode active diminue alors, cette diminution est causée par les zones mortes ne produisant pas d'électricité.

Comme l'eau est produite côté cathode, il existe un déséquilibre de concentration entre les deux faces de la membrane et l'eau transite par diffusion de la cathode vers l'anode par électro-osmose

c- L'électro-osmose

Des molécules d'eau sont entraînées de l'anode vers la cathode, dans le sillage des protons par électro-osmose et le nombre de molécules d'eau drainé par un proton correspondent au coefficient d'électro-osmose [55]. L'ion migrant est le proton et il ne peut exister en solution que sous forme solvate.

Il existe deux types de transport d'eau dû au transfert des protons à travers la membrane, sous l'effet du champ électrique :

- l'entraînement des molécules d'eau présentes dans la sphère de solvation de l'ion (interaction coulombienne dipôle-charge), le nombre de molécules transportées ne dépendant que de la nature de l'ion.

- l'entraînement par frottement des molécules d'eau non liées dans les micropores de la membrane, le nombre de molécules transportées dépendant alors du contenu en eau.

Des mesures du coefficient d'électro-osmose (nombre de molécules d'eau par proton) ont été réalisées sur des membranes de Nafion117® en milieu liquide à 30°C par [55]. Ils ont constaté une croissance linéaire du coefficient d'électro-osmose en fonction du contenu en eau (nombre de molécules d'eau par site sulfonique).

Le contenu en eau peut être modifié par traitement thermique de la membrane.

d- La diffusion

La membrane Nafion® peut être approximée par un milieu dense, c'est-à-dire avec une structure compacte (non poreuse), dans laquelle les espaces libres entre les molécules sont de l'ordre de grandeur de la longueur des liaisons [54]. Le transport dans ces membranes denses se fait selon 3 étapes, sorption des molécules de soluté sur la face amont de la membrane, diffusion du perméat à travers la membrane et désorption du soluté à partir de la face aval de la membrane. L'étape cinétiquement limitant est l'étape de diffusion.

Le soluté diffuse du milieu le plus concentré vers le plus dilué sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique. Le flux de diffusion à travers une membrane dense est régi par la loi de Fick, son expression s'écrit comme suit :

$$J = - D. \Delta c / e_m$$

Avec :

- J Flux de diffusion molaire
- D Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane
- e_m Epaisseur de la membrane
- Δc Différence de concentration à travers la membrane

En ce qui concerne le flux d'eau dans l'électrolyte des piles, ce flux a généralement lieu de la cathode vers l'anode. Il est d'autant plus important que la membrane est fine et que le coefficient de diffusion chimique est élevé.

II.1.5.2.8- Applications

Les espoirs de commercialisation rapide des piles à combustibles sont fondés sur les différents avantages présentés par cette technologie pour la production délocalisée d'électricité [56].

L'ensemble des piles à combustibles présente des rendements électriques élevés : de 40% à 70%. Cependant, la prise en compte du système dans son intégralité (avec les humidificateurs, compresseurs et autres auxiliaires de fonctionnement) peut parfois réduire considérablement le rendement électrique global.

Le principe d'assemblage des piles permet une construction modulaire. Pour obtenir des puissances électriques plus importantes, deux voies sont exploitables : {augmenter la surface de la cellule pour intensifier les échanges électroniques et donc augmenter l'intensité délivrée par chaque cellule, {ou connecter plusieurs cellules en série afin d'accroître la tension totale délivrée par l'empilement.

Ces techniques d'assemblage, particulièrement adaptées aux PEMFC, simples de principe, offrent une large gamme d'utilisation : de 1W pour les petites applications jusqu'à plusieurs centaines de KW [57]. pour les applications importantes. Les domaines d'application sont regroupés en trois classes : applications stationnaires, automobiles et portables.

II.1.5.2.8.1- Applications stationnaires

Parmi les applications stationnaires, il faut distinguer la production centralisée d'électricité pour l'industrie et la production décentralisée, avec en particulier les applications stationnaires de faibles puissances et la cogénération de moyennes puissances pour le résidentiel ou pour des postes de secours.

En ce qui concerne la production centralisée d'électricité, certaines études envisagent de remplacer les centrales thermiques trop polluantes par des systèmes de piles à combustibles. Cependant, les installations actuelles ne dépassent que rarement la puissance de 1 MW. Pour ces applications importantes, la cogénération, qui permet une valorisation de la chaleur produite, est souvent utilisée afin d'améliorer le rendement électrique global de l'installation.

Pour la production décentralisée, les puissances types sont de l'ordre du kW. En plus de l'électricité, la chaleur produite par les piles à combustibles peut être utilisée pour la production d'eau chaude, le chauffage ou la réfrigération... Ainsi, ces dispositifs sont particulièrement adaptés aux applications domestiques et industrielles légères. De plus, la production délocalisée permet d'envisager ces applications pour des lieux isolés où l'acheminement de l'électricité peut être difficile et très coûteux. Enfin, les systèmes de secours ou de sécurité requérant une grande fiabilité peuvent être alimentés par une pile à combustible indépendamment du réseau électrique.

Après les premiers essais réalisés avec des piles à acide phosphorique (PAFC) dans les années 1990, le marché s'est orienté vers les piles MCFC, SOFC et PEMFC. Les piles hautes températures, c'est-à-dire les MCFC et SOFC, sont plus particulièrement adaptées aux applications de moyennes ou fortes puissances. Leur température de fonctionnement élevée (supérieure à 600 °C) permet une conversion de la chaleur produite en électricité à l'aide d'une turbine à vapeur ou à gaz. On peut les opposer aux PEMFC dont les faibles températures de fonctionnement rendent difficile la valorisation de cette énergie. Ce type de pile ne présente qu'un intérêt réduit pour les applications en cogénération (électricité et chaleur) mais peut assurer l'alimentation en électricité de postes de secours et de sécurité.

II.1.5.2.8.2- Application automobile

Pour la traction automobile, seules les PEMFC sont pressenties. Leur température de fonctionnement relativement faible (proche de 80 °C) permet d'assurer une plus grande souplesse de fonctionnement. La montée en température de la pile est plus facile et plus rapide pour les piles " basses températures" que pour les piles " hautes températures"

nécessitant un système de préchauffe important. Un démarrage rapide " à froid " est alors envisageable.

Au niveau environnemental, les nuisances sonores sont faibles car les applications envisagées ne possèdent pas de pièces mobiles. Seuls les différents auxiliaires du système peuvent être source de bruit. Il faut également noter que les produits de réaction des piles sont non polluants et par conséquent les émissions de gaz nocifs de la pile seule sont nuls. Cependant, il faut également considérer la fabrication de combustible. L'utilisation d'un reformeur produit des émissions de CO₂, de particules et de NO_x non nulles mais souvent inférieures à celles des véhicules à moteur thermique. Remarquons toutefois que les émissions de gaz polluants varient fortement avec le procédé de production de l'hydrogène.

Les piles à combustibles peuvent être utilisées en complément d'une motorisation quelconque pour l'alimentation en électricité des appareils de bords (climatisation, appareils électroniques, confort...). Pour ces applications embarquées, les PEMFC sont en concurrence avec les piles SOFC et AFC.

Actuellement, de nombreux fabricants proposent des prototypes de véhicule électrique fonctionnant avec une PEMFC. Parmi ceux-ci on peut noter: les NECARs et NEBUS de DaimlerChrysler, TaxiPac et FEVER de PSA et Renault (allié à Nissan), Hydrogen de General Motors/Opel, HY.POWER de Volkswagen, P2000 et Ford focus FCH de Ford, la tout dernière (2010) Honda FCX Clarity de Honda, et la liste n'est pas exhaustive. D'ailleurs, Toyota s'est fixé comme objectif de proposer une voiture à hydrogène à 50 000 dollars à l'horizon 2015. "Cette voiture serait plus chère que le modèle essence équivalent, mais elle aurait une autonomie équivalente, alors qu'elle ne rejetterait rien d'autre que de la vapeur d'eau " a précisé Yoshihiko Masuda, le directeur des technologies avancées de Toyota lors d'une interview à Bloomberg [58].

II.1.5.2.8.3- Application portable

Le marché des appareils électroniques portatifs (téléphones, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques...) en constante croissance peut également être conquis par les piles à combustibles. Ces appareils, d'une gamme de puissance comprise entre 0.1 et 10 W, souffrent actuellement de leur faible autonomie. En revanche, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol).

La grande modularité des piles permet de créer des piles de petites puissances ne comportant que quelques cellules de faibles surfaces. Toutefois, la miniaturisation du système pour obtenir des puissances inférieures au W semble avoir ses limites. La création de micro piles passe par la miniaturisation de l'ensemble des composants (pile, pompe, convertisseur de courant).

La solution qui apparaît et qui fait l'objet de recherches importantes, essentiellement aux USA, au Japon, en France (CEA) et en Corée, est une micro-pile à combustible de type PEMFC ou DMFC, généralement couplée à une batterie Li-ion [59].

A côté des applications civiles, l'armée américaine travaille sur des systèmes d'une puissance d'environ 50 W pour équiper des soldats [60].

Un grand nombre de prototypes a été réalisé. Une liste de toutes les sociétés travaillant sur ces types de piles a été publiée dans [61].

II.2- Processus Thermodynamique et électrochimique

II.2.1- Formulations énergétiques

Les différentes formes d'énergie d'un système peuvent être réparties en deux classes, à savoir les formes d'énergie propres au système et les formes d'énergie échangées avec l'extérieur.

Les diverses formes d'énergie propres au système, E , dépendent de son état et sont donc des fonctions d'état. Elles se décomposent en une énergie associée à l'état interne du système, énergie interne U à l'échelle microscopique et une énergie externe dépendant de la position et du mouvement du système, observable à l'échelle macroscopique. L'énergie externe est représentée par une énergie mécanique, E_m , qui n'est autre que la somme de l'énergie cinétique macroscopique, E_c , du système et de son énergie potentielle, E_p :

$$E = U + E_m \quad (2.3)$$

$$E_m = E_c + E_p \quad (2.4)$$

II.2.2- Premier principe de la thermodynamique

L'énergie échangée avec l'extérieur comporte le travail, W , qui tient compte de l'énergie macroscopique transférée au système et la chaleur, Q qui représente l'énergie microscopique transférée au système. Ces deux grandeurs sont liées à la variation de l'énergie totale, E entre deux états, S_1 et S_2 du système d'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = W_{12} + Q_{12} \quad (2.5)$$

Ou bien, en remarquant que le terme du travail prend compte de l'énergie potentielle :

$$U + E_c = W + Q \quad (2.6)$$

II.2.2.1- Enthalpie

L'enthalpie, H est une fonction d'état de la thermodynamique, dont la variation permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation isobare d'un

système thermodynamique au cours de laquelle celui-ci reçoit ou fournit un travail mécanique.

$$H = U + P \cdot V \quad (2.7)$$

où P et V sont respectivement la pression et le volume du système subissant la transformation.

II.2.2.2- Entropie

L'entropie, S est une fonction d'état permettant de formuler le second principe de la thermodynamique.

Toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système et milieu extérieur) ; le désordre étant mesuré par l'entropie. On dit encore qu'il y a création d'entropie. L'expression moderne du second principe formalise cette création d'entropie par :

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} > 0 \quad (2.8)$$

Dans le cas de la transformation idéale réversible, il n'y a pas de création d'entropie :

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} = 0$$

Avec :

$$\Delta S_{\text{système}} = Q_{\text{rev}} / T \quad \text{pour une transformation réversible}$$

$$\Delta S_{\text{système}} > Q_{\text{rev}} / T \quad \text{pour une transformation irréversible}$$

Où Q est la quantité de chaleur échangée par un système à la température T

II.2.2.3- Enthalpie libre

L'enthalpie libre ou l'énergie libre de Gibbs ou plus simplement énergie de Gibbs, G est une fonction d'état définie dans le cas d'une transformation isotherme avec variation négligée d'énergie cinétique globale tel que :

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un système où se produit une réaction chimique à pression constante et où

l'on a ramené après réaction les produits à la température qu'avaient les réactifs, la variation de l'énergie de Gibbs, ΔG , entre l'énergie finale après réaction, G_f , et initiale avant réaction, G_i est ainsi donnée par l'équation.

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_f - G_i = (H_f - T \cdot S_f) - (H_i - T \cdot S_i) \\ &= (U_f + P \cdot V_f - T \cdot S_f) - (U_i + P \cdot V_i - T \cdot S_i)\end{aligned}\quad (2.10)$$

En d'autres termes :

$$\Delta G = \Delta U + P \cdot \Delta V - T \Delta S \quad (2.11)$$

Ainsi l'expression de ΔG fait apparaître le terme correctif $T \cdot \Delta S$, représentant la différence entre l'énergie thermique des produits et des réactifs que l'on n'a pas récupérée.

L'enthalpie libre est la fonction d'état la mieux adaptée pour représenter l'énergie récupérée lors d'une réaction chimique se produisant à pression et à température constante. C'est le cas de la réaction chimique d'oxydo-réduction qui caractérise la pile à combustible. Ainsi l'énergie électrique maximale que la pile peut fournir est égale à la variation de l'énergie libre de Gibbs, ce qui implique que le rendement maximal appelé rendement thermodynamique, η_{therm} est le rapport entre la variation de l'énergie de Gibbs et celle de l'enthalpie.

$$\eta_{therm} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.12)$$

Or, pour chaque mole d'hydrogène utilisée le flux de charges à travers le circuit externe est $-2F$ (C). Le travail électrique nécessaire est ainsi égal à $-2F \cdot E$ où F est la constante de Faraday et E est la force électromotrice ou encore le potentiel réversible. En remplaçant ΔG par sa valeur, par mole d'hydrogène, dans l'équation. (2.12), le rendement thermodynamique est représenté par l'équation (2.13)

$$\eta_{therm} = \frac{-2E \cdot F}{\Delta H} \quad (2.13)$$

ΔH étant la variation d'enthalpie de la réaction par mole d'hydrogène.

D'autre part, l'existence de surtensions aux électrodes et de résistance dans l'électrolyte, produit un plus faible potentiel U . En posant l'hypothèse que le rendement de la pile à combustible est égal au rendement d'une cellule élémentaire, la valeur de ce rendement, η_{PAC} devient ainsi :

$$\eta_{PAC} = \frac{-2V_{PAC} \cdot F}{N_{cell} \cdot \Delta H} \quad (2.14)$$

N_{cell} étant le nombre de cellules élémentaires formant la pile.

L'enthalpie dépend de l'état des composés avant et après la réaction. Pour la combustion de l'hydrogène produisant de l'eau, on considère deux possibilités : formation de l'eau sous forme des vapeurs ou sous forme liquide :

La différence entre les deux valeurs correspond à l'enthalpie de vaporisation de l'eau, ou chaleur latente. Pour la distinction, les valeurs de ΔH ont des noms spécifiques. La première est appelée pouvoir calorifique inférieur (PCI) et la deuxième, pouvoir calorifique supérieur (PCS). Ils sont définis comme suit :

- le pouvoir calorifique supérieur (PCS) : quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée.
- le pouvoir calorifique inférieur (PCI) : quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

Il est donc, toujours nécessaire de spécifier quelle valeur est utilisée pour indiquer le rendement. Après, pour un système de type pile à combustible, plusieurs notions de rendement peuvent être définies.

Deux valeurs sont utilisées pour la variation de l'enthalpie de formation, ΔH . La première, égale à $-241,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est appelée le pouvoir calorifique inférieur (PCI) en considérant que l'eau produite est à l'état vapeur alors que la seconde, $-285,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est le pouvoir calorifique supérieur (PCS) en supposant que la vapeur d'eau est condensée en liquide.

Il est nécessaire donc dans l'expression du rendement de préciser lequel des deux pouvoirs est utilisé dans le calcul. Nous retenons l'expression du rendement par rapport au PCS, exprimée dans l'équation (2.15).

$$\eta_{PAC} = \frac{V_{PAC}}{1.48N_{cell}} \quad (2.15)$$

L'expression de la tension de la pile à combustible pour une certaine demande de puissance, V_{PAC} (P_{PAC}), fera l'étude de la section suivante. Il faut enfin préciser que le calcul de ce rendement ne tient pas compte du rendement faradique généralement unitaire pour une pile fonctionnant à l'hydrogène pur, ni du rendement matière qui tient compte de l'hydrogène non consommé, brûlé par exemple dans le brûleur catalytique.

II.2.3- Rendement de la pile à combustible

Le rendement d'une pile à combustible peut être défini par le rapport entre l'énergie utile produite durant un intervalle de temps et l'énergie dépensée. Nous allons exclure de l'étude la possibilité de récupération de la chaleur produite par la pile moyennant un système de cogénération ce qui limite l'énergie utile à l'énergie électrique. Si l'énergie électrique est facilement calculée, l'énergie d'entrée et de sortie chimique est néanmoins moins facile à déterminer. Les notions thermodynamiques mises en jeu dans l'expression du rendement énergétique de la pile à combustible sont brièvement décrites ci-dessous.

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie dépensée}} \quad (2.16)$$

Dans le cas d'une pile à combustible, l'énergie dépensée est l'énergie fournie sous la forme de réactifs chimiques et l'énergie récupérée est l'énergie électrique. L'énergie chimique dépensée est en général assimilée à l'énergie libérée lors de la combustion des réactifs. Cette énergie est appelée enthalpie ΔH .

II.2.3.1- Rendement théorique

Avec l'énergie libre de Gibbs qui indique l'énergie électrique maximale qui peut être produite par une pile à combustible, il est possible de donner une limite supérieure pour le rendement. Cette grandeur est appelée rendement énergétique maximal ou rendement au sens du premier principe de la thermodynamique. Il correspond donc au rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau ΔG sur l'énergie thermique ΔH délivré par la réaction :

$$\eta_{\text{théo}} = \frac{W_e}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.17)$$

A 25°C le rendement maximal est de 83% lors de la formation de l'eau liquide et de 95% pour l'eau sous forme de vapeurs. Selon la relation précédente, le rendement diminue avec l'augmentation de la température. Ceci représente le rendement énergétique maximal qui ne tient pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé.

II.2.3.2- Rendement en tension

Pour différentes raisons, l'énergie délivrée par la pile à combustible ne correspond pas à l'énergie libre de Gibbs car la tension théorique n'est jamais atteinte dans une pile en état de marche. Plusieurs facteurs interviennent dans cette perte de tension, notamment : la surtension d'activation (η_{act}), le courant interne et les fuites de combustible à travers la

membrane, les pertes ohmiques (η_{ohm}) et la surtension de concentration (η_{conc}). Le rendement en tension s'exprime donc par le rapport de la tension de la cellule à une densité de courant considérée ($U(i)$) et la tension thermodynamique à circuit ouvert E :

$$\eta_{\text{tens}} = \frac{U(i)}{E} \quad (2.18)$$

II.2.3.3- Rendement faradique

La contribution faradique du rendement (η_{fara}) correspond à l'efficacité de la réaction en tenant compte des possibles réactions parasites. Ce rendement tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de combustible présent :

$$\eta_{\text{Fara}} = \frac{I_{\text{exp}}}{I_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} \quad (2.19)$$

Avec :

- I_{exp} - l'intensité de courant expérimentale ;
- I_{max} - l'intensité de courant maximale ;
- n_{exp} - le nombre d'électrons expérimental échangés effectivement lors de la réaction ;
- n_{max} - le nombre théorique d'électrons échangés si la réaction est menée à son terme.

Pour l'hydrogène, on a en général un rendement égal à 1 (c'est à dire 2 électrons par mole d'hydrogène). En pratique, ce rendement n'atteint pas 100%, par suite de réactions chimiques entre les espèces réactives, catalysées par les matériaux d'électrodes, en particulier l'oxydation chimique du combustible par l'oxygène ; cela peut se produire quand la membrane séparant les deux compartiments anodique et cathodique n'est pas étanche.

II.2.3.4- Rendement en matière

Le rendement matière du combustible correspond à la quantité de combustible utilisée par rapport au besoin théorique. Il existe plusieurs modes d'approvisionnement des cellules en combustible : en circulation, en sortie fermée et en recirculation.

Dans le cas de la simple circulation, le combustible est envoyé à l'anode avec un excédent assurant l'élimination des impuretés et de l'eau. Cet excédent de débit de gaz est généralement de l'ordre de 5 à 20 % par rapport au courant débité par la pile. Il est ensuite rejeté vers l'extérieur de la cellule et brûlé pour répondre aux besoins en chaleur des composants du système (reformeur, échangeur, humidificateur).

Dans le cas de la sortie fermée, la quantité de combustible consommée correspond exactement à l'intensité de courant débitée. Ce mode présente l'avantage théorique d'une consommation optimisée de combustible. Cependant, du fait du fonctionnement en mode fermé, la présence d'impuretés dans le circuit anodique, même à de très faibles quantités, est rédhibitoire, et leur concentration progressive entraîne la nécessité de purges régulières du circuit. Ces impuretés peuvent provenir du mode de production de l'hydrogène, mais également de la diffusion de la cathode vers l'anode d'espèces non réactives contenues dans le comburant.

Les purges correspondent généralement à une surconsommation de l'ordre de 2 à 5 %.

Enfin, pour ce qui concerne la recirculation, le combustible est envoyé à l'anode avec un fort excédent pouvant atteindre 100 %. Le réactif non consommé est réinjecté en tête de cellule à l'aide d'un recirculateur (pompe). Comme dans le cas précédent, ce mode est propice à la concentration d'impuretés et nécessite des purges régulières du circuit anodique, induisant des surconsommations de l'ordre de 2 à 5 %.

Il n'est pas possible de fournir à une pile à combustible exactement la quantité de gaz qui serait nécessaire à la réaction. Pour des raisons de distribution à l'intérieur de la pile et de l'évacuation des impuretés des gaz, un certain excès est toujours nécessaire. Pour le bilan d'énergie, cette quantité de gaz est perdue. Ainsi, le rendement matière sera défini comme étant le rapport de la consommation théorique calculée à partir du courant débité (et éventuellement du nombre de cellules) au débit réel de gaz.

$$\eta_{mat} = \frac{\text{débit consommé}}{\text{débit fourni}} \quad (2.20)$$

II.2.3. 5- Rendement système

Que ce soit dans des applications mobiles ou stationnaires, une pile ne fonctionne pas seule: des composants périphériques sont nécessaires. Il s'agit du compresseur, du système de contrôle, des échangeurs de chaleur, du système de reformage (désulfuration, reformeur, échangeur, purification des gaz). Ces composants ont une consommation d'énergie qui vient baisser le rendement du système.

II.2.3.6 - Rendement global de la pile

Le rendement global de la pile est caractérisé par le produit de toutes les contributions mentionnées auparavant et il est déterminé pour un point caractéristique de fonctionnement de la pile :

$$\eta_{tot} = \eta_{théo} \cdot \eta_{tens} \cdot \eta_{Fara} \cdot \eta_{mat} \cdot \eta_{sys} \quad (2.21)$$

A ce jour, cela donne un rendement électrique global de l'ordre de 45% à 60%.

II.2.4- Caractérisation de la tension

La tension de la pile à combustible, U_{PAC} , dépend du courant dans la pile I_{PAC} , des pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène dans le compartiment anodique et cathodique, P_{H_2} et P_{O_2} , ainsi que de la température de la réaction, T_{PAC} , et l'hydratation de la membrane, λ_{H_2O} :

$$U_{PAC} = f(I_{PAC}, P_{O_2}, P_{H_2}, T_{PAC}, \lambda_{H_2O}) \quad (2.22)$$

Au niveau d'une cellule élémentaire, le modèle quasi statique, issu des travaux d'Amphlett est utilisé pour prédire la réponse en tension de la cellule en fonction du courant, de la température et des pressions partielles des gaz réactifs. La tension d'une cellule élémentaire, U_{cell} est égale au potentiel électrodynamique auquel viennent s'ajouter les chutes de tension d'activation et les chutes ohmiques dues à la résistance interne de la cellule :

$$U_{cell} = E + \eta_{act} + \eta_{ohm} \quad (2.23)$$

Le potentiel thermodynamique E est défini comme suit:

$$E = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} [T_{cell} - 298.15] + 4.3085 \cdot 10^{-5} T_{cell} [\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})] \quad (2.24)$$

Où T_{cell} est la température de la cellule en Kelvin, P_{H_2} et P_{O_2} sont respectivement les pressions partielles effectives de l'hydrogène et l'oxygène (en bar) supposées mesurées au niveau des sites catalytiques.

Les coefficients présents dans cette équation sont relatifs à la réaction électrochimique et sont donc maintenus constants pour tout type de pile.

II.2.5- Conclusion

Les différentes piles à combustibles ont été présentées et développées dans ce chapitre. Chaque type de pile a ses propres conditions de fonctionnement : milieu acide ou alcalin, température haute ou basse et électrolyte liquide ou solide. La transformation d'énergie chimique en énergie électrique et thermique se fait, selon le type de la pile, par des réactions différentes.

La pile du type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) a été choisie comme étant la plus adaptée à diverses applications suite à ses différents avantages dont sa basse température de fonctionnement et son état de développement relativement avancé par rapport aux autres types de pile.

L'un des défis majeurs dans l'optimisation des PEMFC est la gestion d'eau et de la chaleur dans le cœur des piles. Lorsque l'AME n'est pas suffisamment humidifié ou trop humidifié, les problèmes d'assèchement et d'inondation conduisent à faire chuter considérablement les performances électriques de la pile. Aussi, une température de cellule trop élevée peut assécher la membrane; par contre une température de cellule trop faible est défavorable à la catalyse des réactions électrochimiques se produisant dans la pile. L'évacuation adéquate de

la chaleur produite depuis l'électrode vers l'espace environnant la cellule est une question importante dans la conception de cellule et dans le choix des matériaux.

Cette partie nous a permis également de définir et de comprendre le fonctionnement d'un système électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC

Les différents processus thermodynamiques et électrochimiques se produisant dans les PEMFC ont été étudiés dans ce chapitre. A partir de la détermination des performances idéales de ce type de pile, nous avons pu mettre en évidence les différentes pertes se produisant dans la pile en fonctionnement. Une approche du calcul des différents rendements de la PEMFC a été également donnée.

Les notions de thermodynamique sont ensuite introduites afin de donner un outil pour le calcul du rendement du système.

Chapitre III

PHENOMENES DE CONDUCTION THERMIQUE ET ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES

A- Partie thermique

Généralités sur les transferts de chaleur

III.1- Introduction aux transferts thermiques

La thermodynamique permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre.

La thermique (ou thermocinétique) se propose de décrire quantitativement (dans l'espace et dans le temps) l'évolution des grandeurs caractéristiques du système, en particulier la température, entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final.

III.1.1- Définitions

a- Champ de température

Les transferts d'énergie sont déterminés à partir de l'évolution dans l'espace et dans le temps de la température : $T = f(x, y, z, t)$. La valeur instantanée de la température en tout point de l'espace est un scalaire appelé champ de température. Nous distinguerons deux cas:

- Champ de température indépendant du temps : le régime est dit permanent ou stationnaire.
- Evolution du champ de température avec le temps : le régime est dit variable ou transitoire.

b- Conductivité thermique des matériaux

On appelle conduction thermique, le transfert moléculaire de la chaleur dans un milieu continu. Ce processus apparait dans un milieu à distribution irrégulière de la température. La chaleur est alors transmise par contact immédiat des particules de température différentes, ce qui définit l'échange d'énergie entre les molécules, les atomes et les électrons libres.

Du point de vue physique, la conductivité est une caractéristique thermophysique du matériau. Pour des matériaux différents et à mêmes gradients thermiques, surface F et le temps t , la quantité de chaleur qui passe par le corps est déterminée seulement par λ ; plus la conductivité thermique est grande, plus le pouvoir du matériau de faire passer la chaleur est fort, et inversement. En d'autres termes, la conductivité est le paramètre thermo physique qui détermine le pouvoir des corps de faire passer la chaleur.

Pour le même matériau la marge de variation de la conductivité est assez large, l'allure de cette variation étant définie par plusieurs facteurs, dont la température, le taux d'impuretés, la présence de l'humidité, la pression. Généralement, la dépendance de la conductivité λ de ces facteurs ne se prête pas à une analyse rigoureuse, ce qui fait que la source principale des valeurs de conductivité dignes de foi est encore l'expérience.

En général, la conductivité thermique va de pair avec la conductivité électrique. Par exemple, les métaux, bons conducteurs d'électricité sont aussi de bons conducteurs thermiques. Il y a des exceptions, la plus remarquable est celle du diamant qui a une conductivité thermique élevée, entre 1000 et 2600 W.m⁻¹. K⁻¹, par contre sa conductivité électrique est basse.

D'un point de vue atomique, la conductivité thermique est liée à deux types de comportements :

- le mouvement des porteurs de charges, électrons ou trous.
- l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre.

Dans les métaux, le mouvement des électrons libres est prépondérant alors que dans le cas des non-métaux, la vibration des ions est la plus importante.

La conductivité thermique est donc liée d'une part à la conductivité électrique (mouvement des porteurs de charge) et d'autre part à la structure même du matériau (vibrations des atomes). En effet dans un solide, les vibrations des atomes ne sont pas aléatoires et indépendantes les unes des autres, mais correspondent à des modes propres de vibration, aussi appelés « phonons » (on peut faire par exemple l'analogie avec un pendule ou une corde de guitare, dont la fréquence de vibration est fixée. Ces modes propres de vibration correspondent à des ondes qui peuvent se propager dans le matériau, si sa structure est périodique (organisée). Cette contribution sera donc plus importante dans un cristal, ordonné, que dans un verre, désordonné (d'où par exemple la différence de conductivité thermique entre le diamant ci-dessus et le verre).

Mathématiquement, la conductivité thermique λ peut donc s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p \quad (3. 1)$$

où

λ_e est la contribution des porteurs de charge (électrons ou trous)

λ_p est la contribution des vibrations des atomes (phonons)

La contribution des porteurs de charge est liée à la conductivité électrique σ du matériau par la relation de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = LT\sigma \quad (3. 2)$$

où L est appelé « Facteur de Lorentz ». Ce nombre L dépend des processus de diffusion des porteurs de charge (ce qui correspond plus ou moins à la façon dont ils sont gênés par des obstacles lors de leurs déplacements, voir aussi diffusion des ondes) ainsi que de la position du niveau de Fermi. Dans les métaux, on le considérera égal au nombre de Lorentz L_0 , avec :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2} \quad (3.3)$$

k est la constante de Boltzmann et e est la charge de l'électron

En réalité, L varie selon la température et le métal considéré :

c- Évolution avec la température

La conductivité thermique évolue avec la température.

Pour les solides, elle répond à la loi suivante :

$$\lambda = \lambda_0 (1 + a\theta) \quad (3.4)$$

Où λ_0 est la conductivité thermique du matériau à 0° K tandis que a est un coefficient caractéristique de chaque matériau et θ la température en Kelvin

a est positif pour les isolants thermiques et négatif pour les conducteurs thermiques.

Cette équation n'est pas valable pour les hautes températures.

Pour les matériaux de construction, il est courant d'utiliser la relation suivante :

$$\lambda = \lambda_0 e^{0.08H} \quad (3.5)$$

où λ_0 est la conductivité thermique du matériau sec, H est l'humidité relative en pourcentage tandis que e représente la fonction exponentielle

État stationnaire

Le principe de la détermination de la conductivité thermique d'un matériau repose sur le lien entre le flux de chaleur qui traverse ce matériau et le gradient de température qu'il génère. Il est illustré sur la figure suivante :

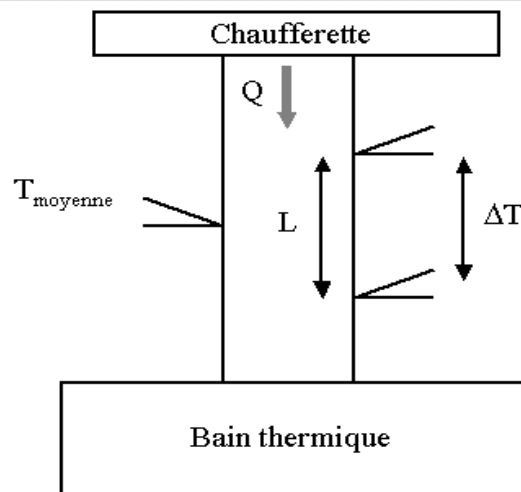


Fig. 3.1 : Principe de la détermination de la conductivité thermique d'un matériau

L'une des extrémités de l'échantillon de section A est fixée à un doigt froid (bain thermique) dont le rôle est d'évacuer le flux thermique traversant l'échantillon, et l'extrémité opposée à une chaufferette dissipant dans l'échantillon une puissance électrique Q obtenue par effet Joule, de manière à produire un gradient thermique suivant la longueur de l'échantillon. Des thermocouples séparés par une distance L mesurent la différence de température ΔT le long de l'échantillon. Un troisième thermocouple, calibré, est également fixé à l'échantillon pour déterminer sa température moyenne (la température de mesure). La conductivité thermique est alors donnée par :

$$\lambda = \frac{Q.L}{A.\Delta T} \quad (3.6)$$

Si ΔT n'est pas trop important (de l'ordre de 1°C), la conductivité thermique mesurée est celle correspondant à la température moyenne mesurée par le troisième thermocouple. Le principe de la mesure repose alors sur l'hypothèse que la totalité du flux de chaleur passe par l'échantillon. La précision de la mesure dépend donc de la capacité à éliminer les pertes thermiques, que ce soit par conduction thermique par les fils, convection par le gaz résiduel, radiation par les surfaces de l'échantillon ou pertes dans la chaufferette : la mesure s'effectue donc dans des conditions adiabatiques. Pour assurer la meilleure précision possible, l'échantillon dont on souhaite mesurer la conductivité thermique est donc placé dans une chambre de mesure sous vide (pour minimiser la convection). Cette chambre est elle-même enveloppée dans plusieurs boucliers thermiques dont la température est régulée (afin de minimiser les effets radiatifs). Enfin, les fils des thermocouples sont choisis de manière à conduire le moins possible la chaleur.

Etant donné qu'il est d'autant plus difficile de minimiser les pertes thermiques que la température augmente, cette technique ne permet la mesure de la conductivité thermique qu'à des températures inférieures à la température ambiante (de 2 kelvins à 200 kelvins sans difficultés, et jusqu'à 300 kelvins (27°C) pour les meilleurs appareils de mesure).

III.1.2- Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur est l'un des modes les plus connus d'échange d'énergie. Il intervient naturellement entre deux systèmes dès qu'existe entre eux une différence de température et cela quel que soit le milieu, même vide, qui les sépare. De ce fait, les transferts thermiques ont, aussi bien dans le domaine des sciences pures que dans celui des applications technologiques, un rôle souvent essentiel [62,63]. Ce rôle devient même déterminant lorsqu'il est à l'origine des techniques utilisées (échangeur, moteurs thermiques, calorifugeage, utilisation de l'énergie solaire,...). La théorie de ces échanges thermiques a pour objectif l'étude de la propagation de la chaleur qui se présente sous différents modes

III.1.2.1- Les différents modes de transfert de chaleur

Il est habituel, dans cette étude des transferts thermiques, de distinguer trois grandes parties se rattachant chacune à un mode de transfert de la chaleur particulier : conduction, rayonnement et convection, chacun de ces modes étant lui-même lié à un processus physique bien déterminé. En effet, comme l'énergie thermique d'un milieu matériel correspond à l'énergie cinétique de ses constituants fondamentaux ayant une certaine liberté de mouvement (molécules, atomes, électrons libres, ...), ceux-ci pourront échanger tout ou partie de leur énergie thermique, c'est-à-dire gagner ou perdre de l'énergie cinétique :

- soit par interaction directe avec les particules voisines (choc de molécules par exemple), ce qui correspond à la conduction.

- soit par absorption ou émission de radiations électromagnétiques, ce qui correspond au rayonnement.

Enfin dans le cas d'un gaz ou d'un liquide, on considère également, mais cette fois à l'échelle macroscopique, comme un mode de transfert de chaleur appelé convection, les échanges résultant du mélange des diverses parties d'un fluide à des températures différentes.

a- Conduction

La chaleur se transmet au travers d'un corps sans déplacement de la matière qui le constitue. Le transfert de chaleur s'effectue de proche en proches des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides. C'est le mode de transmission de la chaleur dans les solides et dans les fluides au repos.

Ce mode d'échange tend à une distribution homogène, au sein du milieu, de l'énergie cinétique moyenne des diverses particules par diffusion des zones où la valeur moyenne de cette énergie, c'est-à-dire la température est élevée, vers les zones où elle est plus faible.

La loi correspondant à ce processus particulier de diffusion de la chaleur est telle que la densité $\vec{k}$ du "courant" de chaleur en un point, appelée encore densité du flux de chaleur ,

est une fonction linéaire du gradient température en ce point $\vec{k} = \overline{\overline{\lambda}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}$. L'opérateur $\overline{\overline{\lambda}}$ qui définit la conductivité thermique du milieu au point considéré, est un tenseur symétrique du second ordre. Pour un milieu isotrope, la conductivité thermique se caractérise simplement par un scalaire unique λ .

La relation ci-dessus, dite *loi de FOURIER*, se démontre à partir des lois de la mécanique statistique appliquées aux atomes, molécules ou électrons libres du milieu considéré.

La conduction est le seul mode de transfert thermique intervenant au sein des milieux solides opaques.

b- La convection

La convection est un mode de transfert de chaleur qui se produit uniquement au sein des milieux fluides. Elle apparaît lorsqu'un fluide, liquide ou gaz, est en mouvement et présente des inhomogénéités spatiales de température. La convection intervient en particulier dans les échanges thermiques entre une paroi et un fluide en mouvement. Alors que la convection peut être considérée comme un transfert d'énergie par des mouvements microscopiques, la convection est un transport d'énergie dû à des mouvements macroscopiques.

On distingue la convection forcée, dans laquelle le mouvement du fluide est produit par une action extérieure (pompe, ventilateur,...), de la convection libre (ou naturelle), dans laquelle ce mouvement résulte simplement de la différence de densité entre les parties chaudes et froides du fluide.

La représentation exacte des processus de transfert par convection pose des problèmes de mécanique des fluides extrêmement difficiles qu'il n'est pas, dans la plupart des cas, possible de résoudre directement. Cependant, comme le plus souvent on ne s'intéresse qu'à la quantité de chaleur échangée entre le fluide et la paroi solide qui le limite, on introduit, par analogie avec les transferts thermiques par conduction, un coefficient d'échange superficiel h tel que la densité du flux de chaleur k , à travers un élément de surface de la paroi, soit proportionnelle à la différence entre la température T_p de cet élément de surface et une température, moyenne du fluide T_f : $k = h(T_p - T_f)$.

c- Rayonnement

Que ce soit de façon spontanée ou d'interactions mutuelles, les atomes, molécules et électrons libres des corps peuvent perdre une partie de leur énergie cinétique par émission d'un rayonnement électromagnétique. Réciproquement, lorsqu'un tel rayonnement est reçu à la surface d'un corps, une partie est absorbée par le corps et se trouve dans l'énergie cinétique de ses composants, c'est-à-dire sous forme de chaleur.

La relation de base est celle de STEFAN-BOLTZMANN, selon laquelle la puissance M^0 du rayonnement thermique émis par unité de surface d'un corps noir est directement proportionnelle à la puissance quatrième de la température absolue T_f ($M^0 = \phi \cdot T^4$).

Cette expression se déduit par intégration sur l'ensemble des longueurs d'onde de la relation fondamentale obtenue par PLANCK dans sa théorie des quanta.

Le rayonnement thermique, comme toutes les radiations électromagnétiques, n'exigeant pas de support matériel pour se propager, représente de ce fait la seule possibilité d'échange thermique entre des corps distants, placés dans le vide.

Le transfert de chaleur s'opère ainsi (des corps rayonnants les plus chauds vers ceux à plus basses températures) sans apport matériel.

III.1.2.2- Les échanges d'états

La chaleur est transférée de manière isotherme sous forme de chaleur latente et provoque le changement d'état physique du corps (vaporisation, condensation, fusion...). Ce mode de transfert de chaleur est un des plus intenses et trouve sa place dans de nombreuses applications industrielles.

Dans la plupart des cas concrets, la transmission de chaleur s'effectue par combinaison des différents modes de transfert. Toutefois, dans de nombreuses circonstances, l'un des modes est prépondérant ce qui permet de négliger les autres, ou alors ils ont une importance comparables mais peuvent être découplés, sinon il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de traitements numériques.

III.1.3- Thermodynamique et transfert thermique

A la base de l'étude des transferts thermiques se trouve les concepts de quantité de chaleur et de différence de température. Ceux-ci sont définis par la thermodynamique dans ses principes même :

- Equivalence de la chaleur et du travail comme formes particulières de l'énergie (premier principe),
- Mesure du déséquilibre thermique relatif de deux systèmes par leur différence de température, ou d'une valeur de cette différence caractérisant le sens et l'intensité de l'énergie calorifique transférée (seconde principe)

La thermodynamique toutefois ne s'attache, du moins dans sa forme classique, qu'à des états d'équilibre, négligeant les mécanismes d'échange qui y conduisent. L'étude de ceux-ci s'est donc développée parallèlement et, en raison même de son importance, avec suffisamment d'ampleur pour constituer une discipline indépendante, les transferts thermiques.

III.1.4- Echanges de chaleur lors de changements de phase. Combinaisons des différents modes de transfert

Nous avons considéré ci-dessus, séparément les trois modes de base des échanges thermiques. Dans la réalité les différents modes sont, le plus souvent, intimement liés :

conduction et rayonnèrent dans le cas de solides non opaques (verres, matières plastiques,...) ou encore conduction, convection et rayonnement dans les fluides.

Par ailleurs, tout échange de chaleur se traduisant par une variation de la température des corps concernés, il arrive souvent que se produise un changement de phase (vaporisation, condensation, fusion, congélation,...) constituant une source (ou puits) de chaleur supplémentaire.

Ainsi dans le cas banal, très souvent cité, où l'on chauffe de l'eau dans un récipient sur une flamme, le transfert de la partie d'énergie libérée par la combustion à l'eau contenue dans le récipient fait intervenir :

- la convection ainsi que le rayonnement dans le transfert entre les gaz chauds de la flamme et la paroi externe du récipient,
- la conduction à travers la paroi et les couches fluides très proches de celle-ci,
- la convection et aussi un peu la conduction au sein de la masse d'eau,
- enfin dès que l'échauffement devient suffisant, l'ébullition et ensuite la vaporisation interviennent et constituent des éléments essentiels de l'échange thermique.

Comme dans l'exemple ci-dessus, la plupart des problèmes techniques qui se posent font intervenir une combinaison des différents modes de transfert.

Toutefois, et fort heureusement, soit l'un des modes est prépondérant, et l'on néglige alors les autres, soit les différents modes ont une importance comparable, mais ils peuvent être découplés et traités séparément.

Dans le cas où de telles approches ne sont pas possibles, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de traitement numériques. Néanmoins, quel que soit le problème considéré, il sera toujours nécessaire de savoir apprécier les situations relevant de ces différentes approches. Le mode de transfert choisi dans le cadre de notre travail est la conduction.

III.1.4.1- Transfert de chaleur par conduction

Nous introduisons d'abord les questions essentielles relatives à la conduction thermique, à propos du problème classique d'une ailette de refroidissement. L'intérêt de celle-ci est d'augmenter le transfert de chaleur entre un corps chaud à refroidir et un milieu extérieur, généralement fluide, de température plus faible.

Le problème fondamental de la conduction est de trouver la température en tout point de l'ailette et la puissance thermique échangée à travers sa surface. Pour cela il est nécessaire de connaître non seulement le mécanisme du phénomène mais aussi les conditions physiques extérieures qui le conditionnent.

En effet, en tout point de l'ailette s'applique une équation qui traduit le mécanisme local du transfert conductif : c'est l'équation de la chaleur. Elle lie entre elles les différentes grandeurs: température T , temps t et variables d'espace x , y , z . Sous sa forme unidimensionnelle, elle s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.7)$$

expression dans laquelle a est la diffusivité thermique du matériau.

Cette équation est indissociable des conditions existantes aux limites de l'ailette. Ici la grande difficulté est de substituer à ces conditions physiques des conditions mathématiques

aussi proches que possible de la réalité. Selon les cas on peut considérer que la surface de l'ailette est à une température constante égale à celle du fluide environnant ou bien qu'elle échange une quantité de chaleur fonction de la température de ce fluide. Ce sont les conditions dites aux limites ou de surface. Enfin la répartition des températures dans l'ailette à l'instant initial intervient également sur l'évolution ultérieure de la température dans ce corps.

III.1.5- Concepts fondamentaux et équations générales de la conduction

On étudie dans cette partie les éléments de base de l'équation de transfert de chaleur par conduction : champs thermiques, loi de FOURIER, équation de la conduction.

III.1.5.1- Champ thermique, loi de FOURIER

III.1.5.1.1- Généralités et définitions

III.1.5.1.1.1- Champ de température

On peut définir en chaque point M d'un corps solide, liquide ou gazeux, une température, fonction scalaire des coordonnées du point et du temps : $T(M)$. Lorsque la température dépend du temps, on dit que le régime thermique est variable. Dans le cas contraire, on dit qu'il est permanent.

III.1.5.1.1.2- Surfaces isothermes

Le lieu des points ayant à chaque instant la même température est appelé surface isotherme. En régime variable, les surfaces isothermes sont mobiles et déformables ; en régime permanent, elles sont invariantes.

III.1.5.1.1.3- Quantité de chaleur, flux et densité de flux thermiques

Considérons un plancher chauffé de manière uniforme sur toute sa surface S . Soit dQ la quantité de chaleur échangée entre ce plancher chauffant et l'air ambiant pendant le temps dt .

On appelle :

- flux thermique : la puissance échangée par la surface S du plancher

$$\phi = \frac{dQ}{dt} \quad (3.8)$$

- densité du flux thermique : la puissance échangée par une surface unité de ce plancher

$$k = \frac{dQ}{S \cdot dt} = \frac{\phi}{S} \quad (3.9)$$

Plus généralement, en considérant un élément de surface dS orienté par sa normale unitaire $\vec{n}$ (fig.3.2), le flux élémentaire $d\phi$ qui traverse dS pendant l'unité de temps peut être considéré comme le flux d'un vecteur densité à travers dS :

$$d\phi = \vec{k} \cdot \vec{n} dS = |\vec{k}| \cos \alpha dS \quad (3.10)$$

(α étant l'angle du vecteur $\vec{k}$ avec la normale $\vec{n}$ (figure ci-dessous))

Le vecteur ϕ représente la densité locale du flux thermique au point M

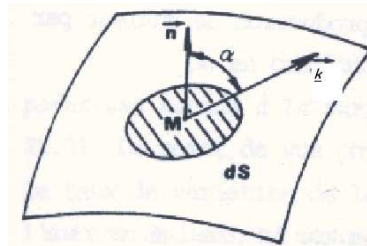


Fig.3. 2- Densité locale du flux thermique : $\vec{k}$

Le vecteur $\vec{k}$ représente la densité locale du flux thermique au point M. Il caractérise, en chaque point du milieu, la direction, le sens et l'intensité du flux de chaleur.

L'ensemble des vecteurs $\vec{k}$ constitue un champ de vecteurs analogue à ceux rencontrés dans d'autres domaines de la physique (champs électriques, champs de forces, de vitesses...).

Dans les relations précédentes :

Q représente une énergie et s'exprime, dans le système d'unités SI, en Joule,

ϕ représente une énergie par unité de temps, c'est-à-dire une puissance, et s'exprime en Watt,

$|\vec{k}|$ densité de flux thermique, représente une puissance par unité de surface et s'exprime en Watt/m^2

III.1.5.1.1.4- Lignes et tube de courant

Connaissant les vecteurs densité du flux $\vec{k}$, on peut tracer, à chaque instant t , les courbes tangentes à ces vecteurs. Ce sont les lignes de force du champ de vecteurs, à cet instant, appelées lignes de courant ; l'ensemble des lignes de courant s'appuyant sur un contour fermé constitue un tube de courant.

III.1.5.1.1.5- Source interne

Une source interne est définie par la puissance thermique p qu'elle produit par unité de volume du milieu ; dans le cas général, p est fonction de la position du point, de la température et du temps : $p(M, T, t)$. Les cas particuliers les plus fréquents sont :

$p = A_0 \exp(-\alpha T)$, où A_0 et α désignent des constantes ; c'est le cas des réactions chimiques.

$p = A(M, t) + B(M, t) T$, où p est une fonction linéaire de temps.

Ce dernier cas correspond à une production de chaleur par effet Joule.

III.1.5.1.2- Loi de FOURIER

III.1.5.1.2.1- Enoncé

Il existe une relation linéaire entre la densité de flux thermique et le gradient de température : en tout point d'un milieu isotrope, la densité de flux thermique instantanée est proportionnelle à la conductivité thermique λ du milieu et au gradient de température :

$$\vec{k} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad} T} \quad (3.11)$$

Pour un milieu isotrope, la conductivité thermique λ est une grandeur scalaire positive, caractéristique du milieu, fonction en général de M et de T . Pour un milieu isotrope et homogène, λ ne dépend que de T . Dans de nombreux cas pratiques, lorsque les écarts de température ne sont pas trop élevés, on peut considérer, avec une précision suffisante λ comme une constante pour un milieu donné.

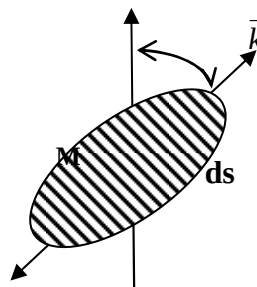


Fig. 3. 3- Loi de FOURIER

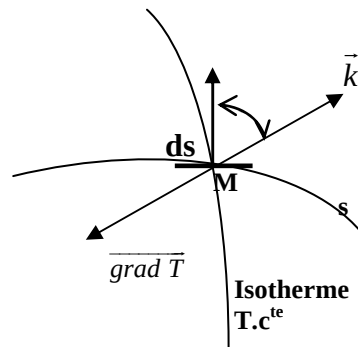


Fig. 3. 4- Orthogonalité du gradient et de l'isotherme

Par convention, $\vec{k}$ est compté positivement dans le sens d'écoulement de la chaleur, c'est-à-dire vers les températures décroissantes ; $\overrightarrow{\text{grad } T}$ est un vecteur porté par le même axe, mais de sens contraire à $\vec{k}$, d'où le signe moins de la loi de FOURIER (fig. 3.3) et (fig.3.4).

III.1.5.1.2.2- Orthogonalité du gradient de température et de l'isotherme

En un point M quelconque du milieu, on a, à tout instant :

$$dT = \overrightarrow{\text{grad } T} \cdot \overrightarrow{dM}$$

Si l'on considère un déplacement élémentaire dM sur l'isotherme passant par M on a :

$$\overrightarrow{\text{grad } T} \cdot \overrightarrow{dM} = 0$$

On en conclut que le gradient de température en chaque point est normal à la surface isotherme passant par ce point (fig.3.4). Du point de vue physique, le gradient de température représente le taux de variation de la température suivant la direction normale à l'isotherme, ou dérivée normale à l'isotherme :

$$\left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_{\text{Surface isotherme}}$$

Il s'en suit que les lignes de courants sont normales en chaque point aux isothermes correspondantes. Pratiquement, cette propriété, associée à la géométrie du corps et aux données physiques du problème étudié, permet de tracer les réseaux d'isothermes et de lignes de courant. Les parois d'un tube de courant étant normales aux isothermes, aucun flux ne les traverse : ces parois sont donc adiabatiques. Ainsi, en régime permanent, le flux thermique est conservatif dans un tube de courant.

III.1.5.1.2.3- Résistance thermique

Considérant l'intersection d'un tube de courant par deux surfaces isothermes de température T_1 et T_2 (fig.3.5), on définit la résistance thermique par la relation :

$$T_1 - T_2 = R \phi \quad (3.12)$$

On reconnait dans cette équation la forme générale de la loi d'OHM : $E_1 - E_2 = R I$, dans laquelle les potentiels E sont remplacés par les températures et l'intensité I par le flux ϕ .

Le concept des résistances thermiques est très fréquemment utilisé dans l'étude des phénomènes conductifs, en régime permanent. Mais il peut être également appliqué au rayonnement et à la convection

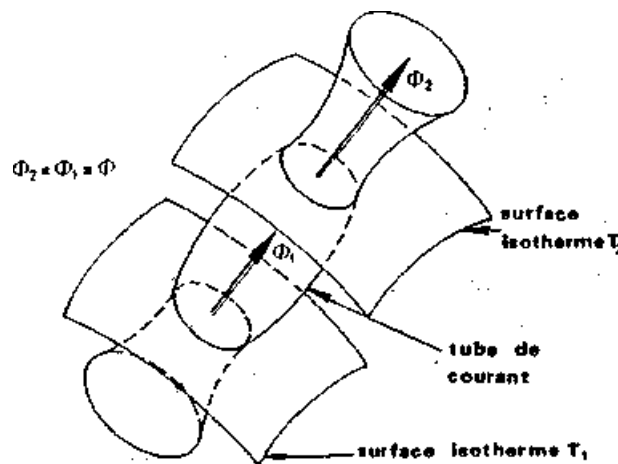


Fig. 3. 5- Résistance thermique $R = \frac{T_1 - T_2}{\phi}$

III.1.5.2- Equations générales de la conduction

Considérons un milieu solide de volume V . L'état mécanique et physico-chimique de ce milieu est supposé invariable. Soient γ sa chaleur volumique, $\gamma = \rho c$, λ sa conductivité, et p la puissance générée par unité de volume, due aux sources internes.

Les caractéristiques thermiques γ et λ peuvent être fonction du point considéré et de la température en ce point. De plus, p peut être une fonction de temps.

III.1.5.2.1- Bilan énergétique

On applique le principe de la thermodynamique à un volume fini v , de surface s , contenu dans V (fig.3.6). Avec les conventions habituelles, on compte positivement les énergies reçues par ce système.

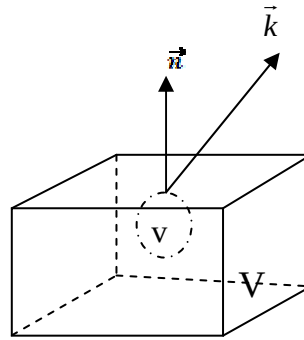


fig.3. 6 : Solide de volume V

La quantité de chaleur échangée avec l'extérieur par unité de temps comprend la puissance échangée sur la surface limite s et la puissance fournie par les sources. La puissance traversant s en chacun de ses points, dans le sens de la normale extérieure $\vec{n}$, est donnée par la relation (3. 10).

$$\vec{k} \cdot \vec{n} dS$$

$\vec{n}$ étant la normale extérieure à la surface s , la puissance algébrique reçue par v , traverse s dans le sens opposé à $\vec{n}$, d'où l'expression de la puissance échangée sur la surface s :

$$\int_s - \vec{k} \cdot \vec{n} dS$$

La puissance générée par les sources internes est donnée par l'intégrale :

$$\int_v p dv$$

Le solide considéré étant indéformable, seule la variation locale de température intervient dans l'expression de la variation instantanée d'énergie, soit :

$$\int_v \gamma \frac{\partial T}{\partial t} dv$$

L'équation traduisant le premier principe s'écrit alors :

$$\int_s - (\vec{k} \cdot \vec{n}) dS + \int_v p dv = \int_v \gamma \frac{\partial T}{\partial t} dv \quad (3.13)$$

La formule d'OSTROGRADSKY permet de transformer l'intégrale de surface en intégrale de volume :

$$\int_s (\vec{k} \cdot \vec{n}) dS = \int_v \text{div } \vec{k} dv$$

On obtient alors :

$$\int_v [- \text{div } \vec{k} + p - \gamma \frac{\partial T}{\partial t}] dv = 0$$

v étant un volume arbitraire de V ; on a donc en chaque point de V :

$$\text{div } \vec{k} + \gamma \frac{\partial T}{\partial t} - p = 0 \quad (3.14)$$

III.1.5.2.2- Equation de la chaleur pour un milieu homogène et isotrope

Pour un milieu homogène et isotrope, les caractéristiques thermiques λ et $\gamma = \rho c$ ne dépendent que de la température. Compte tenu de l'hypothèse de FOURIER (3.11), l'équation de la chaleur (3.14) s'écrit :

$$- \text{div}(\lambda(T) \overrightarrow{\text{grad} T}) + \gamma(T) \frac{\partial T}{\partial t} - p(M, t) = 0 \quad (3.15)$$

Ou encore, en introduisant la diffusivité thermique $a = \lambda / \rho c$ et le Laplacien Δ :

$$\Delta T - \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT} (\overline{\text{grad}T})^2 + \frac{p}{\lambda} = 0$$

Afin de linéariser cette équation, on doit supposer à la fois :

- que λ et a (ou λ et γ) sont indépendants de T ,
- et que p est indépendant ou fonction linéaire de t , de la forme

$$p(M, T, t) = A(M, t) + B(M, t) T$$

III.1.5.2.2.1-Formes de l'équation de la chaleur

Pour un milieu de caractéristiques λ et a constantes et pour lequel p est indépendant de la température, on obtient l'équation linéaire classique de la chaleur :

$$\Delta T - \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{p(M, t)}{\lambda} = 0 \quad (3. 16)$$

Nous nous limitons, dans ce qui suit, à ce type d'équation seulement. On en déduit aisément les cas particuliers suivants que l'on rencontre très fréquent :

- milieu avec sources internes, en régime permanent :

$$\Delta T + \frac{p}{\lambda} = 0, \text{ (équation de POISSON)} \quad (3. 17)$$

- milieu sans sources internes, en régime permanent :

$$\Delta T = 0, \text{ (équation de LAPLACE)} \quad (3. 18)$$

- milieu sans sources internes, en régime variable :

$$\Delta T = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \text{ (équation de FOURIER)} \quad (3. 19)$$

III.1.5.2.2- Expression analytique de l'équation de la chaleur

En introduisant les expressions du laplacien Δ en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques, on obtient respectivement :

- en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{p(x, y, z, t)}{\lambda} = 0 \quad (3. 20)$$

- en coordonnées cylindrique, (symétrie de révolution) :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{p(r, x, t)}{\lambda} = 0 \quad (3. 21)$$

- pour une sphère dont la température ne dépend que de r et t (et avec symétrie de révolution)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{p(r, t)}{\lambda} = 0 \quad (3. 22)$$

B- Partie électrique

III.2- Généralités sur les phénomènes de conduction électrique

III.2.1- Introduction

Au début du dernier siècle, on ne possédait aucune théorie fiable sur l'état métallique et par conséquent on ne pouvait postuler aucune théorie sur les mécanismes qui régissent la conductivité d'un métal. Les données les plus significatives, qu'elles soient artisanales ou expérimentales, accumulées vers 1900 peuvent se résumer comme suit :

- Les métaux sont de bons conducteurs électriques,
- La conductivité électrique σ varie avec la température T , elle diminue lorsque celle-ci augmente. Dans bon nombre de cas, la résistivité varie linéairement avec T (température absolue).
- La conductivité électrique varie beaucoup d'un métal à un autre. Mais l'on a remarqué vers 1850 que les bons (respectivement mauvais) conducteurs électriques sont respectivement les bons (respectivement mauvais) conducteurs thermiques.

C'est la découverte de l'électron (J. J. Thomson, 1887) qui va permettre de jeter les bases d'une première théorie des métaux. Drude perçoit en effet immédiatement le rôle que jouent les électrons dans les métaux et propose une description phénoménologique de la conduction. Bien que basée sur un postulat qui, plus tard, se révélera faux, la théorie de Drude utilisant le concept de l'électron libre et du temps de relaxation ; permet d'établir une équation donnant la conductivité électrique d'un métal. Néanmoins le modèle de Drude reste impuissant quand il s'agit d'élucider d'autres propriétés physiques (propriétés magnétiques, chaleur spécifique,...). Ce sont les concepts de la mécanique quantique qui vont

corriger les défaillances de la théorie de Drude et permettre de mieux cerner le problème et relancer la recherche dans ce domaine.

Bien avant l'apparition de la mécanique quantique, Drude et Lorentz ont interprété la conductivité électrique d'un métal, à l'aide d'un modèle d'électrons libres. Mais leur théorie a échoué sur le problème de la chaleur spécifique. Néanmoins, l'idée de l'électron libre était lancée et, reprise dans le contexte de la mécanique quantique, elle constitue le point de départ de la physique de l'état solide.

III.2.2- Modèle de Drude

La théorie de Drude [64] prend pour point de départ la théorie cinétique des gaz, où les électrons de conduction sont les seuls porteurs de charges qui contribuent au phénomène de conduction, et les ions positifs qui sont beaucoup plus lourds peuvent être considérés comme immobiles.

Les surfaces du métal constituent des parois rigides d'une boîte vide dans laquelle les électrons possèdent un mouvement rectiligne uniforme, perturbé seulement lorsque les électrons viennent rebondir sur ces surfaces. Toutes les directions de mouvement sont équiprobables et ce mouvement électronique ne crée aucun courant.

En présence d'un champ électrique $\vec{E}$ chaque électron est soumis à une force électrique $\vec{F} = -e\vec{E}$, cette force entraîne tous les électrons dans le sens opposé à $\vec{E}$.

L'équiprobabilité précédente est rompue et un courant $\vec{J}$ apparaît.

La densité de courant J est reliée au mouvement des électrons par :

$$\vec{J} = -ne\vec{V} \quad (3. 23)$$

Où : $\vec{V}$ la vitesse moyenne des électrons.

Pour estimer la conductivité électrique σ_0 considérons un électron au temps t_0 et notons t le temps écoulé depuis sa dernière collision. Sa vitesse est donnée par :

$$\vec{V}(t) = \vec{V}_0 - \frac{e\vec{E}t}{m} \quad (3. 24)$$

Où $\vec{V}_0$ est la vitesse de l'électron juste après la collision, on en déduit :

$$\vec{V} = \vec{V}_0 - \frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (3. 25)$$

avec τ un temps entre deux collisions successives d'un même électron. et de fait que V_0 est aléatoire donc sa moyenne pour tous les électrons est nul.

La densité de courant J s'écrit :

$$J = ne^2 \tau_0 E / m \quad (3. 26)$$

Par identification avec la loi ($J = \sigma_0 E$), la conductivité électrique σ_0 est donnée alors par la relation suivante :

$$\sigma_0 = ne^2 \tau_0 / m \quad (3. 27)$$

L'inverse de la conductivité électrique ($\rho_0 = 1/\sigma_0$) est la résistivité électrique.

III.2.3- Conduction des polymères

Dans la vie de tous les jours, on a l'habitude de rencontrer des polymères, que l'on considère comme des plastiques isolants. Pourtant, vers la fin des années 1970, trois grands scientifiques (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, Prix Nobel de Chimie en 2000) ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal : les films de polyacétylène devenaient 109 fois plus conducteurs après une exposition a des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome qu'ils ne l'étaient à l'origine. Cette découverte a attiré l'attention de nombreux autres scientifiques sur le polyacétylène, puis progressivement sur la polyaniline, le polypyrrole et les polythiophènes, qui présentent l'avantage d'être chimiquement plus stables que le polyacétylène au contact de l'air. Ils constituent aujourd'hui les polymères conducteurs les plus étudiés.

La clé de la conductivité de ces polymères réside dans la présence de liaisons doubles conjuguées (c'est-à-dire qu'il y a une succession de liaisons simples et doubles) le long du squelette du polymère. Chaque liaison contient ainsi une liaison σ , et chaque double liaison contient également une liaison π , plus faible. Toutefois, cette structure conjuguée n'est pas suffisante pour rendre un polymère conducteur : il est aussi nécessaire d'introduire des porteurs de charge sous la forme d'électrons ou de trous au sein du matériau. C'est ce que permet de faire le dopage, qui consiste en une réaction d'oxydation ou de réduction chimique.

III.2.4- Généralités sur la conductivité électrique

La plupart des matériaux suivent la loi d'Ohm $U = RI$ pour des tensions relativement faibles. A des tensions élevées, les semi-conducteurs et les chaînes unidimensionnelles de polymères ont un comportement qui dévie par rapport à la loi d'Ohm. Dans les matériaux Ohmiques, la résistance est proportionnelle à la longueur de l'échantillon considéré, et inversement proportionnelle a sa section utile A. On a donc $R = \rho.l/A$ où ρ est la résistivité.

La résistivité d'un matériau, généralement symbolisée par la lettre grecque (ρ), représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle est exprimée en ohmmètre ($\Omega \cdot m$).

L'inverse de la résistivité est la conductivité, σ , qui se mesure en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. La conductivité dépend de la densité de porteurs de charge et de leur mobilité dans le matériau considéré. Dans les métaux, les porteurs de charge à considérer sont les électrons. Dans les semi-conducteurs, il faut également considérer les trous, porteurs de charge positive. La conductivité varie également en fonction de la température : pour des métaux, elle diminue lorsqu'on augmente la température, tandis que le comportement inverse est observé pour des semi-conducteurs ou des isolants.

On considère généralement qu'un matériau est conducteur lorsque $\sigma > 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, isolant lorsque $\sigma < 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et semi-conducteur lorsque sa conductivité est comprise entre ces deux valeurs. Ces valeurs peuvent différer selon les ouvrages consultés. Les polymères dits "conducteurs" sont généralement des semi-conducteurs.

On peut également noter que beaucoup de matériaux, qu'il s'agisse de cristaux ou de polymères étirés, sont anisotropes. Leur conductivité est donc différente selon la direction dans laquelle elle est mesurée. Par exemple pour du polyacétylène étiré, la conductivité est 100 fois plus grande dans la direction de l'étirement que dans la direction perpendiculaire.

III.2.4.1- Méthodes envisagées pour mesurer la conductivité électrique.

Généralement, lorsqu'on veut déterminer la conductivité d'un échantillon, il suffit de connecter un ohm-mètre à l'échantillon via deux pinces-crocodile [65-67] pour mesurer la résistance et en déduire la conductivité (fig.3.7). Cependant, lorsqu'on considère un échantillon de faible résistance, une telle méthode conduirait à mesurer essentiellement la résistance du dispositif de mesure et non de l'échantillon. Il faut également éviter d'avoir à considérer des résistances de contact.

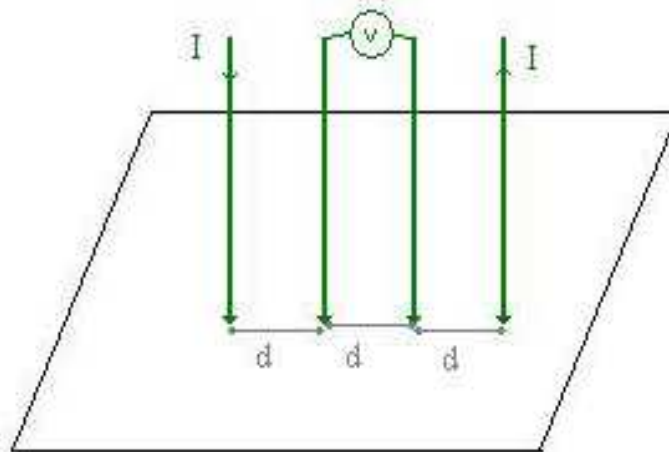


Fig. 3.7- Description schématique de la méthode des 4 points

La première méthode envisagée était la méthode de Vander Pauw, également appelée méthode des quatre points, ou des quatre pointes qui est très utilisée dans l'industrie. Dans ce cas, les contacts utilisés doivent pouvoir être considérés comme des points. On les dispose généralement en ligne droite de sorte qu'ils soient équidistants. Les contacts sont pressés contre la surface de l'échantillon. Cette méthode est relativement simple à traiter aussi bien lorsqu'on a affaire à un échantillon épais (avec une distance d entre les contacts

inferieure à l'épaisseur de l'échantillon e : $e \gg d$) (fig. 3.8.a) que lorsqu'on a affaire à un échantillon très fin ($e \ll d$) (fig. 3.8.b), ce qui est notre cas.

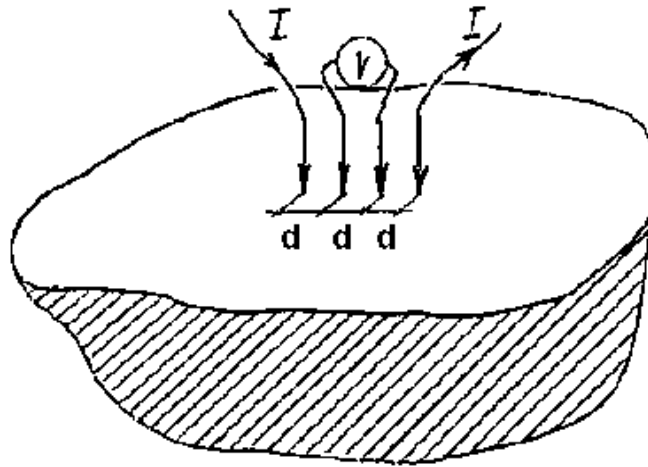


Fig. 3. 8. (a) : Cas de la couche épaisse (échantillon semi infini) : $e \gg d$

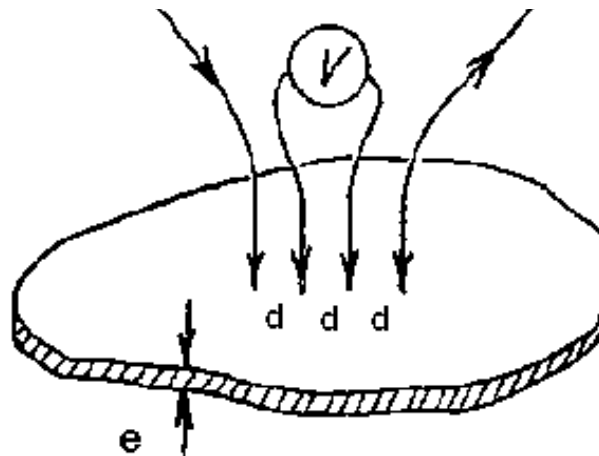


Fig. 3. 8. (b) : Cas de la couche mince : $e \ll d$

Il s'agit alors de faire passer un courant I par les contacts extérieurs et de mesurer la différence de potentiel V par un voltmètre placé entre les deux contacts centraux. Dans le cas d'un échantillon très fin, pour lequel $d \gg e$, l'expression générale de la résistivité électrique s'écrit comme suit :

$$\rho = G \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (3.28)$$

Avec :

- ΔV est la différence de potentiel
- I est le courant appliqué
- G est le facteur géométrique, il a la dimension d'une longueur

La conductivité électrique σ est l'inverse de la résistivité, et est calculée comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{G \cdot \Delta V} \quad \text{avec} \quad G = \lambda \cdot 2\pi \cdot d \quad (3.29)$$

D'où

$$\sigma = \frac{I}{\lambda \cdot 2\pi \cdot d \cdot \Delta V} \quad (3.30)$$

Le facteur géométrique G dépend de la géométrie de l'échantillon et est du au positionnement des pointes. Dans les cas idéaux et pour des géométries peu complexes, G peut être calculé analytiquement. De nombreux cas ont été rapportés dans la littérature [68]. La plupart de ces facteurs de correction ont été déterminées par la "méthode des images". Cette technique permet de résoudre l'équation de Laplace analytiquement dans des cas simples. Le facteur géométrique exprime la modification du débit du courant, ce qui entraîne un changement dans la distribution du potentiel. Dans la littérature, les échantillons réels sont identifiés par rapport à des cas «idéaux», en utilisant le facteur correctif adimensionnel λ à l'aide de la [69-71]. Il suffit de choisir le facteur géométrique le plus proche du cas étudié afin d'avoir une valeur de λ dit facteur de correction qui varie peu avec le rapport d / e , où e est l'épaisseur de l'échantillon et d est la distance entre 2 points successifs. Dans notre étude, le facteur géométrique d'une couche épaisse utilisé comme référence est: $G = \lambda \cdot 2\pi d$ proposé par Uhler.

Cette conductivité électrique est un paramètre sensible qui doit être connu avec précision

III.2.4.1.1- Méthode de Vander Pauw

La méthode de Vander Pauw est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser. Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons ensuite la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'Ohm, le rapport V/I pour chaque configuration de mesures.

Nous obtenons ainsi $R_{AB,CD}$ et $R_{AC,BD}$.

La résistivité ρ est la solution de l'équation dite équation de Van der Pauw

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot e}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot e}{\rho} \cdot R_{AD,BC}\right) = -1 \quad (3.31)$$

Où e désigne ici l'épaisseur de la couche.

Une méthode de résolution consiste à calculer la résistance équivalente par la formule suivante :

$$R_{eq} = \frac{\pi (R_{AB,CD} + R_{AD,BC}) \cdot f}{2 \ln(2)} \quad (3.32)$$

Où f étant le facteur de forme est obtenu d'après la relation :

$$\cosh \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{AD,BC}}{R_{AB,CD} + R_{AD,BC}} \cdot \frac{\ln 2}{f} \right) = \frac{1}{2} \cdot \exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right) \quad (3.33)$$

Nous calculons ensuite la résistivité avec :

$$\rho = R_{eq} \cdot e \quad e \text{ épaisseur de la couche} \quad (3.34)$$

Une fois que la résistivité est connue, la conductivité électrique σ se calcule de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.35)$$

III.2.4.1.2- La méthode de Valdes

En 1954, Valdes a développé une méthode originale pour mesurer rapidement la résistivité des semi conducteurs. De nos jours, elle est encore couramment utilisée sous la dénomination de « méthode des 4 pointes ». Deux cas sont distingués suivant la forme des surfaces d'équipotentiellles : le cas de la couche mince, où les isopotentiellles se développent en cylindre et le cas de la couche épaisse avec des isopotentiellles en hémisphère [72].

En reprenant la fig. 3.8(a), on peut écrire :

- Couche mince

La différence de potentiel U s'écrit :

$$U = V_2 - V_1 = \frac{\rho I}{2\pi e} \text{Ln} \left(\frac{d_{24}}{d_{12}} \right) - \frac{\rho I}{2\pi e} \text{Ln} \left(\frac{d_{34}}{d_{13}} \right) \quad (3. 36)$$

Soit

$$U = V_2 - V_3 = \frac{\rho I}{2\pi e} \text{Ln} \left(\frac{d_{24} d_{13}}{d_{12} d_{34}} \right) \quad (3. 37)$$

On en déduit la résistivité de l'échantillon.

Si les pointes sont alignées, on a :

$$d_{24} = d_{13} = 2D \quad (3. 38)$$

$$d_{12} = d_{34} = D$$

On déduit :

$$U = \frac{\rho I \cdot \text{Ln} 2}{2\pi e} \quad (3. 39)$$

Pour les raisons de qualité de facteur correctif, cette expression est valable à 99,9% pour $e \leq 0,1D$ dans la pratique.

- Couche épaisse

Le potentiel aux pointes sondes s'écrit :

$$V_2 = -\frac{\rho I}{2\pi} \int_{d_{24}}^{d_{12}} \frac{dr}{r^2} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{d_{12}} - \frac{1}{d_{24}} \right) \quad (3. 40)$$

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{d_{13}} - \frac{1}{d_{34}} \right) \quad (3. 41)$$

On peut donc écrire la tension entre P_2 et P_3

$$U = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{d_{12}} - \frac{1}{d_{24}} - \frac{1}{d_{13}} + \frac{1}{d_{34}} \right) \quad (3. 42)$$

et dans le cas où les pointes sont alignées, on retrouve

$$U = U = \frac{\rho I}{2\pi D} \quad (3.43)$$

III.2.4.2- Facteurs correctifs analytiques

Ici sont présentés les travaux jugés les plus proches de notre problème.

Tous les résultats proviennent de Uhlir :

a- Surface infinie, épaisseur e :

$$T_L = \left(\frac{d}{e} \right) = 1 + \frac{d}{e} \left[M \left(\frac{d}{e} \right) - M \left(\frac{d}{2e} \right) \right] \quad (3.44)$$

b- Pointes parallèlement disposées à la distance x du bord de la surface semi-infinie.

$$T_U^1 = \left(\frac{d}{e}, \frac{x}{e} \right) = T_L \left(\frac{d}{e} \right) + \Delta T_1 \left(\frac{d}{e}, \frac{x}{e} \right)$$

$$\Delta T_1 = \frac{d}{2e} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\delta} + M(\gamma) + M(\delta) - M(\alpha) - M(\beta) \right) \quad (3.45)$$

Où :

$$\alpha = \frac{x + \frac{d}{2}}{e}, \quad \beta = \frac{x + \frac{5d}{2}}{e}, \quad \gamma = \frac{x + d}{e} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{x + 2d}{e} \quad (3.46)$$

c- Pointes perpendiculairement disposées à la distance x du bord de la surface semi-infinies.

$$T_U^2 = \left(\frac{d}{e}, \frac{x}{e} \right) = T_L \left(\frac{d}{e} \right) + \Delta T_2 \left(\frac{d}{e}, \frac{x}{e} \right)$$

$$\Delta T_2 = \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + \frac{1}{4}}} - \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + 1}} + \mu \left[M\left(\mu\sqrt{\eta^2 + 1}\right) - M\left(\mu\sqrt{\eta^2 + \frac{1}{4}}\right) \right] \quad (3.47)$$

M est une fonction adimensionnelle de d / e qui correspond au schéma de deux lignes infinies de charges opposées. A partir du principe de superposition Uhlir a proposé :

$$M\left(\frac{d}{e}\right) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{\sqrt{n^2 + \left(\frac{d}{e}\right)^2}} \right) \quad (3.48)$$

Cependant, les calculs analytiques ont leurs limites, la méthode des 4 points ne peut donc pas être utilisée pour certaines géométries «idéales». L'utilisation du calcul numérique a relancé la possibilité de calculer le facteur de correction dans les cas plus complexes. L'étude systématique des facteurs de correction faite pour différents types de géométrie nous a amenés à des conclusions importantes pour les applications.

III.2.5- Conclusion

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes et équations principales associées aux conductivités thermique et électrique qui sont caractéristiques des matériaux conducteurs, tel que le GDL, un matériau à base de polymère, que nous allons étudier ultérieurement.

Il faut savoir que ces matériaux conducteurs notamment les polymères, constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications, pouvant être très variées. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés thermique et électrique à long terme.

Pour connaître ces propriétés, les différents modes de transfert de chaleur, l'équation de la chaleur, les généralités sur la conduction thermique et les différentes équations de base permettant de déterminer la conduction thermique constituent la première partie de ce chapitre. Chacun de ces modes de transfert de chaleur étant lié lui-même à un processus physique bien déterminé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, deux techniques expérimentales ont été envisagées : la méthode des quatre pointes et la méthode de Valdes. Ces deux méthodes nous permettent de mesurer expérimentalement la conductivité électrique des matériaux de

différentes épaisseurs. L'utilisation de ces deux méthodes pour des géométries complexes nécessite la détermination du facteur de correction.

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE

Partie I : Conductivité Thermique

IV. 1.1. Introduction

Une pile à combustible est un générateur d'électricité et de chaleur. La quantité de chaleur dégagée dépend fortement des conditions de fonctionnement. Au point de fonctionnement nominal, une part équivalente à la puissance électrique produite est dissipée sous forme de chaleur dans la pile. Cette chaleur est évacuée au niveau de la plaque bipolaire par la circulation de l'excès de gaz d'alimentation et, éventuellement, à l'aide d'un circuit de refroidissement inséré dans l'épaisseur de la plaque. Ainsi, la distribution des sources de chaleur et l'empilement des différents éléments constituant le cœur de pile, sont responsables de la non uniformité du champ de température et des contraintes thermomécaniques locales générées lors du serrage de la pile [73].

Parmi les constituants du cœur de pile, nous citerons à titre d'exemple la couche de diffusion (GDL). La conductivité thermique de ce matériau a une grande influence sur les distributions de température. Elle est encore mal connue, et elle joue un rôle primordial dans les transferts thermiques. Pour sa détermination, une étude expérimentale des transferts thermiques peut permettre son estimation.

Une métrologie qui nous permettra de caractériser cette conductivité thermique du tissu de carbone GDL en fonction de la compression mécanique appliquée a été développée dans ce travail en utilisant la technique de passage du fil chaud (en anglais THW Transient Hot Wire method) [74- 77].

L'utilisation de cette méthode transitoire du fil chaud permet d'éviter les problèmes liés à l'influence de la résistance de contact sur la procédure de mesure. Elle est bien adaptée pour des mesures dans des liquides, et des milieux poreux solides [78- 82]. .

L'objet principal de ce travail est la conception, puis la réalisation d'un banc de test qui nous permettra de déterminer cette conductivité thermique expérimentalement sur des échantillons du tissu de carbone(GDL) utilisé comme couche de diffusion.

IV.1.2. Etats des travaux effectués sur le transfert thermique des PEMFC

La déformation de la couche de diffusion GDL provoquée par la force de serrage lors de l'assemblage des constituants d'une pile affecte la résistance de contact, la porosité de ce matériau et la section transversale des canaux de gaz [83]. Pour explorer les effets de la compression de la GDL sur le rendement des piles à combustible, plusieurs études ont été réalisées:

Zhou et al [84] ont étudié la déformation de la GDL et le transfert de masse des réactifs en utilisant la méthode des éléments finis et les méthodes des volumes finis, et ils ont constaté qu'il existe une force de serrage optimale résultante permettant d'obtenir une densité maximale de la puissance électrique.

L'effet de la force de serrage sur la résistance de contact à l'interface entre les plaques bipolaires et la GDL a été étudié dans [85].

Les résultats numériques montrent qu'il en résulte un taux de compression élevé dans une plus faible porosité du GDL, ce qui augmentera la résistance de transport à la fois des phases gazeuse et liquide [86].

L'influence de la déformation de la GDL sur le rendement des piles à combustible dépend aussi des conditions de fonctionnement et de l'épaisseur de la couche du catalyseur [87].

Le microscope électronique à balayage [88, 89] montre qu'une compression du tissu de carbone GDL provoque la rupture de fibres et peut causer la détérioration du revêtement hydrophobe.

Des études expérimentales récentes [90, 92] faites par le biais de la méthode de l'émission de chaleur à flux constant, montrent que la conductivité thermique de la GDL SpectraCarb varie de $0,26 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $0,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour une compression appliquée variable de 0,7 bar à 13,8 bars.

La plage des résultats sur la conductivité thermique GDL rapportée par [90, 93-98] est très grande, elle varie entre $0.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $2,94 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Des échantillons de papier carbone Quintech avec des épaisseurs variables de 190 μm à 280 μm ont été testés en utilisant une méthode de chaleur à flux constant, les auteurs ont rapporté la dispersion des résultats de la conductivité thermique effective obtenus, variant entre $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $1,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La dispersion des résultats rapportée pour un échantillon relativement épais de SGL Carbon (420 μm) est moins importante (entre $0,26 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et de $0,34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

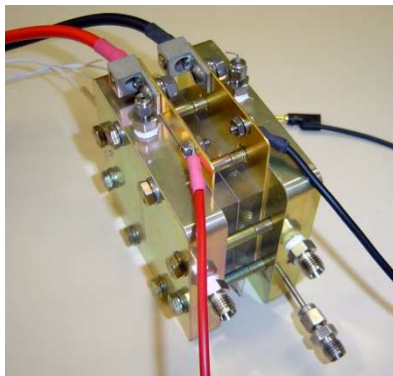
La structure du tissu de carbone GDL qui constitue la couche de diffusion, utilisé dans le cœur de ces piles est un matériau poreux et très sensible à cette compression. Ses propriétés physiques peuvent changer en compression et, par conséquent, le transfert de masse et le transfert de chaleur peuvent être également modifiés [99-102].

D'après les différents travaux qui ont été faits, on remarque que des informations précises sur le champ de température associées à des taux de transfert de chaleur sont importantes pour ces piles à combustibles (PEMFC). Un paramètre essentiel dans l'analyse des performances de cette pile à combustible est la conductivité thermique effective de la couche de diffusion de gaz (GDL) qui est un milieu solide et poreux. Habituellement, ce paramètre est introduit dans la modélisation de l'analyse des performances de ces piles sans tenir compte de la dépendance de la compression mécanique sur la variation de la conductivité thermique λ (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

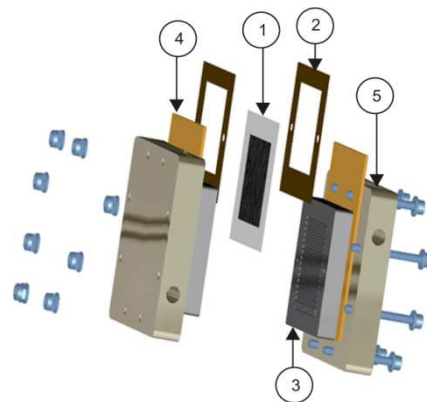
IV.1.3 - Description du logiciel du banc de tests

La pile à combustible existante au niveau du Laboratoire d'Etudes Thermiques (LET) de Poitiers est une pile PEMFC. Elle est équipée d'une cellule unique de 25 cm² (fig.4.1). Le banc d'essais contenant cette pile est entièrement automatisé depuis la configuration des paramètres de fonctionnement de cellule jusqu'aux acquisitions de données. Il permet en général de faire fonctionner la pile dans différentes conditions d'alimentation. Une programmation sous le logiciel LabView permet de contrôler le système de test des piles à combustible PEM (Proton Exchange Membrane). Le programme principal permet de surveiller et de contrôler les conditions de fonctionnement des cellules testées. La tension, le courant, les températures, les débits des gaz, l'humidification et la pression sont surveillés et contrôlés sur le panneau de contrôle. Plusieurs programmes de test peuvent être lancés à partir de ce panneau.

La gestion des fluides est élaborée : contrôle des débits d'alimentation, humidification, dilution éventuelle par différents gaz et mesure des quantités d'eau à la sortie de pile. La température de fonctionnement de la pile est fixée au moyen de thermo éléments Peltier qui permettent un contrôle parfait grâce à leur capacité à chauffer ou refroidir rapidement la cellule. Enfin, un potentiostat-galvanostat est utilisé pour les mesures électriques, en régimes stationnaire et dynamique (spectroscopie d'impédance).



a. Mono-cellule assemblée



b. Principaux éléments d'une P.A.C:

1-AME ; 2-Joint; 3-plaque bipolaire;
4-collecteur de courant; 5-plaque support

Fig. 4-1 : Assemblage d'une mono-cellule de 25 cm² de surface active

IV.1.4- Principe de la méthode du fil chaud

La conductivité thermique et la diffusivité thermique sont les paramètres thermophysiques les plus importants pour la description des propriétés de transport de chaleur d'un matériau ou d'un composant.

Parmi les différentes techniques expérimentales et méthodes de caractérisation thermique existantes dans la littérature, la méthode du fil chaud est la plus utilisée du fait de son faible coût et de la simplicité du mode d'exploitation des résultats, ce qui représentait un avantage décisif lorsque les moyens de calcul étaient plus limités qu'aujourd'hui.

La technique du fil chaud en régime transitoire (en anglais THW : Transient Hot Wire method) a été utilisée couramment pour mesurer la conductivité thermique λ des matériaux ; pour les liquides. Cette technique est maintenant devenue la principale méthode pour la plupart des applications.

Dans des conditions favorables, la conductivité thermique λ peut être déterminée avec une incertitude inférieure à 5 %. Plusieurs auteurs ont également proposé des mesures simultanées de λ et de la diffusivité thermique a par la technique THW, avec toutefois des procédures expérimentales complexes.

Le principe de cette méthode est d'insérer un fil chauffant entre les surfaces des échantillons du matériau à caractériser, ici le tissu de carbone GDL. L'échantillon, initialement isotherme, est soumis à un flux, délivré sous forme d'effet Joule par le fil résistif. Si le fil est supposé infiniment long et de rayon négligeable, le transfert est radial et la conductivité thermique peut être identifiée à partir de l'évolution de la température en un point donné.

La mise en œuvre de la méthode nécessite en outre une alimentation stabilisée et un dispositif d'enregistrement de la tension délivrée qui permettra de calculer la variation de la résistance du fil utilisé. Un enregistrement d'une durée de 10 ms après le début du chauffage est en général suffisant pour déterminer la conductivité thermique λ avec une bonne précision.

V.1.5 - Rappels théoriques pour la mesure pratique de la conductivité thermique

On utilise la réponse en température d'un fil cylindrique soumis à un échelon de flux thermique q pour lequel il n'y a pas de sources internes de chaleur.

IV.1.5.1 - Modèle mathématique

Dans ce cas, on utilise l'équation (3.21) qui nous permet alors d'écrire l'équation suivante correspondant à la propagation (conduction) instationnaire radiale à partir d'une source linéique q pour un cylindre de longueur infinie, soit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.1)$$

avec $0 < r < \infty$

Tenant compte de l'hypothèse d'un flux thermique linéique q , l'équation (4.1) admet alors pour solution :

$$T(r, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \int_{\frac{r^2}{4at}}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (4.2)$$

Soit :

$$F_0 = \frac{at}{r^2} \quad (4.3)$$

Si $F_0 \gg 1$, alors on peut développer l'exponentielle intégrale en série, ce qui conduit à :

$$T(r, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4at}{r^2 C} - \frac{qr^2}{4\pi\lambda 4at} + \dots \quad (4.4)$$

Le 2^{ème} terme est très petit devant le premier et la température dans le milieu à r (rayon du fil chauffant) varie donc linéairement en fonction de $\ln(t)$.

L'expression (4.4) conduit donc à l'équation de base de la méthode du fil chaud en régime transitoire qui s'écrit alors:

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4at}{r^2 C} \quad (4.5)$$

La conductivité thermique peut alors être déterminée à partir de la pente de la relation (4.5):

$$k = \frac{\Delta T}{\Delta \ln(t)} = \frac{q}{4\pi\lambda} \quad (4.6)$$

où ΔT représente ici une différence de température.

De l'expression (4.6), on en déduit la conductivité thermique, soit :

$$\lambda = \frac{q}{4\pi k} \quad (4.7)$$

La relation (4.7) permet de calculer la conductivité thermique λ à partir de la connaissance de q et k .

Tenant compte de (4.5), la température instantanée $T(t)$ du fil est donnée par:

$$T(t) - T_0 = \Delta T(t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4Fo}{C} \quad (4.8)$$

avec :

- ΔT : échauffement du fil dans les conditions expérimentales idéales
- λ : conductivité thermique du tissu de carbone GDL à la température de référence T_r
- q : puissance thermique par unité de longueur du fil
- t : temps
- $C = e^\gamma = 1,781$ où γ représente la constante d'Euler ($\gamma = 0,5772$.)
- F_0 est le nombre de Fourier de l'expression (4.3)

$$Fo = \frac{a \cdot t}{r_0^2} \quad (4.9)$$

- a diffusivité du tissu de carbone GDL à la température de référence T_r

$$a = \frac{\lambda}{\rho C} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (4.10)$$

r_0 est le rayon du fil.

L'équation (4.8) est une solution analytique du modèle idéal de conductivité thermique, uniquement valable pour $F_0 \gg 1$ et pendant un intervalle de temps limité (sans transferts convectifs) de la chaleur générée par une source linéaire dans un milieu homogène et isotrope. Une autre limite est liée à la nécessité d'éviter les effets de bord (l'arrivée de l'onde thermique à l'extrémité de l'échantillon). En principe, la convection ne se produit pas dans les solides, néanmoins, le GDL est un milieu poreux avec une inclusion d'air relativement faible. La convection naturelle de l'air due au chauffage peut provoquer, en principe, des effets de convection; donc, la justification de l'applicabilité de la méthode THW pour ce type d'application est nécessaire. Un autre problème peut surgir en raison de l'influence de la résistance de contact sur la procédure de mesure.

Dans cette étude, des expériences avec des échantillons de différentes épaisseurs sont utilisées afin d'estimer les effets liés à la résistance de contact et de justifier l'applicabilité de la méthode THW.

IV.1.5.2 Détermination pratique de la conductivité thermique

En pratique, on enregistre expérimentalement la réponse en tension $E(t)$, avec $E(t=0) = 0$ aux bornes du fil, pour un échelon d'intensité I . La température T étant proportionnelle à la tension $E(t)$, la pente mesurée sur l'enregistrement est donc, tenant compte (4.6) :

$$k = \frac{\Delta E}{\Delta(\ln t)} \quad (4.11)$$

En notant :

- R : résistance du fil à la température T (en $^{\circ}\text{C}$)
- R_0 : résistance du fil à la température 0°C
- α_0 : coefficient de température du fil à 0°C et en admettant que la variation linéaire de la résistance R du fil est directement liée à la température entre 0 et T , on a :

$$R = R_0 (1 + \alpha_0 T) \quad (4.12)$$

On en déduit :

$$\Delta R = R_0 \alpha_0 \Delta T \quad (4.13)$$

D'où, tenant compte de la relation (4.13), la loi d'Ohm appliquée à la tension $E(t)$ s'écrit :

$$\Delta E = \Delta(RI) = R_0 \alpha_0 I \Delta T \quad (4.14)$$

Des relations (4.11) et (4.14), on en déduit :

$$K = \frac{R_0 \alpha_0 I \Delta T}{\Delta \ln(t)} \quad (4.15)$$

Tenant compte de (4.11) et de (4.14),

$$K = R_0 I \alpha_0 k \quad (4.16)$$

Des expressions (4.6), (4.12) et (4.16), on en déduit la conductivité thermique, soit :

$$\lambda = \frac{qR_0 I \alpha_0}{4\pi K} = \frac{RI^2 R_0 I \alpha_0}{4\pi K} = \frac{R_0^2 I^3 \alpha_0 (1 + \alpha_0 T)}{4\pi K} \quad (4.17)$$

(On néglige ici l'élévation de température du fil au cours de l'expression dans le calcul de la puissance électrique dissipée).

Pour une sonde donnée, on peut écrire :

$$\lambda = C(1 + \alpha_0 T) \frac{I^3}{K} \quad (4.18)$$

Avec

$$C = \alpha_0 R_0^2 / 4\pi \ell \quad (\text{Constante caractéristique du fil})$$

La conductivité thermique λ est déterminée à partir de l'équation (4.18) et donc des mesures de I , R_0 , ℓ , α_0 et T (par étalonnage) et K (à partir de la réponse indicielle).

IV.1.5.3- Incertitudes liées à la détermination de λ

En pratique, les conditions idéales précédentes (correspondant notamment à un fil de longueur infinie et de rayon $r \rightarrow 0$, situé dans un milieu liquide ou solide et soumis à un échelon q) ne peuvent qu'être approchées en situation expérimentales réelles ; Il convient donc d'évaluer les incertitudes liées à la détermination de la conductivité thermique λ , en observant que seules les corrections dépendant du temps sont à considérer.

En notant

$$\Delta T_{id} = \Delta T_{reel} + \sum_{i=1}^n \delta T_i \quad (4.19)$$

Alloush et Perkins [74, 75] identifient $n = 4$ corrections envisageables δT_i :

δT_1 : liée au diamètre fini du fil.

δT_2 : liée à la longueur finie du fil.

δT_3 : liée à la dimension finie de la cellule

δT_4 : liée aux transferts radiatifs dans les liquides absorbants.

Hormis la correction de rayonnement préconisée par Perkins à haute température, aucune autre correction sur ΔT n'est réalisée par les auteurs précédents qui évaluent la somme des corrections relatives précédentes à moins de 1% et estiment l'incertitude globale sur la conductivité thermique λ inférieure à 3% pour leurs mesures.

IV.1.5.4- Application de la méthode du fil chaud (THW) à la détermination de la conductivité thermique

Le principe de la méthode THW est basé sur le fait qu'un fil cylindrique métallique infiniment long (rayon r_0), placé entre des couches du tissu de carbone de conductivité thermique λ , de température initiale uniforme T_0 et soumis à un flux de chaleur linéique q , est susceptible de provoquer des transferts purement conductifs et unidimensionnels au sein du matériau [103]. Les propriétés thermiques de ce dernier étant alors accessibles à partir de la théorie et de mesures de la température du fil ou du matériau. En supposant que les propriétés physiques ne varient pas au cours de l'expérience, la chaleur est produite à partir d'un fil de rayon nul, l'élévation de température $\Delta T(t)$ à l'extrémité du fil est donnée par (4.5)

Dans la pratique, la réponse $e(t)$ du fil à la surchauffe $\Delta T(t)$ résultant de l'effet Joule dû au passage d'un courant constant i à travers celui-ci est donnée par :

$$e(t) = R(t) \cdot i = R_0 (1 + \beta_0 \cdot \Delta T(t)) i \quad (4.20)$$

où $R(t)$ est la résistance électrique instantanée du fil (correspondant à une température $T(t)$ du fil) et β_0 le coefficient de température du fil (défini pour $R(T_0) = R_0$) déterminé à partir d'un étalonnage expérimental.

En tenant compte des équations (4.7) et (4.19), la conductivité thermique λ peut-être déduite de :

$$\lambda = \left(\frac{q \cdot R_0 \cdot \beta_0 \cdot i}{4 \cdot \pi} \right) \cdot \left(\frac{de(t)}{d(\ln t)} \right)^{-1} \quad (4.21)$$

où $de(t) / d(\ln t)$ est une constante numérique déduite à partir des données expérimentales pour les valeurs de t qui satisfont les hypothèses précédentes (transfert de chaleur dans un milieu infini sans convection).

La précision des résultats obtenus dépend notamment de la grandeur à déterminer de la conductivité thermique λ , des écarts entre hypothèses théoriques et conditions expérimentales (dimensions finies des fils, ...), des procédures expérimentales et des dispositifs de mesure,... ; l'inventaire et l'évaluation des différentes incertitudes correspondantes a fait l'objet de plusieurs articles spécifiques.

IV.1.6- Choix du matériau du fil utilisé pour l'expérience

Le matériau du fil utilisé pour la détermination de la conductivité thermique du tissu de carbone est en tantale. Le choix de ce matériau est basé sur ses différentes caractéristiques. Le tantale est un métal ductile, réfractaire, très résistant à la corrosion par les acides et un bon conducteur de chaleur et d'électricité. A une température inférieure à 150°C, le tantale est à peu près insensible aux attaques chimiques par les acides. L'atout principal des capteurs en tantale réside dans le fait que l'isolation électrique est facilement réalisable avec une très fine couche d'oxyde de tantale (Ta_2O_5). L'oxyde de tantale peut être réalisé autant en utilisant des équipements actuellement employés sur les lignes de la production de l'industrie microélectronique que par des moyens de laboratoire simples comme l'oxydation anodique [104,105]. Les capteurs en tantale ont déjà démontré leurs performances pour des mesures dans des milieux très agressifs [82, 106]. Un atout important des capteurs résistifs est la possibilité d'intégration dans les piles dites commerciales, en utilisant des savoir-faires de l'industrie microélectronique (dépôt couches minces).

IV.1.7- Élément de mesure

Dans le cadre de ce travail, la technique utilisée pour la détermination de la conductivité thermique du tissu de carbone GDL est la méthode du fil chaud [103, 106]. Un fil en tantale de (pureté 99,9%) d'environ 26 mm de longueur et 25 μm de diamètre a été utilisé comme élément de mesure.

Le fil en tantale est soudé à ses deux extrémités (soudure par points) à des broches de même matériau de 125 μm de diamètre. Après le soudage, il est isolé électriquement à l'aide d'une couche de revêtement de pentaoxyde de tantale (Ta_2O_5 par anodisation), d'une épaisseur de 70 nm. On fixe l'ensemble (fil avec broches) sur un cadre en Kapton pour former un capteur (fig. 4.2). Ce capteur est ensuite inséré entre les couches du tissu de carbone d'une superficie de 25 cm².

La technologie de fabrication des capteurs développée, réclame dans l'avenir un certain perfectionnement au niveau de la soudure de fils sensibles sur les points de contacts de récupération des signaux électriques.

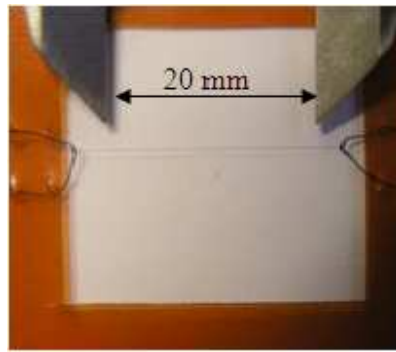


Fig. 4.2: Tantale fil chaud

Le capteur utilisé pour cette étude a été fabriqué au Laboratoire d'Etudes Thermiques (LET) de Poitiers, et nous a permis de déterminer la variation de la résistance électrique du fil. La longueur précise du fil est déterminée au moyen d'un pied à coulisse avec une image photographiée.

La fabrication de ce dispositif a nécessité l'acquisition de connaissances et d'expériences dans des domaines tels que le soudage des fils de tantale ainsi que la réduction contrôlée de leurs diamètres et leur isolation électrique par traitements électrochimiques.

IV.1.8- Les dispositifs électroniques

IV.1.8.1- Système d'acquisition de données

L'ensemble du système de mesure électrique est représenté sur la figure (4.3). Il est composé essentiellement du fil en tantale, d'un générateur de courant constant (Keithley K 2400) de grande précision et de très bonne stabilité. Ce générateur de courant est utilisé pour alimenter le fil et enregistrer simultanément la tension aux bornes du capteur (montage 4 fils). La méthode à quatre fils a été utilisée pour l'acquisition de données. La précision du courant d'alimentation dans la zone de travail (de 0 à 100 mA) est de 0,034%. En raison des capacités limitées de mesure de ce compteur, un nanovoltmètre (Keithley K 2182) connecté aux mêmes bornes du fil a été ajouté au circuit de mesure afin d'assurer une meilleure précision. Sur 0 à 100 mV, la résolution de ce compteur est de 10 nV. Il permet de contrôler précisément ce potentiel. Il est utilisé en outre pour mesurer précisément la résistance du fil en fonction de la température (étalonnage). Les différents éléments sont reliés à un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une interface GPIB et une programmation sous LabView® (National Instruments), spécifiquement décrite pour la détermination de la conductivité thermique λ , commande les instruments et enregistre les données expérimentales.

La fréquence d'acquisition de l'appareil source et nanovoltmètre peut varier, selon le choix du temps d'intégration NPLC (nombre de cycles de ligne à haute tension).

IV.1.8.2- Configuration de l'installation électrique

Différents modes de récupération de signaux électriques sont possibles pour les capteurs. Afin d'améliorer les résultats de nos mesures au cours de l'expérience, une connexion à 4 fils a été choisie. Deux fils connecteurs ont été utilisés pour assurer le passage d'un courant électrique dans le fil sensible, et deux autres fils connecteurs pour la mesure de tension aux bornes du fil sensible. Le schéma électrique équivalent du capteur et du système de mesure est représenté dans la figure (4. 3). La température moyennée le long du fil est déterminée à partir de la mesure de la résistance électrique, compte tenu de l'étalonnage préalable du fil.

La résistance électrique a été calculée à partir de la différence de potentiel électrique mesurée aux bornes du capteur dans lequel on impose un courant constant faible de 1mA afin de ne pas provoquer un phénomène d'auto-échauffement. Pour les mesures, on utilise un générateur de courant constant Keithley K2400 et un nanovoltmètre Keithley K2182. Ces appareils sont pilotés par un ordinateur et permettent de suivre l'évolution de la résistance électrique du fil en temps réel.

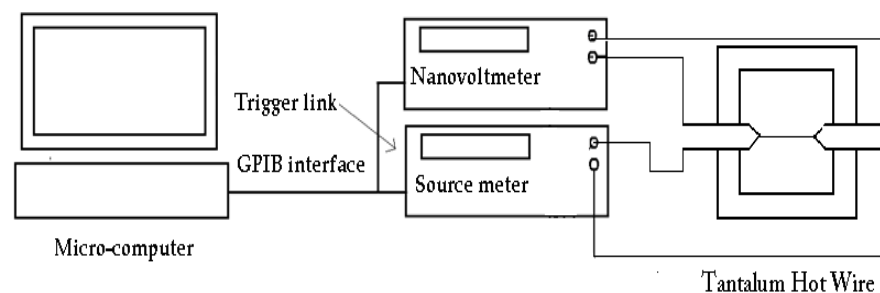


Fig. 4.3: Schéma du système de mesure

IV.1.9- Tissu de carbone GDL

Le matériau qu'on veut tester au cours des expériences est un tissu de carbone (GDL) Quintech. Il est utilisé dans les applications des piles à combustible en raison de sa forte porosité, et ses bonnes propriétés thermiques et électriques. Ce matériau poreux a une structure fibreuse, voir fig. (4. 4).

La GDL doit assurer l'approvisionnement en réactifs de la zone active et garantir en même temps, une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction cathodique en pile. Pour éviter les problèmes d'engorgement et de mauvaise circulation des gaz, le volume interstitiel de la matrice poreuse est partiellement recouvert d'un agent hydrophobe, généralement à base de poudre de carbone et de polytetrafluoroéthylène (PTFE ou téflon). Le rôle du PTFE est d'assurer une cohésion entre les particules de carbone et de créer une porosité dans la couche active. Aussi, de par son caractère hydrophobe, le PTFE empêche l'inondation de la structure poreuse de l'électrode, notamment à la cathode où l'eau est produite lors de la réaction de réduction de l'oxygène.

Les paramètres des différentes propriétés physico-mécaniques, thermiques et électriques de ce matériau sont énumérés dans le tableau ci-dessous [107].

Tableau IV. 1: Propriétés physico-mécaniques et thermiques des couches de gaz de diffusion GDL

Caractéristiques et (unités)	Valeurs
Surface (cm ²)	5 × 5
Masse volumique (g. cm ⁻³)	0.45
Diamètre des fibres (μm)	10
Conductivité électrique (S. cm ⁻¹)	112
Coefficient de Poisson	0.09
Porosité(%)	78
Chaleur spécifique, Cp (J. kg ⁻¹ . k ⁻¹)	500
Epaisseur (mm)	0.280
Module de Young (GPa)	6.3

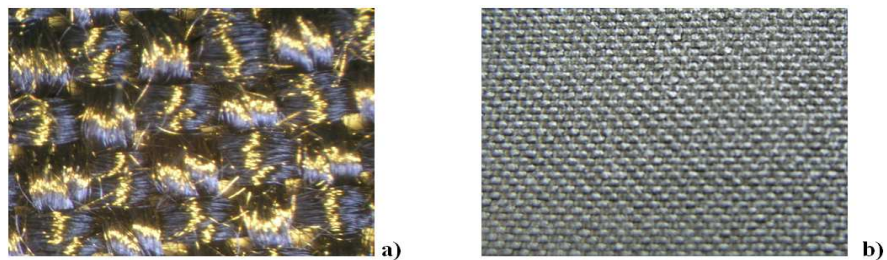


Fig. 4.4: Tissu de carbone

IV.1.10- Dispositif de chargement mécanique

Le travail consiste en l'étude de l'influence de la pression mécanique sur la conductivité thermique du tissu de carbone GDL. Un dispositif spécial a été développé pour mesurer la conductivité thermique équivalente de ce matériau en fonction de la pression mécanique appliquée (fig. 4.5). Le fil en tantale inséré entre les couches du tissu de carbone Quintech permet de mesurer la conductivité thermique grâce aux valeurs enregistrées par le système de mesure de la figure (4. 3).

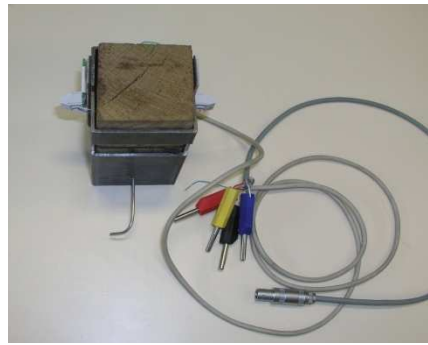


Fig. 4.5: Dispositif de chargement mécanique

IV.1.11 Conclusion

La procédure de mesure et les appareils utilisés le long de l'expérience ont été développés pour étudier l'influence de la compression mécanique sur la conductivité thermique de la GDL.

Dans un premier temps, un banc d'essai spécifique a été conçu et développé au laboratoire. L'utilisation de ce banc d'essai va nous permettre de déterminer la variation de la conductivité thermique en fonction de la pression appliquée sur le dispositif contenant le tissu de carbone GDL. Ce dispositif en tantale, dit capteur, est inséré entre les couches du tissu de carbone pour effectuer les différentes mesures.

Ce capteur en tantale présente un avantage principal qui réside dans la possibilité d'une isolation électrique par le dépôt d'une couche d'oxyde. Ce type d'isolation électrique a déjà montré son efficacité dans des milieux très agressifs. Il est intégré directement entre les couches du tissu de carbone puis compressé mécaniquement. Plusieurs tests de mesure ont été effectués dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats.

L'utilisation de ce capteur a montré la possibilité de suivre en temps réel, l'évolution de la variation de la conductivité thermique de la GDL lors du serrage de la pile.

Partie II : Conductivité Electrique

IV.2.1- Introduction

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique.

Il est souvent nécessaire de connaître la résistivité de matériaux de forme très variée. C'est à la fin des années 50 que, pour les besoins de l'industrie, Van der Pauw développa une méthode qui permet de mesurer la résistivité d'échantillon plat de forme quelconque pour lesquels la méthode classique de mesure est inadéquate. Sa méthode avait l'avantage de permettre la détermination de la résistivité d'échantillons de forme arbitraire pour autant que leur épaisseur soit connue et uniforme.

La méthode de Van der Pauw ou des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur massif. Les quatre pointes sont alignées (Fig. 3.7), équidistantes d'une distance d petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche.

Dans le cadre de ce travail, un banc d'essai a été conçu et réalisé au laboratoire. Ce dispositif de mesure à quatre pointes va nous permettre de déterminer expérimentalement la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression appliquée sur le dispositif contenant le tissu de carbone GDL utilisé comme couche de diffusion dans une pile à combustible.

IV.2.2- Etats des travaux effectués sur la conductivité électrique des PEMFC

Afin d'améliorer la performance et la rentabilité des PEMFC, les laboratoires de recherche travaillent ensemble pour une meilleure compréhension des phénomènes conduisant à la désintégration des piles à combustible. De nombreux chercheurs ont étudié l'effet des contraintes de compression et les propriétés GDL sur les performances de ces piles .

Nitta et al ont étudié les effets de la compression sur différentes épaisseurs de la GDL. Ils ont constaté que la compression de la couche de diffusion réduit la perméabilité aux gaz et la résistance de contact, tout en améliorant la conductivité électrique.

Ge et al. et Escribano et al., ont également étudié l'effet de la compression de la couche de diffusion GDL sur les performances des PEMFC. Les deux de leurs résultats ont montré que le rendement des piles à combustible à fortes densités de courant a diminué avec l'augmentation de la force de compression [98].

Zhou et al ont étudié l'effet de la force de serrage sur la résistance de contact à l'interface et la porosité du GDL de gaz dans une PEMFC [86]. Lee et al. ont étudié la performance des piles à combustibles en fonction de la pression de compression avec différents types de couches de diffusion gazeuse et le joint d'étanchéité. Leurs études ont montré que les changements dans les performances de la cellule peuvent être dus à la modification de la perméabilité, des résistances de contact de la GDL et de la teneur en eau dans la membrane.

En utilisant la méthode des éléments finis et méthode des volumes finis, Zhou et al. ont étudié la déformation élastique de la GDL, le transport de masse des réactifs et des produits, leurs résultats ont montré qu'il existe une force de serrage optimale pour obtenir la plus haute densité de puissance électrique et thermique en fonction du courant électrique pour les PEMFC [87]. L'effet de la force de serrage sur la résistance de contact d'interface et la porosité du GDL a été également étudié.

Ainsi, les résultats montrent que, généralement, une augmentation de la compression améliore la conductivité électrique, diminue la résistance de contact interfaciale, et minimise donc la perte de résistance électrique à l'intérieur de la pile à combustible, mais le gaz empêche le transport et l'élimination de l'eau en changeant la taille des pores. Ces deux effets peuvent travailler ensemble pour obtenir un taux de compression optimal, en fonction des propriétés des couches de diffusion de gaz et les plaques bipolaires

IV.2.3- Elément de mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique d'un matériau dans le plan peut être mesurée par la méthode des quatre pointes. Le dispositif de mesure conçu et développé est représenté sur la figure (4. 6). Il est composé de quatre électrodes droites équidistantes et alignées.

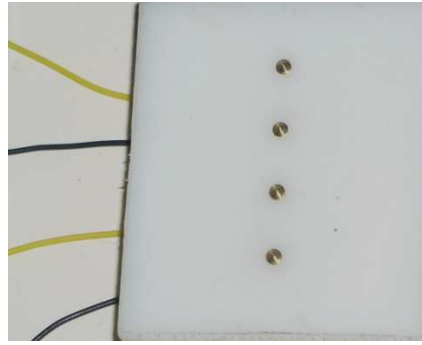


Fig. 4.6: Dispositif de mesure à quatre pointes

Le banc d'essai que nous utiliserons pour la mesure de la conductivité électrique du tissu de carbone GDL est composé essentiellement du dispositif contenant ces quatre pointes, d'un générateur de courant constant (Keithley K 2400) de grande précision et de très bonne stabilité et d'une presse mécanique qui permet de varier la compression du matériau GDL le long des différents tests. Un nanovoltmètre (Keithley K 2182) connecté aux mêmes bornes du fil a été ajouté au circuit de mesure afin d'assurer une meilleure précision.

Les deux électrodes situées aux deux extrémités servent à mesurer le courant imposé, les deux pointes situées à l'intérieur ont pour rôle de mesurer la différence de potentiel sur la couche de diffusion gazeuse GDL.

Le dispositif de compression mécanique est représenté par la figure (4. 7).

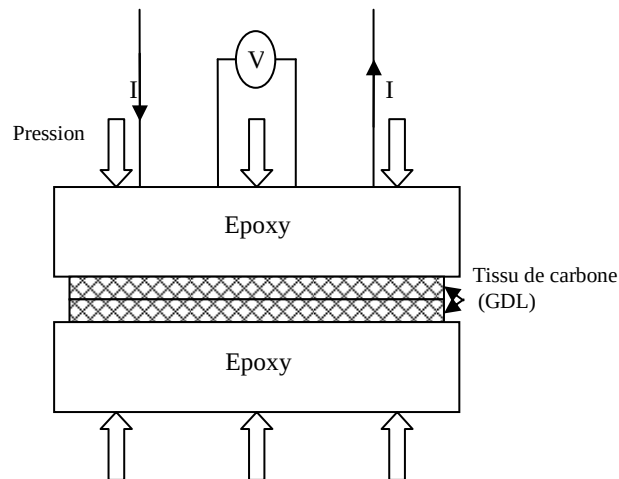


Fig. 4.7: Mécanisme de compression mécanique du tissu de carbone GDL

IV.2.4- Dispositif de chargement mécanique

Un dispositif expérimental a été utilisé pour obtenir les relations constitutives entre la différence de potentiel et de la pression (fig.4. 7). L'installation se compose d'une presse mécanique d'une capacité de charge de 50 kN (fig.4. 8), d'un capteur de charge avec une plage de mesure de 0-50 kN et une précision de 0,1% a été fixé au testeur matériel entre deux plaques de pression pour contrôler la pression de compression de la GDL émise par la presse mécanique pour chaque test. Un ampèremètre qui délivre une intensité de courant imposée fixe et un voltmètre permettant de mesurer la différence de potentiel pour chaque valeur de la charge appliquée ont été également ajoutés au mécanisme.



Fig. 4.8 : Presse mécanique utilisée

Pour toutes les expériences menées, et pour chaque pression appliquée, le courant électrique (délivré par le compteur source Keithley 2400) est fixé, il est d'une intensité de 300 mA. L'application de ce courant électrique donne lieu à la création d'une différence de potentiel. L'automatisation de la procédure expérimentale de l'acquisition des données permet d'enregistrer la réponse en termes de la différence de potentiel V qui permettra ensuite d'évaluer la conductivité électrique.

Les électrodes sont disposées en lignes et espacées d'une distance de 12 mm l'une de l'autre (fig.4. 6). Les différentes couches du tissu de carbone GDL sont prises en sandwich entre deux plaques planes en époxy non conductrices qui ont pour rôle la compression des couches de la GDL. Pour faciliter l'accès du système de mesure, les quatre pointes traversent la plaque supérieure de l'époxy puis elles s'appuient contre la surface de la GDL.

Le contact est assuré entre ces pointes et le tissu de carbone GDL grâce à une pression délivrée par la presse mécanique. Un temps de compression d'une durée 2 mn environ a été sélectionné pour chaque test.

IV.2.5- Conclusion

L'utilisation de la méthode classique pour mesurer la conductivité électrique des échantillons de forme complexe est inadéquate. La méthode des quatre pointes peut être mise en œuvre de manière extrêmement simple et elle est peu coûteuse. Elle nécessite une alimentation stabilisée et un dispositif d'enregistrement de la tension délivrée aux bornes des fils.

La conception et la réalisation du banc d'essai va nous permettre de déterminer la variation de la conductivité électrique du tissu de carbone en fonction de la pression appliquée.

Ces essais seront menés sur le dispositif du montage à 4 pointes fabriqué au laboratoire. Les pointes sont en ligne, équidistantes et elles sont appliquées par simple pression sur l'échantillon du tissu de carbone

Cette méthode a l'avantage de permettre la détermination de la conductivité électrique des matériaux de forme arbitraire pour autant que leur épaisseur soit connue et uniforme.

Chapitre V

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE

Partie I : Thermique

V.1.1- Introduction

La conductivité thermique d'un milieu poreux de supports fibreux est non seulement mal connue, mais aussi très difficile à évaluer. C'est le cas du tissu de carbone utilisé comme couche de diffusion (GDL) dans les piles à combustible. Les valeurs de la conductivité thermique de ce tissu utilisées actuellement dans les différents modèles sont très dispersées; comme signalé déjà, le matériau est anisotrope et doit être caractérisé par une valeur de la conductivité moyenne.

Les données existantes et les corrélations sont relativement limitées et ne prennent généralement pas en compte la dépendance de la conductivité thermique sur le chargement mécanique. D'autre part, des contraintes mécaniques dans les canaux des piles à combustibles varient de façon significative et la dépendance des propriétés thermiques de chargement devraient être prise en compte pour la prévision correcte de l'échange thermique dans ces piles à combustibles. Ces conductivités dépendent à la fois de la température et de la pression (interstitiel gaz). On s'intéresse dans notre cas à la variation de la conductivité thermique du tissu de carbone GDL en fonction de la compression.

V.1.2- Procédure d'étalonnage de la sonde et des mesures de THW

Le coefficient de température de fils de tantale dans les mesures THW peut varier légèrement selon le fabricant, cette variation est due aux impuretés et elle a été observée dans [106]. Ainsi, chaque sonde doit être étalonnée avant les mesures de cette conductivité thermique. L'étalonnage de la sonde a été réalisé dans un bain thermostatique pour des températures variant de 0 °C à 25 °C, la variation de la résistance électrique R en fonction de la température T est représentée sur la figure (5.1). L'étalonnage confirme l'excellente linéarité entre la résistance R et la température T (en accord avec l'équation (4. 20); la valeur expérimentale du coefficient de température trouvée est égale à $\beta_0 = 3,32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Il convient de noter que le processus d'oxydation anodique de formation de la couche d'oxyde Ta_2O_5 ne change pas avec le coefficient de température β_0 .

V.1.2.1- Caractéristiques de la sonde

- diamètre du fil en tantale: $d = 25\mu\text{m}$
- longueur du fil en tantale : $L = 21,2 \text{ mm}$
- résistance à 0°C : $R = 7,2870 \Omega$

- coefficient de température : $\beta_0 = 3,32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

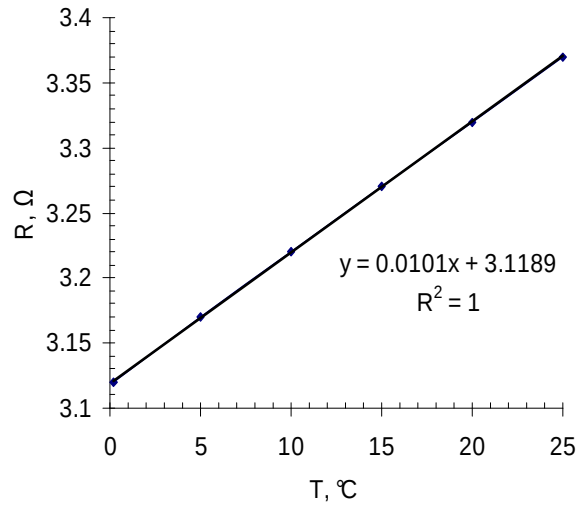


Fig.5.1: Etalonnage de la sonde

Le tissu étant peu épais ($\approx 0,28\text{mm}$), il est nécessaire de vérifier l'hypothèse du milieu infini en augmentant le nombre de couche de tissu et en vérifiant la linéarité de la courbe de la différence de température (ΔT) en fonction du logarithme du temps $\ln(t)$ (fig.5.2). La théorie prévoit une variation de température ΔT linéaire en fonction de $\ln(t)$ dans un milieu isotrope et infinie. Si un changement dans la nature du matériau intervient quelque part, cela provoquera nécessairement une déviation par rapport à la linéarité : au cours du temps, le fil voit de plus en plus loin et intègre pour fournir une conductivité moyenne. En fait, le temps de mesure doit être inférieur au temps mis par l'onde thermique pour atteindre les limites du milieu. On peut remarquer sur la figure (5.2) que le nombre de couche de tissus de carbone GDL ne modifie pas la pente de la partie linéaire de la courbe $\Delta T = f(\ln t)$ (donc de la conductivité), il permet simplement d'augmenter le nombre de point de mesure utile dans cette partie linéaire.

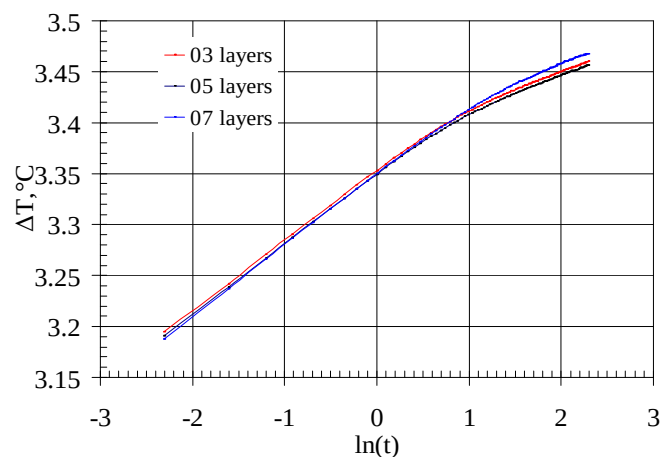


Fig. 5. 2: Réponse thermique pour différents nombres de couches GDL

La figure (5.2) présente une réponse thermique typique de mesures THW avec différents nombres de couches de la GDL. L'existence d'une partie linéaire bien prononcée de cette courbe justifie l'applicabilité de la méthode THW. On peut noter également, que la partie linéaire de la courbe est plus développée pour les échantillons d'épaisseur importante. La pente de la partie linéaire de la réponse thermique est utilisée pour le calcul de la conductivité thermique effective de la GDL au moyen de l'équation (4. 18).

V.1.3- Chargement mécanique

Au moment du fonctionnement d'une pile à combustible, tous les éléments qui la constituent sont assemblés à l'aide des vis. Il faut une pression suffisante pour assurer un bon contact électrique et une bonne étanchéité entre les différents constituants afin d'éviter les fuites des gaz.

La pression mécanique générée par les éléments de serrage influence le système de manière contradictoire. Il faut une pression suffisante pour assurer un bon contact électrique et homogénéiser la température en réduisant les résistances de contact, mais à l'opposé une pression trop importante conduit à des endommagements. Une parfaite connaissance des couplages entre les propriétés physiques (conductivité thermique et électrique) et la mécanique des composants de la pile est nécessaire.

Dans un premier temps, les tests ont été effectués sur le dispositif de chargement mécanique contenant l'ensemble couches de diffusion et le capteur par étapes à basse pression. Les mêmes essais ont été refaits dans les mêmes conditions en faisant varier cette fois-ci le nombre de couche de carbone situé de part et d'autre du fil. Au moyen de cette charge, une grande précision des mesures a été prise en charge. La température a été mesurée tout le long des expériences pour chaque essai.

Dans la deuxième étape, pour atteindre des pressions élevées correspondantes au serrage de la pile au cours de l'assemblage, les mêmes tests ont été refaits dans les mêmes conditions que précédemment. Ces pressions sont obtenues à l'aide d'une presse mécanique.

V.1.3.1- Faibles compressions

Afin d'avoir une bonne précision des valeurs de la conductivité thermique, au cours de la première étape, des essais ont été effectués avec de faibles pressions obtenues sur notre système en posant par étape des masses très précises allant de 78g à 12 579 g d'une façon progressive sur les couches de tissu de carbone ayant de 5 cm x 5 cm de dimensions. Les premiers tests ont été réalisés en utilisant trois couches de tissu de carbone de part et d'autres du fil en tantale. Les mêmes essais ont été refaits en augmentant le nombre de couche en passant de trois à cinq puis à sept couches. L'emploi de différents nombres de couches permet de confirmer l'hypothèse du "milieu semi infini" et l'estimation de l'importance de la résistance de contact dans nos expériences.

Pour toutes les expériences menées et pour chaque pression appliquée, le courant électrique (fourni par le compteur source Keithley 2400) est fixé. L'application d'un courant donne lieu à un flux de chaleur constant dans le fil de chauffage (un étalonnage précis de ce fil est nécessaire). Le temps d'application du courant étant faible, l'hypothèse du milieu semi-infini est valide, le flux de chaleur dans le centre du fil testé peut être considéré comme radial. L'automatisation de la procédure expérimentale de l'acquisition de données permet d'enregistrer la réponse en termes de la tension $e(t)$ qui permettra ensuite d'évaluer la puissance électrique par l'intermédiaire de sa résistance et pour pouvoir calculer la conductivité thermique.

Toutes les expériences (fig.5.3 à 5.5) indiquent que la conductivité thermique du tissu de carbone GDL augmente de façon monotone avec l'augmentation de la compression, quelque soit le nombre de couches.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, plusieurs tests ont été effectués pour chaque compression dans les mêmes conditions opératoires. Les tests ont été répétés au moins cinq fois pour chaque échantillon, cela nous a permis de déterminer l'écart-type pour chaque valeur de pression qui est représenté sur les figures.

La comparaison des trois courbes obtenues (fig. 5.6), montre qu'il existe une légère diminution de la conductivité thermique avec la diminution du nombre de couches. Plus précisément, cet effet est lié à l'influence des résistances de contact. Néanmoins, ce phénomène n'est pas significatif dans la méthode THW. On constate que l'augmentation de la conductivité thermique est non-linéaire et elle est multipliée par un facteur de deux par rapport au matériau non comprimé lorsque la pression est passée de zéro à 0,06 MPa.

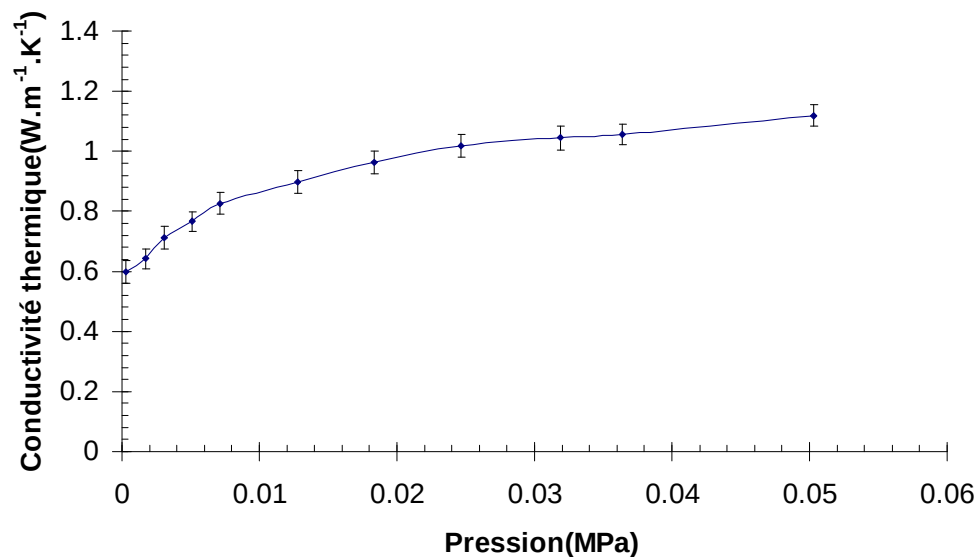


Fig. 5. 3: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 3 couches du tissu de carbone à faibles pressions

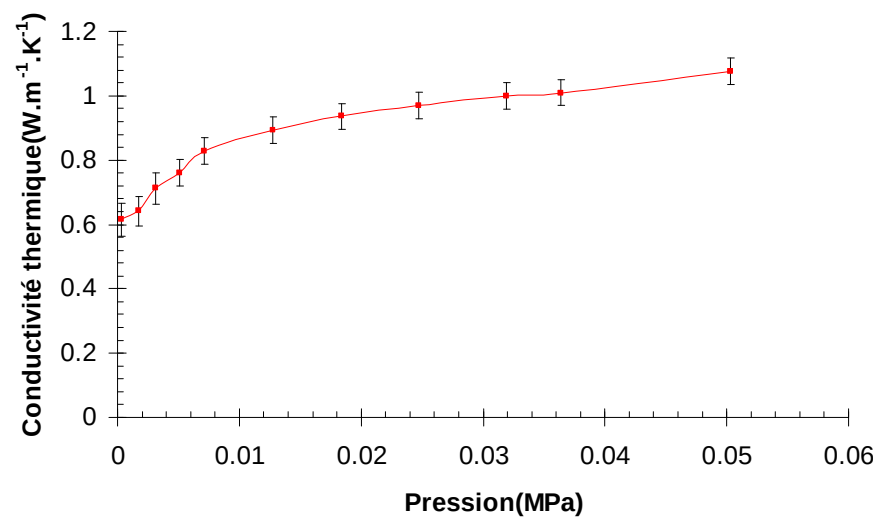


Fig. 5.4: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 5 couches du tissu de carbone à faibles pressions

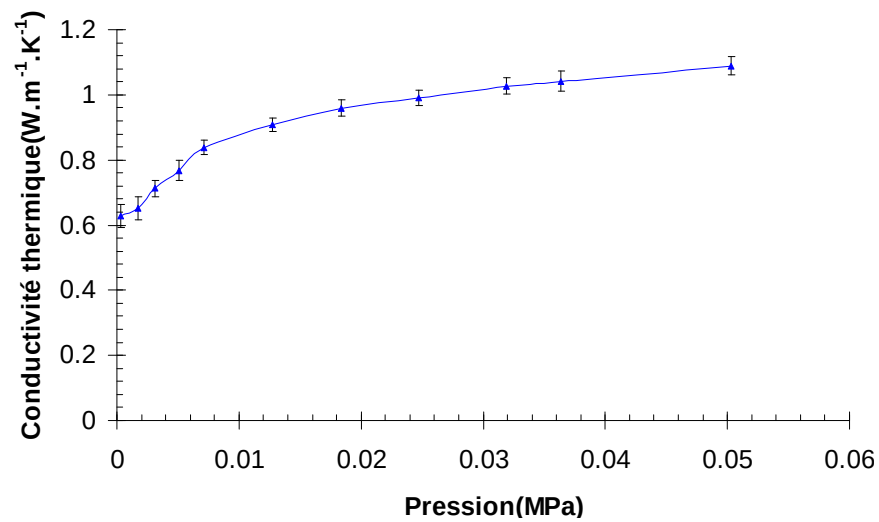


Fig. 5.5 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 7 couches du tissu de carbone à faibles pressions

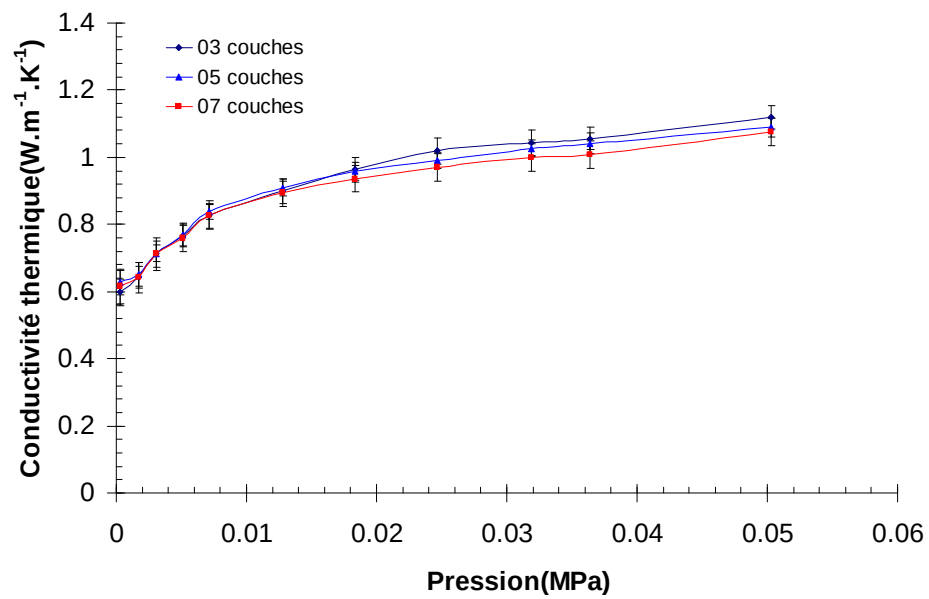


Fig. 5.6: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone à faibles pressions

V.1.3.2- Fortes Compressions

Dans la deuxième étape, pour atteindre des pressions élevées correspondantes à la charge appliquée sur les piles à combustible au cours de l'assemblage, les mêmes tests ont été refaits dans les mêmes conditions que précédemment. Ces pressions sont obtenues à l'aide d'une presse mécanique. Au cours de ces expériences, la pression a été modifiée en allant de 0 jusqu'à 8 MPa et a été appliquée progressivement, étape par étape sur le dispositif contenant la GDL.

Les résultats obtenus pour trois, cinq et sept couches de la GDL sont présentés dans les figures (5.7 à 5.9).

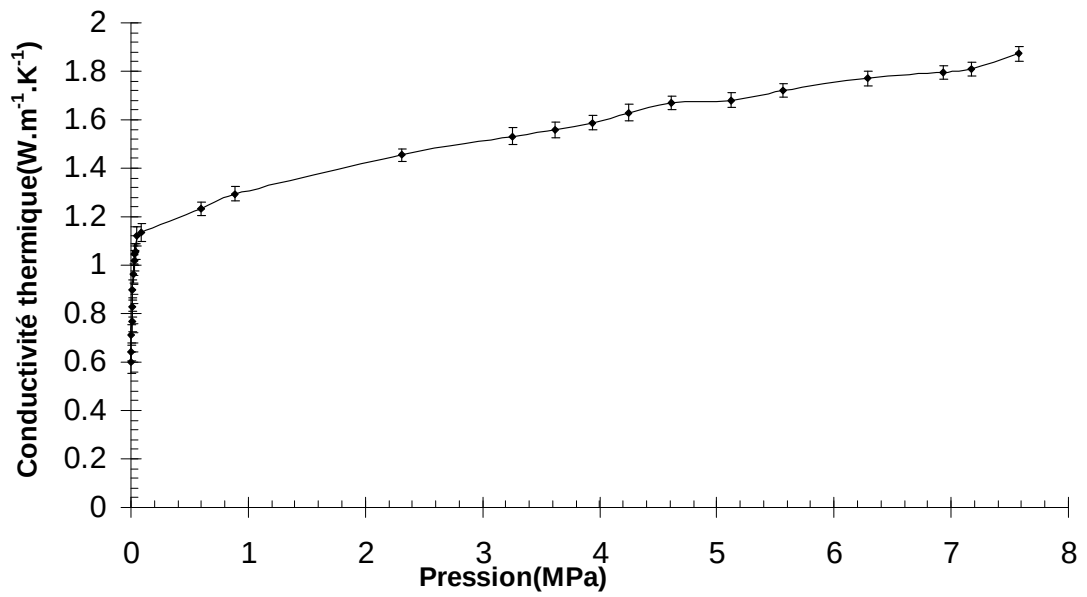


Fig. 5.7: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 3 couches du tissu de carbone à fortes pressions

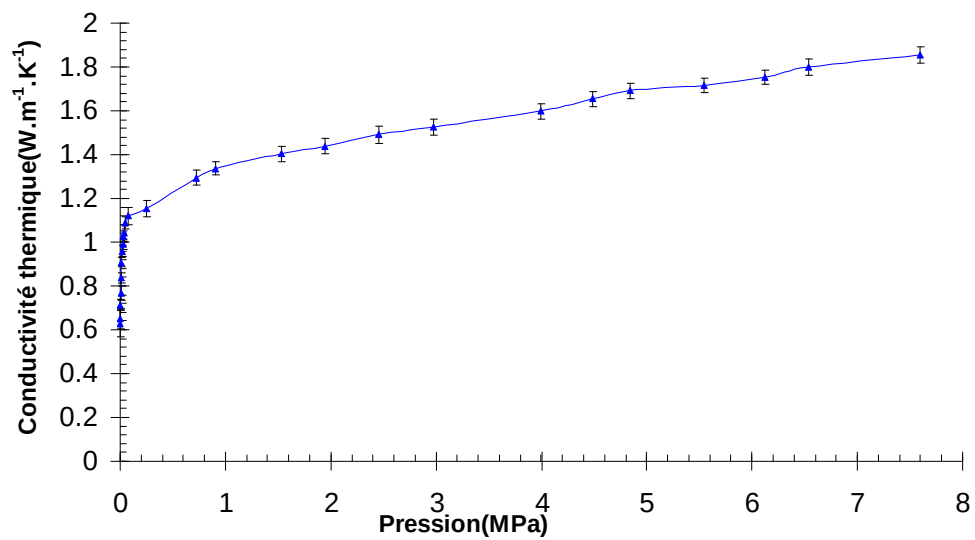


Fig. 5.8: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 5 couches du tissu de carbone à fortes pressions

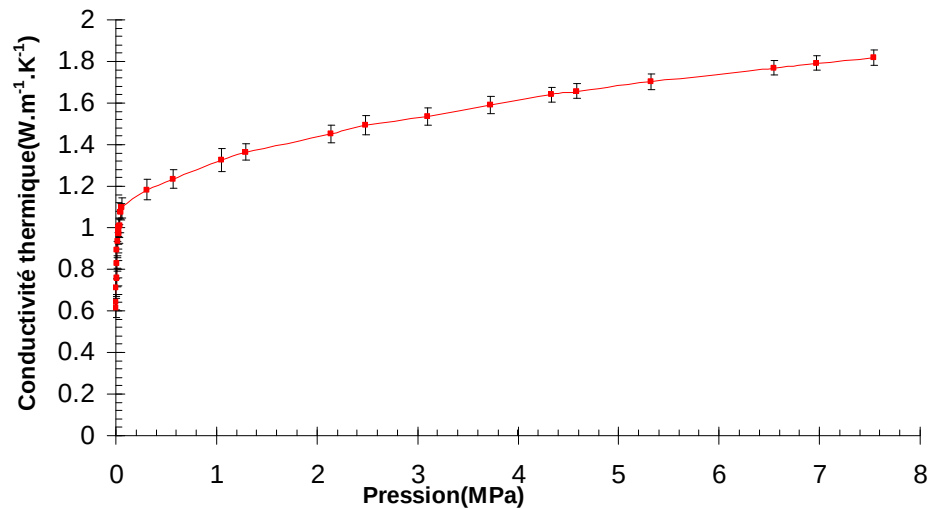


Fig. 5.9: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour 7 couches du tissu de carbone à fortes pressions

La même observation comme ci-dessus est valable aussi dans le cas des compressions élevées ; la conductivité thermique du tissu de carbone GDL augmente de façon monotone avec l'augmentation de la compression, quelque soit le nombre de couches GDL. Les trois courbes correspondantes aux nombre de différentes couches de la GDL sont confondues (fig.5.10).

Les expériences menées montrent l'indépendance de la conductivité thermique mesurée sur le nombre de couches de la GDL utilisé et, par conséquent, justifie la robustesse de la méthode développée et de l'appareillage utilisé.

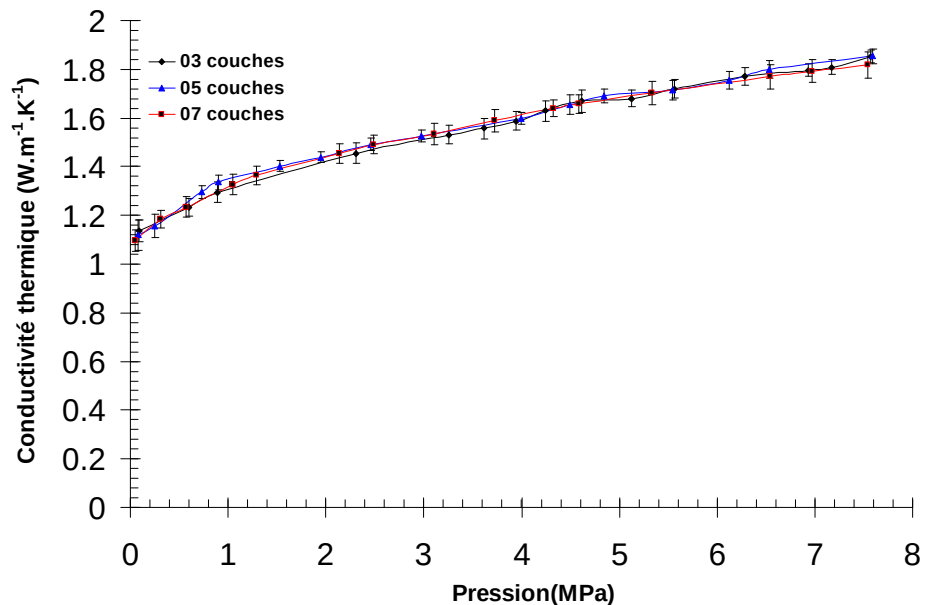


Fig. 5.10: Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone à fortes pressions

L'indépendance des résultats obtenus sur le nombre de couches GDL confirme l'hypothèse du "milieu semi-infini" et justifie que les résistances de contact dans nos expériences sont négligeables. Ainsi, il est possible de superposer les courbes obtenues avec un nombre différent de couches GDL pour les faibles et fortes compressions (Fig. 5.11). Il est intéressant d'en déduire ensuite une corrélation empirique pour la dépendance de la conductivité thermique λ de la pression exercée p . Dans l'intervalle $0 < p < 8$ MPa et pour le matériel étudié GDL (tissu de carbone Quintech) de l'équation correspond aux données expérimentales obtenues dans l'incertitude des données expérimentales.

$$\lambda = \lambda_0 \text{Log}(ap + b)(1 - ce^{dp}) \quad (5.1)$$

Avec $\lambda_0 = 0.9$; $a = 12$; $b = 17$; $c = 0.4$ et $d = -50$

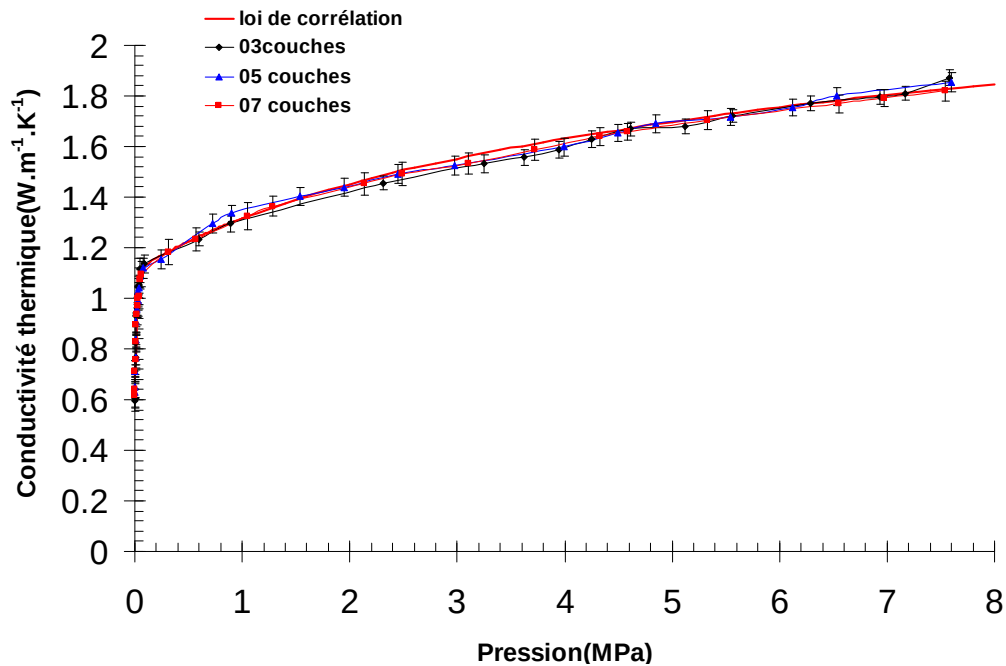


Fig. 5.11: Dépendance de la conductivité thermique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone

Il est difficile de trouver dans la littérature des données sur la conductivité thermique λ du tissu de carbone GDL. Les différentes valeurs de la conductivité thermique rapportées dans la littérature ont été indiquées dans le tableau (5. 1).

Les résultats de la conductivité thermique obtenus expérimentalement sont globalement en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature (tableau 5.1) pour le même matériau, ici c'est le tissu de carbone.

Tableau (5.1): Différentes valeurs de la conductivité thermique λ de la couche de diffusion GDL rapportées dans la littérature

Auteurs/ références	Valeurs de λ [$\text{W.m}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$]
Estimation	
Maggio et al. [7]	15.56
Wohr et al [8]	65
Gurau et al [9]	21.5
Argyropoulos et al [10]	0.15
Toray Industries Inc [11]	1.6
Rowe and Li[12], Djilali and Lu[13]	1.6
Nguyen et al [14]	1.3
Ju et al [1]	0.5, 1, 2.94
Hwang[3]	1.7
Valeurs mesurées	
Ihonen [15]	0.05 - 0.125
Burford and Mench[16]	0.13 - 0.19
Vie and Kjelstrup[17]	0.2
Khandelwal and Mench [18]	1.24 $\pm$ 0.19 à 73 °C 1.8 $\pm$ 0.27 à 26 °C
Ramousse et al [5]	0.20 - 0.36 ; 0.3 - 1.36
Burheim et al [19]	0.27 - 0.4

V.1.4- Calcul des incertitudes

Les principales incertitudes liées aux mesures de la conductivité thermique équivalente proviennent des effets extrémité du fil de tantale fini et de l'incertitude due à la détermination du flux de chaleur appliquée (équation 4. 19). Dans nos expériences, les

erreurs dues au transfert de chaleur par radiation et convection semblent être négligeables, ce fait a été confirmé par l'existence de la réponse linéaire prononcée sur $\Delta T(t) = f(\log t)$ courbes expérimentales. Selon [96-99, 110,111], les erreurs expérimentales liées à des mesures de conductivité thermique dans les liquides THW sont environ 5%. Les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude sont dans la plage d'incertitude de 9%, cette différence est due d'une part à l'anisotropie du tissu de carbone et d'une autre part à la variation de la température ambiante pendant les essais.

V.1.5- Discussion et conclusion

La procédure de mesure et les appareils utilisés le long de l'expérience ont été développés pour étudier l'influence de la compression mécanique sur la conductivité thermique GDL.

Cette étude est fiable et importante pour la caractérisation des propriétés thermique de la GDL en fonctionnement des piles à combustible.

La technique employée est la méthode expérimentale transitoire du fil chaud (THW) à base de fils de tantale électriquement isolés. Cette technique THW est utilisée pour la caractérisation des liquides, mais son application pour les mesures de conductivité thermique dans un milieu solide poreux, tel qu'un GDL a besoin de justification.

La conductivité thermique du tissu de carbone Quintech sous différents chargements mécaniques a été testée.

Le nombre de couches du tissu de carbone a été modifié au cours des expériences dans le but de justifier les principales hypothèses de la méthode THW et pour l'estimation de l'influence possible des résistances de contact. Les expériences menées montrent l'indépendance de la conductivité thermique mesurée sur le nombre de couches de la GDL et, par conséquent, justifie la robustesse de la méthode développée.

Une forte dépendance de la conductivité thermique λ de la GDL en fonction de la charge mécanique appliquée a été observée.

Pour des faibles compressions (jusqu'à 0,06 MPa)), l'augmentation de la conductivité thermique est multipliée par un facteur de deux par rapport au matériau non comprimé. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution du volume des pores du tissu de carbone pendant la compression. Le tissu de la GDL se comprime de plus en plus, le volume des pores diminue, l'air est évacué et le contact entre les fibres s'améliore, c'est ce qui conduit à une augmentation de la conductivité thermique.

L'augmentation de la conductivité thermique avec le chargement mécanique est remarquée pour les compressions élevées (jusqu'à 8 MPa), mais l'effet est moins prononcé et la dépendance à l'égard $\lambda(p)$ est logarithmique.

Pour des pressions suffisamment élevées, on commence à observer une certaine saturation dans l'augmentation de la conductivité thermique qui correspond à une structure entièrement compactée.

L'incertitude expérimentale des expériences prévues est estimée à environ 9%. Dans la gamme de chargement mécaniques étudiées $0 < p < 8$ MPa, tous les résultats expérimentaux ont été mis en place par une corrélation empirique au sein de l'incertitude expérimentale, voir équation (4. 19). Cette corrélation peut être utilisée pour la modélisation des processus de transfert de chaleur dans les piles à combustible.

En effet, nos expériences montrent que la conductivité thermique du tissu de GDL peut être modifiée par un facteur trois par rapport à la charge mécanique appliquée. Les contraintes mécaniques dans les piles à combustible sont importantes et dépendent fortement des conditions de fonctionnement. C'est pourquoi les caractéristiques thermo / électro / mécaniques sont des éléments essentiels pour la compréhension des phénomènes de transfert de chaleur dans les piles à combustible.

Le développement d'un modèle numérique nous permettra de déterminer aussi les contraintes mécaniques et les déformations plastiques dans la membrane en prenant en compte au mieux le fonctionnement de la pile à combustible pendant la phase de démarrage et de fonctionnement et en prenant en compte aussi les couplages avec la température en résolvant simultanément l'équilibre mécanique et les équations de la thermique.

Cette modélisation doit aboutir à une meilleure connaissance de la répartition des contraintes et des champs de température dans les différentes pièces qui la constituent.

Partie II : Electrique

V.2.1- Introduction

La conductivité électrique est une qualité matérielle qui décrit comment bien le matériau conduit le courant électrique.

L'étendue des connaissances en matière de mesure de conductivités électriques sur des géométries peu complexes est relativement limitée. Toutefois, l'utilisation des méthodes expérimentales aujourd'hui ouvre de nouvelles portes et elle a de nombreuses applications dans l'industrie comme dans la recherche.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'étude expérimentale de l'influence de la variation de la compression mécanique sur la conductivité électrique de la couche de diffusion. GDL. Cette conductivité électrique qui est une caractéristique essentielle, sensible et doit être connue avec précision.

La technique utilisée dans le cadre de ce travail pour la détermination de la conductivité électrique du tissu de carbone GDL est la méthode des quatre pointes.

V.2.2- Techniques de Mesure

L'ensemble du système de mesure électrique est composé essentiellement du dispositif contenant ces quatre pointes, d'un générateur de courant constant (Keithley K 2400) de grande précision et de très bonne stabilité. Un nanovoltmètre (Keithley K 2182) connecté aux mêmes bornes du fil a été ajouté au circuit de mesure afin d'assurer une meilleure précision.

Les électrodes sont disposées en ligne et espacées d'une distance de 12 mm l'une de l'autre. Les différentes couches du tissu de carbone GDL de dimensions 6cm x 6cm ont été prises en sandwich entre deux plaques planes en époxy non conductrices. Ces deux plaques ont pour rôle la compression des couches de la GDL. Pour faciliter l'accès du système de mesure, les quatre pointes traversent la plaque supérieure de l'époxy puis elles s'appuient contre la surface de la GDL.

Le contact est assuré entre ces pointes et le tissu de carbone GDL, grâce à la pression appliquée. Un temps de compression d'une durée 2 mn environ a été sélectionné pour chaque test.

Pour toutes les expériences menées, et pour chaque pression appliquée, le courant électrique imposé est de 300 mA. La différence de potentiel V est affichée par le voltmètre.

L'automatisation de la procédure expérimentale de l'acquisition des données permet d'enregistrer la réponse en termes de signal qui permettra ensuite d'évaluer la conductivité électrique.

V.2.3- Chargement mécanique

Le travail consiste en l'étude de l'influence de la pression mécanique sur la conductivité électrique du tissu de carbone GDL. Un dispositif spécial a été développé pour mesurer cette conductivité électrique en fonction de la pression mécanique appliquée.

Des pressions variant de 0 jusqu'à 7 MPa ont été appliquées progressivement par étape à l'aide d'une presse mécanique sur le dispositif contenant la GDL. Dans un premier temps, les essais ont été effectués sur deux couches de la GDL. Les mêmes essais ont été refaits dans les mêmes conditions que précédemment en augmentant cette fois-ci le nombre de couche en passant de deux à quatre couches. L'emploi des différents nombres de couches permet de confirmer l'hypothèse du "milieu semi infini " et l'estimation de l'importance de la résistance de contact dans nos expériences.

Toutes les expériences indiquent que la conductivité électrique du tissu de carbone GDL augmente de façon monotone avec l'augmentation de la compression, quelque soit le nombre de couches (Fig.5. 12 et 5. 13). Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, plusieurs tests ont été effectués pour chaque compression dans les mêmes conditions opératoires. Les tests ont été répétés au moins cinq fois pour chaque échantillon, cela nous a permis de déterminer l'écart-type pour chaque valeur de pression qui est représenté sur les figures (5.12 et 5.13).

La comparaison des deux courbes obtenues (fig. 5.14), montre que les deux courbes sont presque confondues. L'écart existant est lié plus précisément à l'influence des résistances de contact entre ces couches. L'augmentation de la conductivité thermique est non-linéaire et elle est multipliée par un facteur de 1.4 par rapport au matériau non comprimé lorsque la pression est passée de zéro à 7 MPa.

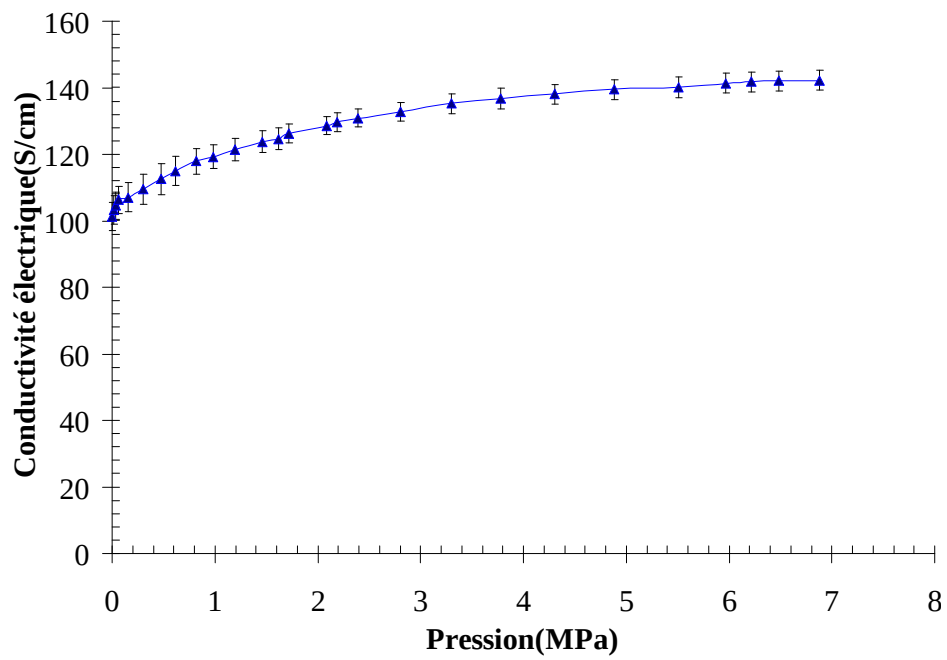


Fig. 5.12 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la pression pour 2 couches du tissu de carbone

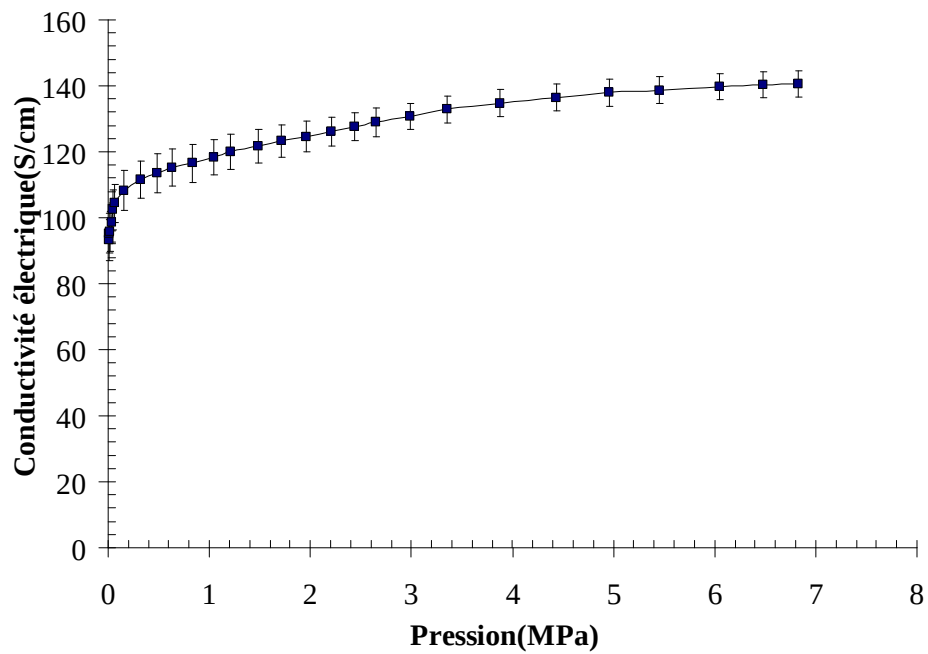


Fig. 5.13: Variation de la conductivité électrique en fonction de la pression pour 4 couches du tissu de carbone

V.2.4- Influence de l'épaisseur de la GDL sur l'évolution de la conductivité électrique

Afin d'analyser l'influence de la variation de l'épaisseur de la GDL sur la variation de conductivité électrique, nous superposons les différentes courbes associées aux épaisseurs de deux et quatre couches sur un même graphe (fig. 5. 14).

L'augmentation de la pression conduit à une augmentation non linéaire de la conductivité électrique, les deux courbes obtenues sont presque confondues. Elles sont légèrement différentes, mais elles sont incluses dans l'intervalle d'incertitude.

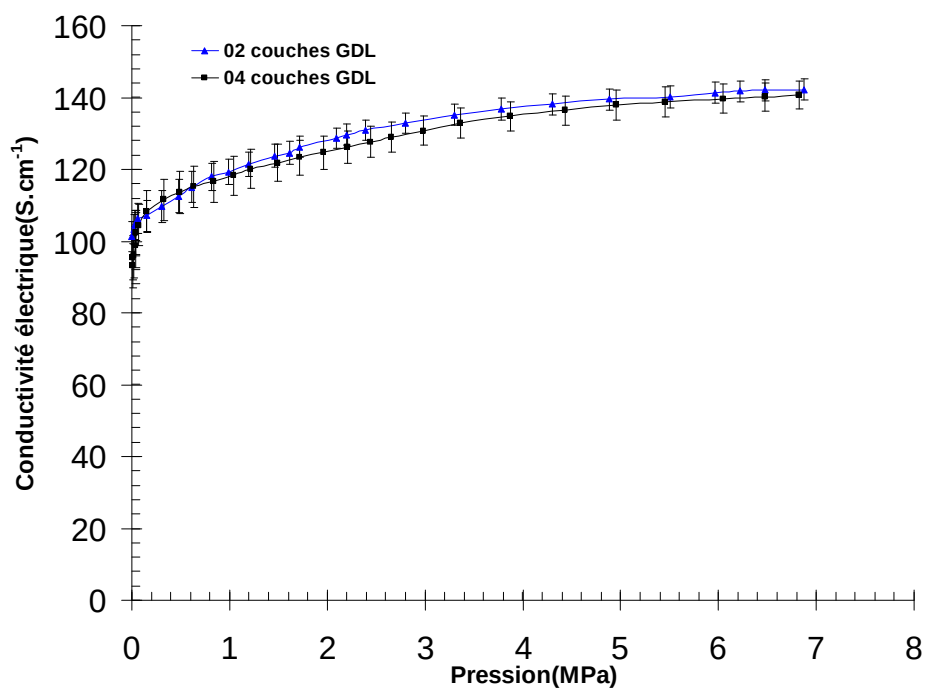


Fig. 5.14: Comparaison de la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone

L'indépendance des résultats obtenus sur le nombre de couches GDL confirme l'hypothèse du "milieu semi-infini" et justifie que les résistances de contact dans nos expériences sont négligeables. Ainsi, il est possible de superposer les courbes obtenues avec un nombre différent de couches GDL (fig. 5. 15). Il est intéressant d'en déduire ensuite une corrélation empirique pour la dépendance de la conductivité électrique σ de la pression exercée p . Dans l'intervalle $0 < p < 7$ MPa et pour le matériel étudié GDL (tissu de carbone Quintech) de l'équation correspond aux données expérimentales obtenues dans l'incertitude des données expérimentales. Cette équation est régie par :

$$\sigma = \sigma_0 \text{Log}(ap + b) \quad (5.2)$$

Avec $\sigma_0 = 29.05$, $a = 2850$ et $b = 10700$

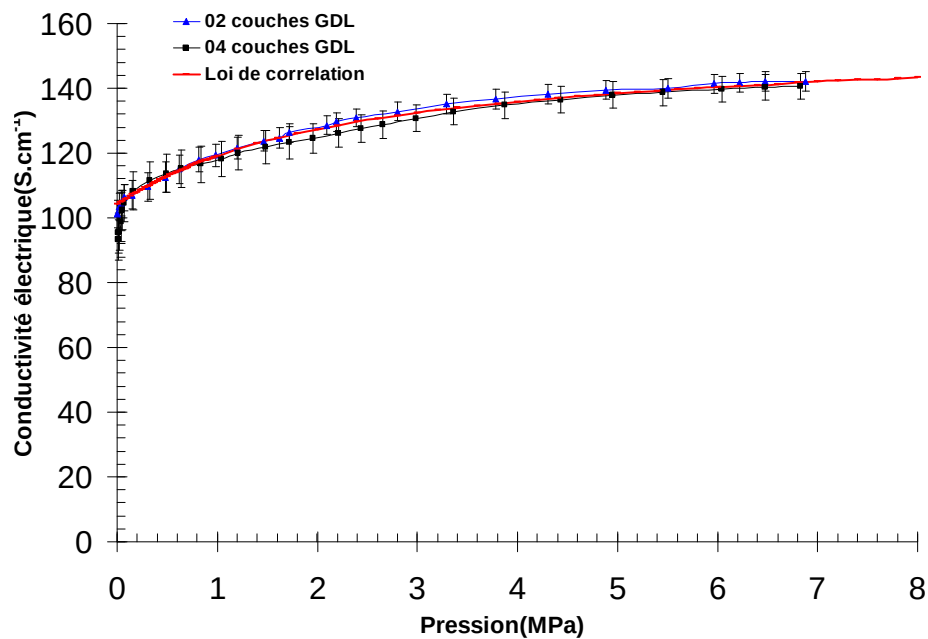


Fig. 5.15: Dépendance de la conductivité électrique en fonction de la pression pour les différentes couches du tissu de carbone

V.2.5- Résultats de l'analyse

Lors de la compression, les fibres se compriment de plus en plus, la porosité diminue de moins en moins et l'air est évacué par les pores. Le contact entre les fibres s'améliore et provoque l'augmentation de cette conductivité électrique, c'est ce qui explique nos résultats expérimentaux obtenus.

L'organisation des fibres de carbone dans le feutre qui est anisotropie, et leur porosité élevée, permettent de réduire substantiellement le transport de la charge électrique.

Pour une compression élevée, la conductivité électrique varie quasi linéairement avec la pression appliquée. L'équation associée est déterminée avec une incertitude de 4%, elle permet alors d'évaluer analytiquement la valeur de la conductivité thermique pour n'importe quelle pression exercée sur cette couche de diffusion GDL.

Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur de la GDL n'affecte pas la variation de la conductivité électrique lors de la compression.

V.2.6- Conclusion

La connaissance des propriétés électriques des matériaux des piles à combustible est d'un intérêt majeur pour mieux comprendre et améliorer leur performance.

Les mesures de variation de la conductivité électrique du tissu de carbone GDL en fonction de la compression ont été réalisées à l'aide de la méthode des quatre pointes.

Les relations expérimentales constitutives peuvent être analysées dans deux régions. Dans la première région, pour de faible compression, nous avons une forte tendance d'augmentation de la conductivité électrique en raison du matériau compacté. Dans la deuxième région, l'évolution est moins marquée, mais elle continue parce que les contacts entre les fibres du tissu de carbone s'améliorent tout en réduisant la porosité.

Les effets de la compression du tissu de carbone GDL sur la performance d'une PEMFC ont été étudiés expérimentalement. D'après les résultats obtenus, on constate que la conductivité électrique du tissu de carbone augmente de façon monotone avec l'augmentation de la pression. Cette augmentation est indépendante de l'épaisseur de ce matériau GDL. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la compression de ces matériaux permet de réduire le volume des pores, et produit un bon contact entre les fibres de carbone.

Les mesures effectuées expérimentalement sur le tissu de carbone ont conduit à des résultats originaux. L'utilisation de la méthode des quatre points nous a permis de déterminer cette conductivité électrique avec une incertitude de 4%

Ainsi, la pile à combustible doit être soigneusement conçue pour minimiser les effets néfastes de la compression inhomogène. Une extension possible de ce travail sera une étude sur le lien réel entre l'effort de compression appliqué à la zone active de l'AME (Membrane Electrode Assembly) et leur durabilité.

Enfin, pour obtenir des améliorations de ces résultats, il est essentiel d'avoir une vision approfondie des processus qui se produisent à l'intérieur du cœur de pile. La connaissance des propriétés électriques des matériaux qui constituent ce dernier est d'un intérêt majeur pour l'amélioration de leurs performances.

Les résultats dans la perspective d'essais ultérieurs vont nous permettre de décrire l'équilibre entre la compression et le rendement des renseignements vitaux pour la fabrication du système et pour des applications industrielles.

CONCLUSION GENERALE

Parmi les nouvelles technologies pour l'énergie conçue dans un contexte de développement durable, les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) présentent des aspects séduisants.

En faisant réagir l'hydrogène avec l'oxygène, le système génère de l'énergie électrique et calorifique avec une grande efficacité. Toutefois, pour rendre cette technologie compatible avec une application à grande échelle, elle doit répondre à des exigences strictes en termes de coût, performance et durabilité.

A travers le monde, des objectifs ont été fixés pour permettre la commercialisation de ces piles comme générateurs électriques. Parmi les objectifs, l'augmentation des performances, la diminution des prix et l'allongement de la durée de vie sont actuellement les enjeux majeurs.

Quoique des prototypes soient déjà fabriqués avec succès, un certain nombre de verrous technologiques limitent pour l'instant une commercialisation à l'échelle industrielle. Plusieurs problèmes scientifiques et techniques restent à résoudre avant que ces piles à combustibles trouvent une place dans le marché en développement des énergies propres.

Une connaissance détaillée des phénomènes physiques, mécaniques et chimiques se produisant au cœur des piles, ainsi qu'une bonne maîtrise de l'assemblage membrane-électrodes, sont indispensables pour l'optimisation des propriétés de conduction thermique et électrique des matériaux constituant le cœur de ces piles, notamment la couche de diffusion GDL faite à base du tissu de carbone, prise en sandwich entre deux électrodes. Ce tissu de carbone est très utilisé dans le cœur des piles à combustibles. Suite à son anisotropie, il n'est pas facile d'estimer ses caractéristiques thermique et électrique de ce milieu poreux et fibreux. Ainsi, l'influence de tous ces paramètres et l'anisotropie du milieu ne peuvent pas être décrites par les modèles simples. En conséquence, le recours à la détermination expérimentale est généralement indispensable pour une évaluation précise de ces grandeurs, c'est dans cette optique que se situe cette thèse.

Les difficultés majeures viennent de la nécessité de la maîtrise et du contrôle des phénomènes de transferts couplés qui se déroulent dans le cœur des piles. Dans ce contexte, le développement des moyens de caractérisation des composants des piles notamment la GDL ex-situ (par des mesures précises des propriétés des matériaux complexes) et in-situ (par des tests en piles) est incontournable.

Les couches de diffusion sont des milieux poreux anisotropes et les propriétés de transport sont hétérogènes localement. La variation de la conductivité thermique et de la conductivité électrique de ces couches de diffusion GDL en fonction de la compression d'une part, et d'autre part, la variation de ces deux caractéristiques en faisant varier le nombre de couches du tissu de carbone utilisé ont fait l'objectif principal de ce travail.

La structure poreuse et les propriétés de transfert sont souvent déterminées pour un milieu poreux non comprimé. Or, les PEMFC sont des assemblages maintenus sous de fortes contraintes mécaniques engendrées par le serrage à l'aide des boulons des constituants de ces piles, ce qui provoque l'écrasement comme la GDL et tout comme AME.

Dans un premier temps, un mécanisme a été conçu et développé pour déterminer la variation de la conductivité thermique en fonction de la pression du tissu de carbone.

Le développement d'une instrumentation spécifique nous a permis de mesurer la variation de cette conductivité thermique du tissu de carbone GDL en fonction de la pression appliquée. La fabrication au laboratoire d'un dispositif en tantale dit capteur, inséré entre les couches du tissu de carbone a été mis au point pour ces mesures.

Une technique instrumentée par des capteurs à fils thermo résistifs en tantale pour la mesure de cette conductivité thermique du tissu de carbone a été développée. Ce capteur en tantale présente un avantage principal qui réside dans la possibilité d'une isolation électrique par le dépôt d'une couche d'oxyde. Ce type d'isolation électrique a déjà montré son efficacité dans des milieux très agressifs. Il est intégré directement entre les couches du tissu de carbone puis compressé mécaniquement. Plusieurs tests de mesure ont été effectués dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats.

L'utilisation de ce capteur a montré la possibilité de suivre en temps réel, l'évolution de la variation de la conductivité thermique de la GDL lors du serrage de la pile.

En plus de l'influence de la pression sur les propriétés thermiques de la GDL, l'effet de l'épaisseur de ce matériau a été introduit aussi.

Les résultats obtenus, montrent que la conductivité thermique du tissu de carbone GDL augmente de façon monotone avec l'augmentation de la compression. On constate que cette variation reste inchangée pour trois, cinq et sept couches de la GDL. Afin de vérifier l'influence de l'épaisseur de ce matériau sur cette variation, les différentes courbes de la conductivité thermique correspondantes à trois, cinq et sept couches de la GDL obtenues précédemment ont été représentées sur un même graphe. La comparaison des trois courbes obtenues, montre qu'il existe une légère diminution de la conductivité thermique avec la diminution du nombre de couches. Plus précisément, cet effet est lié à l'influence des résistances de contact. Néanmoins, ce phénomène n'est pas significatif dans la méthode THW.

Les expériences menées ont montré l'indépendance de la conductivité thermique mesurée sur le nombre de couches de la GDL utilisé et, par conséquent, justifie la robustesse de la méthode développée et de l'appareillage utilisé.

Pour des faibles compressions (jusqu'à 0,06 MPa)), l'augmentation de la conductivité thermique est multipliée par un facteur de deux par rapport au matériau non comprimé. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution du volume des pores du tissu de carbone pendant la compression. Le tissu de la GDL se comprime de plus en plus, le volume des pores diminue, l'air est évacué et le contact entre les fibres s'améliore, c'est ce qui conduit à une augmentation de la conductivité thermique.

Pour des pressions suffisamment élevées, variables entre 0 jusqu'à 8 MPa correspondant au serrage de la pile et pour différentes couches, les résultats obtenus sont identiques aux précédents.

Une forte dépendance de la conductivité thermique λ de la GDL en fonction de la charge mécanique appliquée a été observée. Les résistances de contact sont avérées négligeables.

La deuxième partie de ce travail examine la qualité d'une méthode diagnostique de la mesure de la conductivité électrique du tissu de carbone GDL en fonction de la compression. Sur le plan de cette conductivité électrique, un dispositif de mesure à 4

pointes a été développé et utilisé au cours des expériences sur des échantillons de géométrie complexe.

Afin de déterminer les conditions optimales du fonctionnement de la pile, une étude sur cette conductivité électrique qui influe sur les performances électriques des cellules a été effectuée. Des codes de calculs numériques 3D simulant la procédure de mesure ont été développés dans le but de déterminer le facteur géométrique.

Les différents résultats expérimentaux obtenus sous différentes pressions sont présentés accompagnés de commentaires portant sur l'influence de la pression sur la conductivité électrique de la GDL. Les résultats ont montré que l'évolution de cette conductivité électrique en fonction de la compression est la même que celle obtenue précédemment pour la conductivité thermique.

Ces résultats obtenus ont fait ressortir que la pression mécanique était le facteur le plus influent dans l'assemblage des constituants du cœur de la pile à combustible. Il est apparu que les caractéristiques thermique et électrique obtenues au cours des expériences augmentent avec l'augmentation de la pression appliquée. Cette augmentation est due à la réduction du volume des pores de la GDL qui a provoqué l'évacuation de l'air et l'amélioration de contact

Les relations expérimentales constitutives peuvent être analysées dans deux régions. Dans la première région, pour de faible compression, nous avons une forte tendance d'augmentation des deux conductivités thermiques et électrique en raison du matériau compacté. Dans la deuxième région pour des pressions suffisamment élevées, l'évolution est moins marquée, on commence à observer une certaine saturation dans l'augmentation des deux conductivités thermique et électrique qui correspond à une structure entièrement compactée.

L'augmentation de ces deux conductivités thermique et électrique, avec le chargement mécanique est remarquée pour les compressions élevées (jusqu'à 8 MPa), mais l'effet est moins prononcé et la dépendance à l'égard $\lambda(p)$ et $\sigma(p)$ est logarithmique

Les valeurs obtenues expérimentalement coïncident globalement avec celles proposées dans la littérature.

La forte influence de ces deux conductivités thermique et électrique du tissu de carbone et le manque de connaissances sur la valeur à leur attribuer nous ont orientés vers une mesure expérimentale de ces paramètres. La structure fibreuse de ces feutres de carbone induit une forte anisotropie. Les résultats obtenus sur divers échantillons ont permis de proposer un encadrement de la conductivité thermique effective de ces diffuseurs poreux dans le sens de l'épaisseur.

Afin de permettre l'optimisation des performances de la pile à combustible, une étude de sensibilité systématique du comportement interne de la pile à chaque paramètre doit être menée. Les mesures in situ étant relativement complexes à mettre en œuvre, cette technique peut venir en complément des mesures expérimentales pour l'estimation de paramètres et peut également servir au diagnostic interne du cœur de pile à partir de mesures globales effectuées hors de la pile.

Une meilleure compréhension des phénomènes de transferts dans une cellule de pile à combustible est évidente. L'objectif est alors d'analyser le comportement interne d'une cellule en fonctionnement, en complément des informations globales relevées. Ces observations permettent de proposer quelques recommandations techniques et technologiques pour l'optimisation énergétique du cœur de pile. Les résultats que nous

avons ici obtenus peuvent être utilisés ultérieurement pour le démarrage de la modélisation numérique de la pile à combustible.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://www.energies-renouvelables.org/>
- [2] GIEC. Climate change 2007. <http://www.ipcc.ch>, 2007.
- [3] M. Durkin. The great global warming swindle. *Documentaire*, 2007
- [4] C. R. Ferguson and A.T. Kirkpatrick. *Internal Combustion Engines - Applied Thermo- Sciences*. John Wiley & Sons, 2001.
- [5] CSHPF. repérer et traiter les intoxications oxycarbonées. Technical report, Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France- Groupe des experts chargé d'élaborer les référentiels de la prise en charge des intoxications oxycarbonées, 2005.
- [6] EIA. International energy annual 2005. Technical report, Energy Information Administration, 2007.
- [7] <http://commons.wikimedia.org/>
- [8] B. Tamain. Quelles solutions pour une politique énergétique respectueuse de l'environnement ? In *Enjeux et perspectives de la recherche en thermique pour la science, l'industrie et l'environnement*. Société Française de Thermique, Janvier 2005.
- [9] A. Le-Douaron. Transport, économie et thermique. In *Enjeux et perspectives de la recherche en thermique pour la science, l'industrie et l'environnement*. Société Française de Thermique, Janvier 2005.
- [10] Institut Français du Pétrole (IFP), L'hydrogène : vecteur énergétique du futur, 2004.
- [11] CLEFS CEA-N°50/51-Hiver 2004-2005, ISSN 0298-6248.
- [12] Action Concertée Energie: Colloque, ENSMA POITIERS, 24, 25, 26 Novembre 2003.
- [13] M. Junker, L. Bocquet, M. Bendif and D.I Karboviac, L'hydrogene pour le transport sur route : réalisations et développements, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2001), 117-130.
- [14] S. W. Cha, R. O'Hayre, Y. Saito and F. B. Prinz, The scaling behavior of flow patterns: a model investigation, *Journal of Power Sources*, Volume 134, Issue 1, 12 July 2004, Pages 57-71
- [15] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. I Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Techniques de l'Ingénieur : Piles à combustibles, 2001 – Réf : D 3340.
- [16] L. J. M. Blomen et M. N. Mugerwa. Fuel Cell Systems. Plenum, New York, 1993. ISBN: 0-306-44158-6.

-
- [17] B.C. H. Steele, A Heinzl, —Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, 414, 345-352
 - [18] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, —Fuel Cells Fundamentals and Applications, *Fuel cells*, 2001, 1, 5-39
 - [19] Didierjean S, Lottin O., Lapique F. , Ramousse J., Boillot M., Maillet D., La pile à combustible : un élément de diversification énergétique. Forces et faiblesses de la pile à membrane échangeuse de protons, *Bulletin de la Société française de physique* 2003, no. 141, pp. 6-9.
 - [20] B. E Conway, B. V Tilak, □ Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H□, *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (22-23), 3571-3594
 - [21] O. Antoine, Y. Bultel, R Durand, —Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 499 (1), 85-94
 - [22] L. You, H. Liu, *A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, p.2277–2287, 2002.
 - [23] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, *Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 94, p.40-50, 2001.
 - [24] T. Berning, N. Djilali, *A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell*, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(12), p.A1589-A1598, 2003.
 - [25] Paul R. Resnick , A short history of Nafion®, *l'Actualité chimique*, 2006, no. 301-302, pp. 144-147
 - [26] Ennajdaoui A., Optimisation des conditions de sytheèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible, Thèse, 2009, Université d'Orleans
 - [27] J.A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185 :3{27, 2001.
 - [28] R. S. Yeo and H. L. Yeager. Structural and transport properties of perfluorinated ion-exchange membranes. In *Modern aspects of electrochemistry*, B. E. Conway, R. E. White and J. O. M. Bockris. Plenum Press, 1985.
 - [29] J.-D. Kim, Y.-I. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, and M. Kunitatsu. Characterization of co tolerance of pemfc by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 140: 313{325, 2001.
 - [30] X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao, H. Na, and C. Zhao. Electrochemical properties

- of sulfonated peek used for ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 254 :147{155, 2005.
- [31] www.nafionstore.com
- [32] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang and R. Datta, *Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 147(9), p.3242-3250, 2000.
- [33] Q. Yan, J. Wu, *Modeling of single catalyst particle in cathode of PEM fuel cells*, Energy Conversion and Management, 49, p. 2425–2433, 2008.
- [34] Wei Sun, B. Peppley, K. Karan, *An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters*, Electrochimica acta, 50(16-17), p.3359- 3374, 2005.
- [35] S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho et T.H. Lee, *Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes*, Electrochimica Acta, 43(24), p.3693-3701, 1998.
- [36] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 135(9), p.2209-2214, 1988.
- [37] E. Middelmann. Improved pem fuel cell electrodes by controlled self-assembly. *Fuel Cells Bulletin*, pages 9{12, 2002.
- [38] S. Escribano, P. Aldebert, and M. Pineri. Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes : electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry. *Electrochimica Acta*, 43(14-15) :2195{2202,1997.
- [39] Alina© 2010 Kitco Metals Inc., 24 hours Spot Platinum (Bid), 26/10/2010.
- [40] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, —Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance□, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 6748-6754
- [41] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars, Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 156(1), p.375-387, 2006.
- [42] W.K. Lee, J.W. Van Zee, A. Jena, K. Gupta, *Characterization of permeability changes and hydrophobic nature of GDL, and correlation with PEMFC performance*, Fuel Cell Seminar 2004, p., 2004.
- [43] C. Lim, C.Y. Wang, *Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell*, *Electrochimica Acta*, 49(24), p.4149-4156, 2004.
- [44] M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(8), p.A1173-A1180, 2004.

- [45] G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, C.S. Kim, Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC, *Journal of Power Sources*, 131(1-2), p.182- 187, 2004.
- [46] Tero Hottinen, Olli Himanen, Suvi Karvonen, Iwao Nitta *Journal of Power Sources* 171(2007) 113–121
- [47] Woo-kum Lee a, Chien-Hsien Ho a,1, J.W. Van Zee a, Mahesh Murthy b *Journal of Power Sources* 84 _1999. 45–51
- [48] Valentina Alina ILIE, Contribution à l'optimisation des AMEs et au développement des métrologies spécifiques pour les piles à combustible PEMFC et SAMFC, POITIERS 2010
- [49] Weissmann M., Coutanceau C., Brault P., Léger J.-M., Direct platinum deposition on ionic conductive membranes and evaluation of the electrocatalytic activity towards oxygen reduction, *Electrochem. Comm.*, 2007, 9 pp. 1097-1100.
- [50] Ren X., Wilson M. S., Gottesfeld S., High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(1), pp. L12-L15.
- [51] Sun L., Ran R., Shao Z., Fabrication and evolution of catalyst-coated membranes by direct spray deposition of catalyst ink onto Nafion® membrane at high temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(7), PP.2921-2925.
- [52] Taylor A. D., Kim E. Y., Humes V. P., Kizuka J., Thompson L. T., Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2007, 171(1), pp. 101-106.
- [53] POURCELLY (G), OIKONOMOU (A), GAVACH (C) and HURWITH (HD), 1990, Influence of the water-content on the kinetics of counterion transport in perfluorosulfonic membranes, *Journal of electroanalytical Chemistry*, 287-1, 43-59.
- [54] MARCHAND (M), 1998, *Gestion de l'eau dans les piles à combustible*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
- [55] ZAWODZINSKI (TA), DAVAY (J), VALERIO (J) and GOTTESFELD (S), 1995, *the water content dependance of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes*, *Electrochimica Acta*, 40-3, 297-302.
- [56] Anne-Sophie Corbeau. Les piles à combustibles. <http://www.annso.freesurf.fr/liens.html>, Décembre 2003
- [57] F. De Bruijn, —The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications, *Green Chem.*, 2005, 7, 132-150
- [58] <http://www.bloomberg.com/news/2010-05-06/toyota-targets-50-000-range-for-hydrogen-powered-sedan-planned-by-2015.html>.

-
- [59] <http://www.afh2.org/f/index.php>, révision de Janvier 2006
 - [60] D. Chu, R. Jiang, K. Gardner, R. Jacobs, J. Schmidt, T. Quakenbush et J. Stephens. Polymer electrolyte membrane fuel cells for communication applications. *Journal of Power Sources*, 96 (2001), 174-178.
 - [61] M. Cropper. Fuel Cell Market Survey: Portable Applications. *Fuel Cell Today*, 18 septembre 2002.
 - [62] Initiations aux transferts thermiques, J.F. SACADURA technique et documentation 1980 édition Tec& Doc Paris
 - [63] Transferts thermiques, Mécanique des fluides anisothermes Dunod Paris 1998 Jean Taini, J. P. Petit
 - [64] Neil.Ashcroft, N.David Mermin, Physique des solides, EDP Sciences (2002).
 - [65] Valdes, L. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2):420{427, 1954.
 - [66] Van der Pauw, L. A method of measuring resistivity and Hall effect on lamellae of arbitrary shape. *Philips technical review*, 20 :220-224, 1958.
 - [67] Van der Pauw, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13 :1-9, 1958.
 - [68] Topsoe, H. Geometric factors in four point resistivity measurement. *Bridge Technology*, 1968.
 - [69] Uhler, A. *Bell System Tech. J*, 34 :994, 1955.
 - [70] Uhler, A. The potentials of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor. *Bell System Tech. J.*, 34 :105{128, 1955.
 - [71] Smits, F. *Bell System Tech. J.*, 37:711{718, 1958.
 - [72] Ludovic MADIÉ, Contribution au développement d'outils de modélisation et de diagnostic des piles à combustible de type PEM , Poitiers juin 2009
 - [73] Julien Ramousse Transferts couplés masse-charge- chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, 2005 Nancy
 - [74] A. Alloush, W.B. Gosney, W.A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* 3, 225 (1982)
 - [75] R.A. Perkins, M.L.V. Ramires, C.A. Nieto De Castro, *J.Res.Natl. Inst. Stand. Technol.* 105, 221 (2000)
 - [76] J.J. Healy, J.J. De Groot, J. Kestin, *Physica C (Amsterdam)* 82, 392 (1976)
 - [77] Y. Nagasaka, A. Nagashima, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 14, 1435 (1981)

- [78] S.G.S. Beirao, M.L.V. Ramires, M. Dix, C.A. Nieto De Castro, *Int. J. Thermophys.* 27, 1018 (2006)
- [79] J. Bilek, J. Atkinson, W.A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* 27, 1626 (2006)
- [80] J. Bilek, J. Atkinson, W.A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* 28, 496 (2007)
- [81] J.P. Garnier, J.P. Maye, J. Saillard, G. Thévenot, A. Kadjo, S. Martemianov, *Int. J. Thermophys.* 29, 468 (2008)
- [82] Kadjo A., Garnier J.P., Maye J.P., Martemianov S., *International Journal of Thermophys* 29 (2008) 3, pp. 1267.
- [83] J. Ge, A. Higier, H. Liu, *J. Power Sources* 159, 922 (2006)
- [84] P. Zhou, C.W. Wu, G.J. Ma, *J. Power Sources* 163, 874 (2007)
- [85] L. Zhang, Y. Liu, H.S. Shuxin Wang, Y. Zhou, S. Jack Hub, *J. Power Sources* 162, 1165 (2006)
- [86] P. Zhou, C.W. Wu, G.J. Ma, *J. Power Sources* 159, 1115 (2006)
- [87] P. Zhou, C.W. Wu, *J. Power Sources* 170, 93 (2007)
- [88] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Hoc, C.W. Lind, J. Wertze, *J. Power Sources* 194, 146 (2009)
- [89] Z.Y. Su, C.T. Liu, H.P. Chang, C.H. Li, K.J. Huang, P.C. Sui, *J. Power Sources* 183, 182 (2008)
- [90] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, *Int. J. Therm. Sci.* 47, 1 (2008)
- [91] N. Djilali, D. Lu, *Int. J. Therm. Sci.* 41, 29 (2002)
- [92] G. Karimi, X. Li, P. Teertstra, *J. Electrochim. Acta* 55, 1619 (2010)
- [93] P.J.S. Vie, S. Kjelstrup, *J. Electrochim. Acta* 49, 1069 (2004)
- [94] P.T. Nguyen, T. Berning, N. Djilali, *J. Power Sources* 130, 149 (2004)
- [95] H. Ju, H. Meng, C.Y. Wang, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48, 1303 (2005)
- [96] M. Khandelwal, M.M. Mench, *J. Power Sources* 161, 1106 (2006)
- [97] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, *Int. J. Therm. Sc.* 47, 1 (2008)
- [98] S. Escribano, J.F. Blachot, M. Etheve, A. Morin, R. Mosdale, *J. Power Sources* 156, 8 (2006)
- [99] D. Bograchev, M. Gueguen, J.C. Grandidier, S. Martemianov, *J. Power Sources* 180,

393 (2008)

- [100] S. Martemianov, M. Gueguen, J.C. Grandidier, D. Bograchev, J. Appl. Fluid Mech. 2, 49 (2009)
- [101] A. Kusoglu, A.M. Karlssona, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, J. Power Sources 161, 987 (2006)
- [102] D. Bograchev, M. Gueguen, J.C. Grandidier, S. Martemianov, Int. J. Hydrogen Energy 33, 5703 (2008)
- [103] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford University Press, London, 1959)
- [104] Kerrec O., Devilliers D., Groult H., Chemla M., Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum, *Electrochimica Acta* (1995) 40, pp. 719-724.
- [105] Chaneliere C., Autran J.L., R.A.B. Devine. Tantalum pentoxide thin film for advanced dielectric applications, *Materials Science and Engineering* (1998) R22, pp. 269-322.
- [106] Garnier J.P., Maye J.P., Saillard J., Thevenot G., Kadjo A., Martemianov S., *Int. J. thermophys* (2008) 29, pp. 468.
- [107] Toray Industries Inc., Toray Carbon Paper, Toray Industries Inc., Advanced Composites Department (2001)

ANNEXES

Thermal-Conductivity Characterization of Gas Diffusion Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers under Mechanical Loading

M. Hamour^{1, 2}, J.P. Garnier¹, J.C. Grandidier¹, A. Ouibrahim², S. Martemianov^{1,*}

¹ Institut Pprime UPR du CNRS 3346 - CNRS. Université de Poitiers. ENSMA
Département Fluides, Thermique, Combustion et Département Physique et Mécanique des Matériaux
ESIP – Bâtiment Mécanique, 40 avenue du Recteur Pineau, F86022 Poitiers Cedex

² Laboratoire d'Energétique Mécanique et Matériaux - LEMM, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.

*To whom correspondence should be addressed. e-mail: serguei.martemianov@univ-poitiers.fr

Abstract Accurate information on the temperature field and associated heat transfer rates is particularly important for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and PEM electrolyzers. An important parameter in fuel cell and electrolyzer performance analysis is the effective thermal conductivity of the gas diffusion layer (GDL) which is a solid porous medium. Usually, this parameter is introduced in modeling and performance analysis without taking into account the dependence of the GDL thermal-conductivity λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$) on mechanical compression. Nevertheless, mechanical stresses arising in an operating system can change significantly the thermal-conductivity and heat exchange. Metrology allowing the characterization of the GDL thermal conductivity as a function of the applied mechanical compression has been developed in this study using the transient hot-wire technique (THW). This method is the best for obtaining standard reference data in fluids, but it is rarely used for thermal- conductivity measurements in solids. The experiments provided with Quitech carbon cloth indicate a strong dependence (up to 300 %) of the thermal conductivity λ on the applied mechanical load. The experiments have been provided in the pressure range $0 < p < 8$ MPa which corresponds to stresses arising in fuel cells. All obtained experimental results have been fitted by the equation $\lambda = 0.9 \text{ Log } (12p+17).(1-0.4e^{-50p})$ with 9 % uncertainty. The obtained experimental dependence can be used for correct modeling of coupled thermo / electro / mechanical phenomena in fuel cells and electrolyzers. Special attention has been paid for justification of the main hypotheses of the THW method and for estimation of possible influence of the contact resistances. For this purpose, the measurements with a different number of carbon cloth have been provided. The conducted experiments indicate the independence of the measured thermal conductivity on the number of GDL layers and, thus, justify the robustness of the developed method and apparatus for this type of application.

Keywords: Gas Diffusion Layer, Mechanical loading, PEMFC, PEM electrolyzer, Thermal-conductivity, Transient hot-wire technique.

1. Introduction

Last year hydrogen has become one of the promising solutions for clean energy. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and PEM electrolyzers are the main systems involving in the development of hydrogen energy. The principles of fuel-cell technology are well known but important efforts are still necessary for real commercialization of these devices [1, 2]. The main challenge is related with the development of appropriated materials allowing reduction of the price of the fuel cell and electrolyzers and the extending their life time [1-4]. Another problem deals with heat and water management in fuel-cell stacks [5 - 7].

One of the key components of fuel cells and electrolyzers is the gas diffusion layer (GDL) fabricated typically from highly porous carbon-fiber based paper or cloth. Sometimes other materials are used for GDL manufacturing [2]. The GDL provides the mass transport of reactants to catalytic layers and the evacuation of water and heat produced in electrochemical reactions on the electrodes [1, 2]. Physicochemical and thermal properties of GDLs are very important for optimization of heat and water management. These properties depend on the materials chosen and on using the appropriate fabrication technology.

The influence of mechanical stresses arising in fuel cells on heat transfer should be taken into account; also. Indeed, when the fuel cell is assembled, a certain compression must be exerted to achieve adequate contact between the components and to ensure proper gas sealing. This assembling procedure results in an initial compression of fuel cell components and has a significant effect on the fuel-cell performance and life time [8, 9]. In an operational fuel cell, the heat production via exothermic chemical reactions is responsible for the dilatation due to induced thermo-mechanical stresses. These stresses are sometime more important in comparison to ones in a cold cell and can cause deterioration effects [10, 11]. The high porous structure of a GDL is very sensitive to the applied mechanical load; as a consequence, the physical properties of a GDL are changed under compression and, thus, the mass, heat, and charge transfer are also changed. So, the dependence of the thermal properties of a GDL on mechanical stresses should be taken into account for the correct prediction and management of electrical, heat, and water fluxes in fuel cells and electrolyzers.

The GDL deformation caused by the clamping force affects the contact resistance, the GDL porosity, and the cross-section area of the gas channels. To explore the effects of GDL compression on fuel-cell performance, several studies have been carried out. For example, the measurements of polarization curves indicate [12] that PEMFC performance can increase with a compression increase. Using finite-element and finite-volume methods, Zhou et al. [13] have studied the elastic deformation of the GDL, the mass transport of the reactants and products and reported that there exists an optimal clamping force resulting in the maximal electrical power density. The effect of the clamping force on the interfacial contact resistance between the bipolar plates and the GDL has been studied in [14]. It has been reported, also, that there existed an optimal rib width of the bipolar plates assuming a reasonable compromise of a low interfacial contact resistance and high porosity of the GDL [15]. The numerical results [16] show that a high compression ratio results in a lower porosity of the GDL, which will increase the transport resistance of both the gas and liquid phases. On the other hand, a high compression ratio decreases the interfacial contact resistance and minimizes the electrical resistance inside the fuel-cell. These two effects act together to yield an optimal compression ratio, depending on the properties of the GDLs and other fuel-cell components. The influence of the GDL deformation on the fuel-cell performance depends also on the operating conditions and the thickness of the catalyst layer [16]. Degradation of the GDL under compression leads to the formation of preferential pathways for water transport. Scanning electron microscopy shows that compression of the GDL causes the breakup of fibers and deterioration of the hydrophobic coating [17, 18]. It has been observed that a decrease of the applied stresses would increase the durability of the membrane electrode assembly (MEA) and has a positive effect on the performance of fuel cells [3].

In general, the mechanical stresses generated during cell assembly and arising in as operating cell because of dilatation effects influence the system in contradictory ways. Indeed, a sufficient pressure is necessary to ensure good electrical contact by reducing the contact resistances; on the other hand, too high stresses lead to GDL and/or membrane

damage. To overcome this problem, a perfect knowledge of the coupling between the mechanical and transfer (heat, mass, electrical charge) phenomena is necessary. The identification and quantification of coupling between the physical properties of GDL and the mechanical loading is a necessary step in this direction.

Experimental characterization of existing or developing GDLs is not a trivial problem because this is usually an anisotropic medium. An additional problem is related to the influence of the contact resistance on the measurement procedure; this problem is particular important for characterization of thin samples. For example, samples of Quintech carbon paper with thicknesses varying from 190 μm to 280 μm have been tested in [19] using a constant heat flux method; the authors reported dispersion for the effective thermal conductivity between 0.2 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to 1.6 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The main ambiguity is reported for the thinnest sample; evidently the problem is related to the measuring procedure and the contact resistance. The reported dispersion [19] for a relatively thick sample of SGL Carbon (420 μm) is less important (between 0.26 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and 0.34 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); nevertheless, the problem of the contact resistance is also not negligible in this case. Recent experimental studies [20] provided by means of the constant heat flux method show that the through-plane thermal conductivity for a SpectraCarb untreated GDL varies from 0.26 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to 0.7 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ when the compression load increases from 0.7 bar to 13.8 bar. The range of the reported data [21- 26] on the GDL thermal conductivity is very large; it varies between 0.20 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to 2.94 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Experimental determination of the influence of mechanical loading on the GDL thermal conductivity is the main goal of this work. The transient hot-wire method (THW) [27-30] is used for this purpose in order to avoid the problem related with the influence of the contact resistance on the measurement procedure. This method is well adapted for measurements in liquids [31- 35], but the possibility of its application for characterization of porous solid media is an open question. For justification of THW measurements in porous media and estimation of possible errors related with the contact resistance, samples with different thicknesses have been tested. The experiments have been performed in the range of mechanical loading which corresponds to stresses arising in an operating fuel cell. The level of these stresses has been estimated using previously provided numerical simulations [11]. The obtained experimental results can be used for correct estimation of heat transfer processes in operational fuel cells and for optimization of the heat management in fuel-cell stacks. In particular, these experimental data open a possibility for modeling of coupled thermo-mechanical, and mass and electrical charge transfer phenomena.

2. Transient Hot-Wire Method

The transient hot-wire (THW) method is the best for characterization of the thermal conductivity of fluids, but it is rarely used for experiments in solids. This method is based on measurements of the dynamic temperature response $T(t)$ of a long wire embedded in the tested material. A constant electrical current in the wire results in a nearly constant line source of a heat flux. The theoretical solution of the non-stationary heat transfer problem is known [27- 33, 36] for the ideal infinitely long wire. Assuming that the physical properties do not vary during a measurement and heat is generated from a wire of zero radius, the temperature rise $\Delta T(t)$ at the extremity of the wire can be represented by

$$T(t) - T_0 = \Delta T(t) = \left(\frac{q}{4\pi\lambda} \right) \ln \left(\frac{4Fo}{C} \right) \quad (1)$$

where T_0 is the initial wire temperature; t is the time; q is the applied heat flux per unit length ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$); λ is the thermal conductivity of the medium ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); and $C = e^\gamma = 1.781$, with γ Euler's constant ($\gamma = 0.5772$). The Fourier number F_0 in Eq.1 is defined as

$$F_0 = \frac{at}{r_0^2} \quad (2)$$

Here $a = \frac{\lambda}{\rho C}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) is the thermal diffusivity of the medium and r_0 is the wire radius.

Equation 1 is an analytical solution of an ideal thermal-conductivity model for heat generated from a line into an homogeneous and isotropic medium. Usually, a GDL is an anisotropic medium; thus, the use of Eq.1 leads to an effective value of the thermal conductivity in this case (more precisely, to the thermal conductivity in the radial direction).

Equation 1 is valid only for $F_0 \gg 1$ and over a limited time interval when convective motion in liquids is not important. Another limitation is related with the necessity to avoid the boundary effects (arrival of the thermal wave to the extremity of the sample). In principle, the convective limitations do not occur in solids. Nevertheless, the GDL is a porous medium with a relatively small inclusion of air. The natural convection of air due to heating can provoke, in principle, some convective effects; thus, justification of the applicability of the THW method for this type of application is necessary. Another problem can arise due to the influence of the contact resistance on the measurement procedure. This problem is very important when stationary methods for thermal-conductivity measurements are used [19]. In this study, experiments with samples of different thicknesses are provided in order to estimate the effect related with the contact resistance and to justify the applicability of the THW method.

In practice, the measured response is the electrical potential $e(t)$ at the terminals of the wire. The rise of the electrical potential is related to the temperature increase ΔT (resulting from the Joule effect related with a passing constant current i) by means of the following equation:

$$e(t) = R(t)i = R_0(1 + \beta_0 \Delta T(t))i, \quad (3)$$

where $R(t) = R(T(t))$ is the instantaneous electrical wire resistance. The wire temperature coefficient β_0 is defined for $R(T_0) = R_0$; this coefficient is deduced from an experimental calibration.

Equations 1 and 3 lead to the following relation for the thermal-conductivity λ :

$$\lambda = \left(\frac{qR_0\beta_0 i}{4\pi} \right) \left(\frac{de(t)}{d(\ln t)} \right)^{-1}, \quad (4)$$

where $de(t) / d(\ln(t))$ is a numerical constant deduced from experimental data for t values that satisfy the preceding assumptions (heat transfer in an infinite medium without convection).

3. Experimental Apparatus and Procedures

3.1 Sensing Element: Tantalum Hot Wire

Using the THW method for GDL thermal-conductivity measurements is not a trivial problem because it is necessary to provide electrical isolation of the sensitive element. For this reason, recently developed [34, 35] instrumentation has been employed in the present study. A straight tantalum wire (purity of 99.9 %) of about 26 mm in length and 25 μm in diameter has been used as the sensing element. The prongs which support the wire are inserted in a Kapton frame. The sensing wire is spot welded at its ends to 0.125 mm diameter tantalum wires, see Fig. 1, and inserted between the carbon cloth layers. This assembly provides a four-wire measurement method. The sensing element (hot wire of 25 μm in diameter) is electrically insulated (after spot-welding of the hot wire on the prongs) with a coating layer of tantalum pentoxide (Ta_2O_5), according to the procedure described in [29]. This coating layer, with a thickness of about 70 nm, is formed by anodization and has proved to be strongly adherent and electrically efficient. The precise length of the wire is determined by mean of a caliper and with a photographic picture.

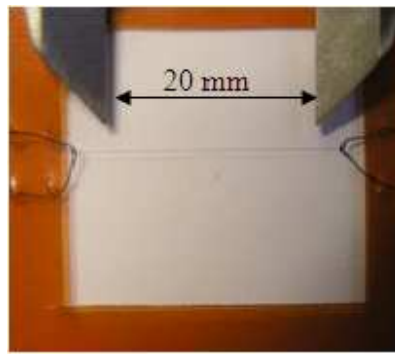


Fig. 1 : Tantalum hot wire

3.2 Data Acquisition System

A block diagram of the electrical measuring system is shown in Fig. 2. It is composed of the measuring device (tantalum hot wire), a source meter (Keithley 2400), a nanovoltmeter (Keithley 2182), and a microcomputer which links and controls the two meters. The four-wire method has been used for data acquisition. The precision of the sourcing current in the working range (0 to 100 mA) is 0.034 %. Because of the limited measurement capabilities of this meter, a nanovoltmeter has been added to the measurement circuit to ensure better precision. On the 0 to 100 mV range, the resolution of this meter is 10 nV and the uncertainty over one year is better than 30 ppm of reading. The acquisition frequency of the source meter and nanovoltmeter can vary, depending on the choice of the integration time NPLC (number of power line cycles). In order to provide the best signal-to-noise ratio, the typical data acquisition frequency has been usually 10 Hz.. A LabView[®] program (National Instruments), specifically written for this application, controls the meters and reads the data.

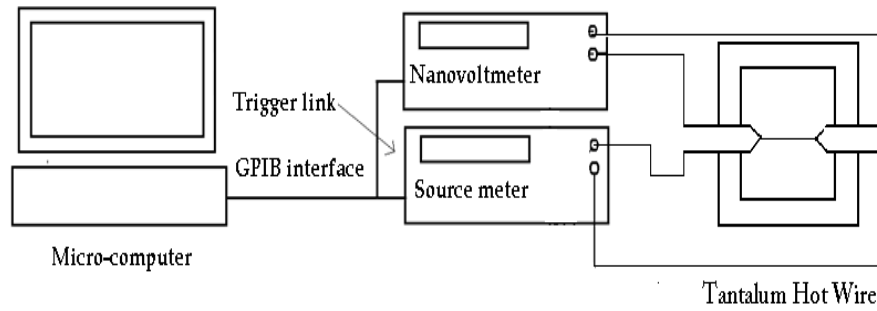


Fig. 2 : Block diagram of the measuring system

For all the experiments, the electrical current (supplied by the Keithley 2400 source meter) is fixed. The applied electrical current gives rise to a constant heat flux in the heating wire (an accurate calibration of this wire is necessary). During the time when the thermal perturbation does not yet reach the boundary, the hypothesis of a semi-infinite medium is valid, the heat flux can be considered as radial, and Eq. 1 can be used. The nonlinearity of the $e = f(\ln(t))$ curve indicates that a measurement at long time intervals is not valid.. The automation of the data acquisition procedure allows recording the response in term of the tension variation $e(t)$ which permits evaluation of the electrical power via its resistance and thus calculation of the thermal conductivity of the medium.

3.3 Mechanical Loading

The goal of this paper deals with a study of the dependence of GDL thermal properties on the applied mechanical load. A special device has been developed to measure the equivalent thermal conductivity of this material subjected to various mechanical loads providing by pressure variations. The hot wire for thermal-conductivity measurements has been embedded between two GDLs (multilayers of carbon cloth) which have been compressed mechanically. As the first step, tests were performed at low pressures by applying very precise masses ranging from 78 g to 12579 g. By means of this loading, a high precision of measurements has been assumed.

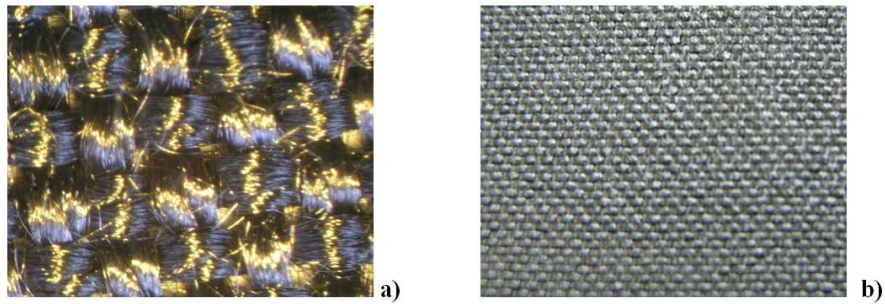
In the second step, the same tests were performed using a mechanical press to reach high pressures corresponding to the load arising in operational fuel cells. In these experiments, the pressure has been varied up to 8 MPa and has been applied progressively step- by- step on the device containing the GDLs.

3.4 GDL Carbon Cloth

The tested GDL material is Quintech (commercial use) carbon cloth. It is used in fuel cell applications because of its high porosity, and good thermal and electrical properties. This porous material has a fiber structure, see Fig. 3. Moreover, this carbon cloth was coated in house with 30%wt PTFE. The physical-mechanical- electrical property parameters of this material are listed in Table 1.

Table 1 Physical –mechanical- thermal properties of Gas Diffusion Layer GDL

Properties (units)	Value
Area (cm ²)	5 × 5
Bulk density (g. cm ⁻³)	0.45
Diameter of fibbers (μm)	10
Electrical conductivity (S. cm ⁻¹)	112
Poisson's ratio	0.09
Porosity (%)	78
Specific heat, Cp, J. kg ⁻¹ . k ⁻¹	500
Thickness (mm)	0.280
Young's modulus (GPa)	6.3

**Fig. 3 : Carbon cloths**

The thermal conductivity of a porous, fibrous medium is not only poorly known, but also quite difficult to evaluate. This is the case for carbon cloth which is used as a GDL in fuel cells. The existing data and correlations are relatively limited [19 - 26] and usually do not take into account the dependence of the thermal conductivity on mechanical loading. On the other hand, mechanical stresses in operating fuel cells vary significantly [8, 11] and the dependence of the thermal properties on loading should be taken into account for correct prediction of the heat exchange in fuel-cell stacks.

4. Experimental Results

4.1 Probe Calibration Procedure and THW Measurements

It has been observed [29, 34, 35], that the temperature coefficient β_0 of tantalum wires in THW measurements can vary slightly with manufacturer, probably because of impurities. So, each probe has to be calibrated before the thermal-conductivity measurements.

The probe calibration has been performed in a thermostatic bath for temperatures from 0 °C up to 25 °C; the electrical resistance R versus temperature T plot is shown in Fig. 4. The calibration confirms the excellent linearity (in agreement with Eq. 3) between R and T ; the temperature coefficient is equal to $\beta_0 = 3.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. It should be noted that the anodic oxidation process of forming the Ta_2O_5 oxide layer does not change the temperature coefficient β_0 .

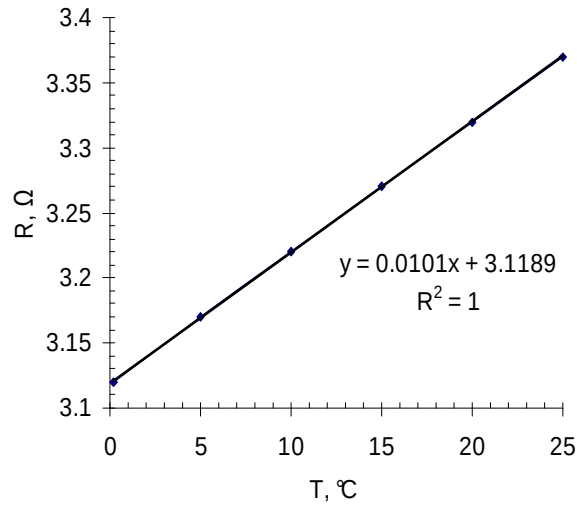


Fig. 4 Probe calibration

Figure 5 presents a typical thermal response of THW measurements with different numbers of GDL layers. An existence of a well pronounced linear part in this curve justifies the applicability of the THW method. It can be noted, also, that the linear part of the curve is more developed for the thick samples in accordance with the theoretical background concerning the estimation of boundary effects. The slope of the linear part of the thermal response is used for calculation of the GDL effective thermal conductivity by means of Eq. 4.

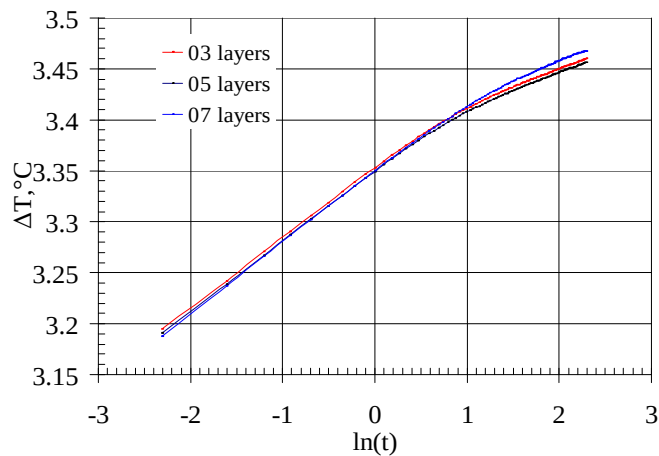


Fig. 5: Thermal response for different numbers of GDL layers

4.2 Weak Compression

Low pressures have been provided by applying progressively precise masses, varying from 78.5 g to 12579 g, on the layers of carbon cloth having 5 cm x 5 cm dimensions. Tests have been conducted using three, five, and seven carbon cloth layers from each side of the hot wire. The employment of different numbers of layers allows confirmation of the

hypothesis of "semi infinite medium" and estimation of the importance of the contact resistances in our experiments.

All the experiments (Fig. 6) indicate that the GDL's thermal-conductivity increases monotonically with the compression increase, whatever the number of layers. Numerous experimental tests have been conducted in order to check the reproducibility of the results at the same operating conditions; the standard deviation of the experimental data is plotted on the figures. In this figure, it can be noticed that the three curves almost collapse on each other. More precise analysis show that the measurements indicate a slight decrease of the thermal conductivity with the number of layers. Sure, this effect is related with the influence of the contact resistances. Nevertheless, this phenomenon is not significant in the THW method. An important (factor of two) and nonlinear increase of the thermal conductivity is noted when the pressure is increased from zero to 0.06 MPa.

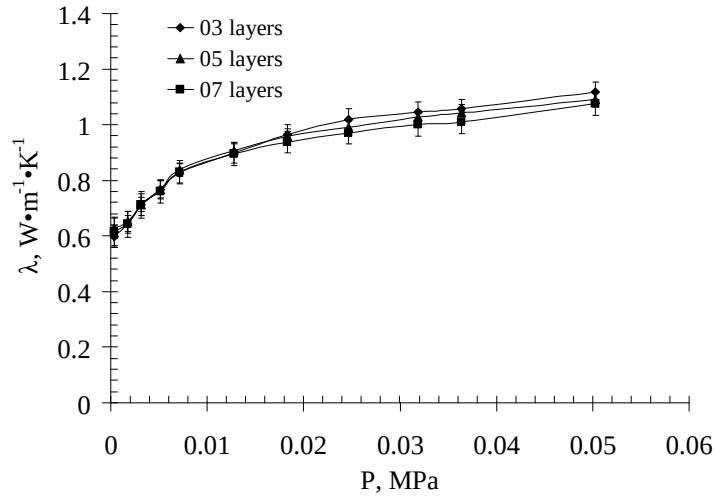


Fig. 6 : Equivalent thermal conductivity versus pressure, weak compression, for 3, 5, and 7 layers of GDL

4.3 High Compression

In the case of high compression, the mechanical load is applied by mean of a power press providing pressure as high as 8 MPa. The results obtained for three, five, and seven GDL layers are presented in figure 7. The same observation, as above, holds also in the case of high compression; the GDL's thermal conductivity increases, monotonically, with the compression increase, whatever the number of the GDL layers.

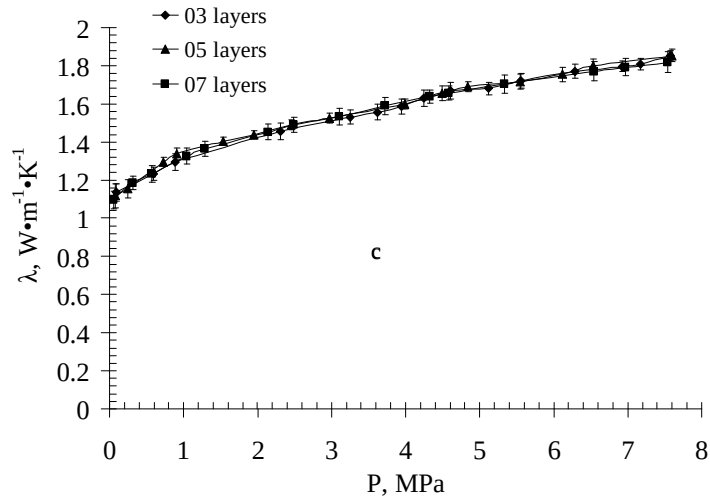


Fig. 7 : Equivalent thermal conductivity versus pressure, high compression for 3, 5 and 7 layers of GDL

The results related to high pressure are plotted in Fig. 7; three curves corresponding to the different number of GDL collapse on each other.

The independence of the obtained results on the number of GDL layers confirms the hypothesis of “semi-infinite medium” and justifies that contact resistances in our experiments are negligible. Thus, it is possible to superpose all curves obtained with different number of GDL layers for weak and high compression, see Fig. 8.

It is interesting to deduce then an empirical correlation for the dependence of the thermal conductivity λ on the applied pressure p . In the range $0 < p < 8$ MPa and for the studied GDL material (Quintech carbon cloth) the equation fits the obtained experimental data within the uncertainty of experimental data.

$$\lambda = 0.9 \text{ Log } (12 p + 17) (1 - 0.4 e^{-50p}) \quad (5)$$

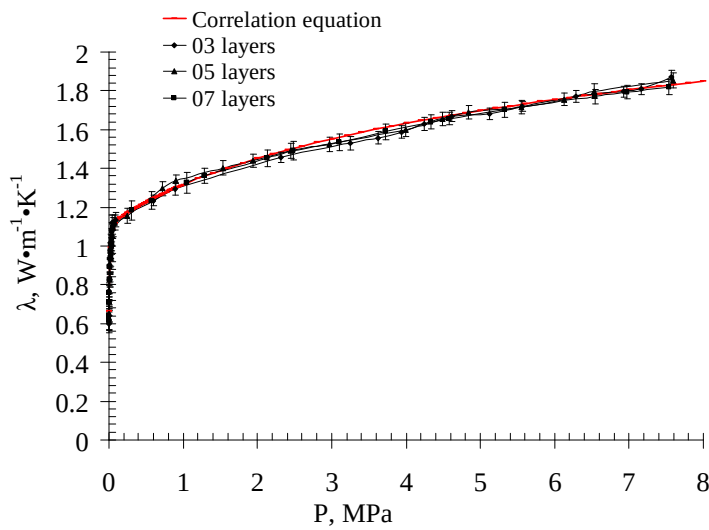


Fig. 8: Dependence of thermal conductivity on applied pressure for 3, 5 and 7 layers of GDL

The main uncertainties related with measurements of the equivalent thermal conductivity come from the end effects of the finite tantalum wire and from the uncertainty due to the determination of the applied heat flux, see Eq. 4. In our experiments, errors due to radiative and convective heat transfer seem to be negligible, this fact has been confirmed by existence of the pronounced linear response on $\Delta T(t) = f(\text{Log } t)$ experimental curves. According to [27- 30, 34, 35], the experimental errors related with THW thermal-conductivity measurements in liquids are about 5 %. Experimental results obtained in this study are within the range of uncertainty of 9 %; this difference is due to the complex nature of the carbon cloth.

5. Discussion and Conclusion

The measuring procedure and apparatus have been developed for a study of the influence of mechanical loading on the GDL thermal conductivity λ . This study is important for reliable characterization of GDL thermal properties in operating fuel cells and electrolyzers. The employed experimental technique is the transient hot-wire method (THW) based on electrically isolated tantalum wires. The THW technique is the standard for characterization of liquids, but its applicability for thermal-conductivity measurements in a porous solid medium, such as a GDL, needs justification.

The thermal conductivity of Quintech carbon cloth under different mechanical loading has been tested. The number of carbon cloths has been varied during experiments for justification of the main hypotheses of the THW method and for estimation of the possible influence of the contact resistances. The conducted experiments indicate the independence of the measured thermal conductivity on the number of GDL layers and, thus, justify the robustness of the developed method and apparatus for this type of application.

A strong dependence of the GDL thermal conductivity λ on the applied mechanical load p has been observed for the tested material. In particular, for weak compressions (up to 0.06 MPa)) the thermal conductivity increases by a factor of two in comparison with a nonloaded material. This result can be explained in that during the compression the air is evacuated from the pores of the GDL, the contact between the fibers is improved, and the thermal conductivity is increased.

The increase of the thermal conductivity with mechanical loading can be noted for high compressions (up to 8 MPa), but the effect is less pronounced and the dependence $\lambda(p)$ is logarithmic. For a sufficiently pressure, we begin to observe some saturation in the increase of the thermal conductivity which corresponds to a compacted structure of the medium.

The experimental uncertainty of the provided experiments is estimated as about 9 %. In the range of studied mechanical loading $0 < p < 8$ MPa, all experimental results within the experimental uncertainty have been fitted by an empirical correlation, see Eq. 5. This correlation can be used for modeling of heat transfer processes in fuel cells and electrolyzers. Indeed, our experiments indicate that the thermal conductivity of a GDL can be changed by a factor of 3 regarding the applied mechanical load. Mechanical stresses in fuel cells are important and strongly depend on the operating conditions. That is why thermo/electro/mechanical coupling is an essential element for understanding the transfer phenomena in fuel cells and electrolyzers. The obtained experimental correlation of the dependence of the thermal conductivity on the applied mechanical load is an indispensable element for the development of appropriate models.

References

1. W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (eds.), *Handbook of Fuel Cell Fundamentals, Technology and Application* (John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2003)
2. S. A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 171(2006)
3. S. Escribano, J. F. Blachot, M. Etheve, A. Morin, R. Mosdale, *J. Power Sources* **156**, 8 (2006)
4. J. Kleemann, F. Finsterwalder, W. Tillmetz, *J. Power Sources* **190**, 92 (2009)
5. Y. Zong, B. Zhou, A. Sobiesiak, *J. Power Sources* **161**, 143 (2006)
6. C. Wen, Y. Lin, C. Lu, *J. Power Sources* **189**, 1100 (2009)
7. S. G. Kandlikar, Z. Lu, *Appl. Therm. Eng.* **29**, 1276 (2009)
8. D. Bograchev, M. Gueguen, J. C. Grandidier, S. Martemianov, *J. Power Sources* **180**, 393 (2008)
9. S. Martemianov, M. Gueguen, J. C. Grandidier, D. Bograchev, *J. Appl. Fluid Mech.* **2**, 49 (2009)
10. A. Kusoglu, A. M. Karlssona, M. H. Santare, S. Cleghorn, W. B. Johnson, *J. Power Sources* **161**, 987 (2006)
11. D. Bograchev, M. Gueguen, J. C. Grandidier, S. Martemianov, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 5703 (2008)
12. J. Ge, A. Higier, H. Liu, *J. Power Sources* **159**, 922 (2006)
13. P. Zhou, C.W. Wu, G. J. Ma, *J. Power Sources* **163**, 874 (2007)
14. L. Zhang, Y. Liu, H. S. Shuxin Wang, Y. Zhou, S. Jack Hub, *J. Power Sources* **162**, 1165 (2006)
15. P. Zhou, C.W. Wu, G. J. Ma, *J. Power Sources* **159**, 1115 (2006)
16. P. Zhou, C. W. Wu, *J. Power Sources* **170**, 93 (2007)
17. L. Cindrella, A. M. Kannan, J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Hoc, C. W. Lind, J. Wertze, *J. Power Sources* **194**, 146 (2009)
18. Z. Y. Su, C. T. Liu, H. P. Chang, C. H. Li, K. J. Huang, P. C. Sui, *J. Power Sources* **183**, 182 (2008)
19. J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, *Int. J. Therm. Sc.* **47**, 1 (2008)
20. G. Karimi, X. Li, P. Teertstra, *J. Electrochim. Acta* **55**, 1619 (2010)
21. N. Djilali, D. Lu, *Int. J. of Therm. Sci.* **41**, 29 (2002)
22. P. J. S. Vie, S. Kjelstrup, *J. Electrochem. Acta*, **49**, 1069 (2004)
23. P. T. Nguyen, T. Berning, N. Djilali, *J. Power Sources* **130**, 149 (2004)
24. H. Ju, H. Meng, C. Y. Wang, *Int. J. Heat Mass Transfer* **48**, 1303. (2005)
25. M. Khandelwal, M. M. Mench, *J. Power Sources* **161**, 1106. (2006)
26. Toray Industries Inc, Toray Carbon Paper, Toray Industries Inc, Advanced Composites Department, (2001)
27. J. J. Healy, J. J. De Groot, and J. Kestin, *Physica*. **82C**, 392 (1976)
28. Y. Nagasaka, A. Nagashima, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14**, 1435 (1981)
29. A. Alloush, W. B. Gosney, W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **3**, 225 (1982)
30. R. A. Perkins, M. L. V. Ramires, C. A. Nieto De Castro, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, **105**, 221 (2000)
31. S. G. S Beirao, M. L. V. Ramires, M. Dix, C. A. Nieto De Castro, *Int. J. Thermophys.* **27**, 1018 (2006)
32. J. Bilek, J. Atkinson, W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **27**, 1626 (2006)
33. J. Bilek, J. Atkinson, W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **28**, 496 (2007)
34. J. P. Garnier, J. P. Maye, J. Saillard, G. Thévenot, A. Kadjo, S. Martemianov. *Int. J. Thermophys.* **29**, 468 (2008)
35. A. Kadjo, J. P. Garnier J. P. Maye, S. Martemianov, *Int. J. Thermophys.* **29**, 1267 (2008)
36. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford University Press, London, 1959)