

Titre: Évaluation par modélisation de l'influence du catalyseur sur les performances de piles à combustible à électrolyte polymère solide
Title: Evaluation by modeling of the influence of the catalyst on the performances of solid polymer electrolyte fuel cells

Auteur: Thiery Talba Kyelem
Author:

Date: 2007

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Kyelem, T. T. (2007). Évaluation par modélisation de l'influence du catalyseur sur les performances de piles à combustible à électrolyte polymère solide [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/8012/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8012/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVALUATION PAR MODÉLISATION DE L'INFLUENCE DU
CATALYSEUR SUR LES PERFORMANCES DE PILES À COMBUSTIBLE À
ÉLECTROLYTE POLYMÈRE SOLIDE

THIERY TALBA KYELEM

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE METALLURGIQUE)

Juin 2007



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-35686-9

Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-35686-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

**
Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉVALUATION PAR MODÉLISATION DE L'INFLUENCE DU
CATALYSEUR SUR LES PERFORMANCES DE PILES À COMBUSTIBLE À
ÉLECTROLYTE POLYMÈRE SOLIDE

présenté par : KYELEM Thierry Talba

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, Doct. d'état, membre et directeur de recherche

MME CIUREANU Mariana, Ph.D., membre

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mon père, lui qui disait que seul le travail anobli l'homme, et à ma mère qui par son exemple m'enseigne le sens de ces mots.

Remerciements

Je voudrais dans ces quelques lignes exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont aidé et soutenu dans la réalisation de ce travail. Mes remerciements vont en particulier à ma famille pour le support qu'elle m'a apporté dans cette initiative comme dans bien d'autres. Au Professeur Savadogo Oumarou pour avoir accepter de diriger ce travail et pour m'avoir patiemment guidé dans sa réalisation, ainsi qu'aux membres de son groupe de recherche dont l'aide m'a été précieuse en plusieurs occasions. Je tiens aussi à remercier Stephen Bramfitt-Reid le gérant de l'équipe de fiabilité chez Rolls-Royce d'avoir accepté les ajustements à mon emploi du temps au travail, qui ont permis la réalisation de ce projet, mes amis, eux en qui je puise l'énergie et la joie de vivre (par ordre alphabétique) Clarisse, François, Houssene, Mariame, Ousmane, Rahel ainsi que Alex, Baptiste, Carole, Christian, Christophe, Enrique, Mathieu, pour leurs enseignements si précieux.

Je voudrais enfin remercier les membres du jury, ainsi que plusieurs autres que je n'ai pu nommer ici.

Résumé

Un modèle mathématique a été utilisé pour étudier l'effet de la structure de couche catalytique, sur les performances d'une pile à électrolyte polymères solides (PEPS). Le modèle, unidimensionnel, est construit à partir des équations de diffusion de Stephan-Maxwell et d'une expression de la densité volumétrique de courant et permet d'analyser l'effet d'un changement de type de quantité ou de géométrie du catalyseur, sur la performance d'une PEPS fonctionnant en régime permanent. La méthode des éléments finis a été utilisée pour discréteriser le système d'équations du modèle donnant lieu à un système d'équations non linéaires. La résolution est ensuite effectuée à l'aide de la méthode de Newton-Raphson.

Les résultats du modèle sont d'abord, comparés à des résultats expérimentaux, afin d'en vérifier la validité et d'en apprêhender les limites. Des résultats de travaux publiés pour une expérience à 90°C, puis des résultats de tests similaires, réalisés sur banc d'essais à des températures de 35 et 70°C sont utilisés à cette fin. Il est ainsi démontré que le modèle prédit correctement les courbes de polarisation courant-potentiel des piles dans tous ces cas. Pour les cas des expériences à 35 et 70°C il faut cependant tenir compte d'un coefficient de diffusion effectif dans la couche de passive d'électrode, qui est significativement réduit à cause de la présence d'eau liquide

Le modèle est ensuite utilisé pour analyser l'effet de changements dans la structure de la couche catalytique d'une cathode théorique, ce qui permet d'établir des stratégies de conception et d'opération des PEPS.

On montre ainsi l'effet d'un changement dans la nature du catalyseur en comparant le platine et certains alliages de palladium, caractérisés par leurs densités de courant d'échange et pentes de Tafel pour la RRO en milieu acide. Les simulations à l'aide du modèle montrent que le gain en performance initialement obtenu par une augmentation de la densité de courant d'échange peut être rapidement perdu, s'il s'accompagne d'un accroissement trop important de la pente de Tafel.

Différentes stratégies sont ensuite envisagées pour augmenter la surface spécifique de catalyseur disponible dans la couche active sans en augmenter la quantité nette. Des changements de forme puis de taille des particules de catalyseur sont effectués ce qui permet de montrer que à masse égale, le remplacement de formes sphériques par des formes respectivement cylindriques ou cubiques, augmente la surface spécifique disponible de 17% et 24% respectivement, et n'induit qu'un gain minime dans la performance d'une PEPS. Le recours à des particules de tailles plus petites est donc déterminant pour une augmentation significative de la performance. Ainsi une réduction des cylindres en disques plats génère une augmentation de 400%, et permet une augmentation significative de la performance.

L'impact d'une augmentation de surface a été analysé de façon plus générale, et montre que le courant connaît une variation d'allure logarithmique dans les régions de potentiel

d'utilisation, tandis que la variation aux fortes surtensions dominées par le transfert de masse est plutôt asymptotique.

Enfin, la microstructure supposée de la couche active de la cathode est variée, les différentes phases en présence (à savoir le polymère électrolyte, le catalyseur et le carbone) étant agglomérées en particules de plus en plus fines. On obtient ainsi une amélioration en performance, qui cependant atteint une limite asymptotique quand le rayon théorique est rapproché de zéro. D'autre part, l'apparition dans ces conditions d'un film de polymère plus épais autour des agglomérats de la couche active, peut réduire significativement le gain obtenu.

Abstract

Numerical simulations based on a one-dimensional model of a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) were performed, to investigate variations in the behavior of the cell, induced by changes in design parameters of the active layer. Building blocks of the model are the Sephan-Maxwell equations for multi-component diffusion, and an expression of the volumetric current density in the active layer. Domain and equations were discretized by linear Finite Elements analysis yielding a non-linear system of equations. The system was solved using a damped form of the Newton-Raphson method.

It was first shown, that the model accurately simulates the currents and potentials of published experimental data obtained with a test a fuel cell at 90°C, and that model results are in agreement with polarization curves of other test fuel cells, on the basis of results obtained in a laboratory at Ecole Polytechnique de Montréal. Temperatures in the latter case were 35 and 70°C, and a proper prediction of the polarization behavior of the cells was achieved after correction of the effective diffusion coefficient in the gas backing layer, to account for reduced porosity induced by the presence of liquid water.

Secondly, the design parameters of the active layer were varied, and the resulting change in fuel cell performance was studied. Bulk platinum, palladium-cobalt and palladium-chrome alloys were investigated as alternate catalyst materials and it was shown that

owing to a much higher Tafel slope for the ORR in acid medium, the bulk platinum performs poorly at operational cell voltages, despite its higher exchange current density. Various strategies to improve total available catalyst area in the active were analyzed for constant loading. First, such alternate particle shapes as cylinders and cubes were compared to spheres (postulated as base case), yielding total area increases of 17% and 24% respectively. Simulated polarization curves for these cases yielded no significant improvement in current at a given cell potential. Particle size reduction by splitting the cylinders into flat discs on the other hand, showed a much more significant improvement, owing to a much higher increase in total area.

It was further shown that, at working cell potentials, the current density increase with available catalyst area is logarithmic. Higher overpotential where mass transport limitations dominate led to an asymptotic relation between current and available catalyst area.

Finally, the microstructure of the active layer was investigated by progressively reducing the model agglomerate radius, yielding an improvement in current density at a given cell potential. A point of diminishing returns is eventually reached, beyond which, size reduction does not induce further improvement. However, radius reduction which may induce an increase of the average film thickness surrounding each agglomerate particle, could lead to loss of the improvement initially yielded by grain size reduction.

Table des matières

Dédicace.....	iv
Remerciements.....	v
Résumé.....	vi
Abstract	ix
Table des matières.....	xi
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures	xiv
Liste des sigles et abréviations.....	xv
Liste des symboles utilisés dans les équations.....	xvi
Liste des annexes	xix
Introduction.....	1
CHAPITRE 1 - Revue de littérature	4
1.1 Description, principe de fonctionnement d'une PEPS.....	5
1.2 Complexité des PEPS, utilité de la modélisation.....	11
1.3 Les modèles existants	14
1.3.1 Modélisation de transfert, gestion de l'eau	18
1.3.1.1 Sous systèmes et caractéristiques modélisés.....	18
1.3.1.2 Techniques de modélisation.....	20
1.3.1.3 Contribution des modèles de transfert d'espèce	21
1.3.2 Modèles d'étude de la polarisation de PEPS	22
1.3.2.1 Sous systèmes et caractéristiques modélisés.....	23
1.3.2.2 Techniques de modélisation utilisées.....	24
1.3.2.3 Contribution des modèles de polarisation.....	25
CHAPITRE 2 - Approche-traitement mathématique.....	27
2.1 Modèle utilisé, avantages et limitations	27

2.2	Pile étudiée, caractéristiques physiques et Hypothèses	29
2.3	Équations.....	32
2.4	Méthodes de résolution	38
2.4.1	Discrétisation des équations.....	38
2.4.2	Résolution du système d'équations.....	42
CHAPITRE 3 - Résultats-discussion.....		44
3.1	Comparaison entre résultats du modèle et résultats expérimentaux.....	45
3.2	Performances de PEPS vs Structure Physique d'électrode	54
3.2.1	Effet de la nature du catalyseur.....	54
3.2.2	Quantité et géométrie de catalyseur	58
3.2.3	Structure microscopique de la couche active	63
CHAPITRE 4 - Conclusion		69
Références.....		74
Annexes.....		81

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Relations entre régions de la CP et parties de l'AME	14
Tableau 3-1: paramètres de l'expérience de Tazi et Savadogo [40]	45
Tableau 3-2: Comparaison entre valeurs expérimentales et résultats du modèle.	47
Tableau 3-3: conditions des expériences à 35 et 70°C	48
Tableau 3-4: propriétés des catalyseurs à étudier; source : [42].	55
Tableau 3-5: rapport surface/poids pour des formes géométriques communes.....	59

Liste des figures

Figure 1-1: Représentation schématique de l'assemblage membrane-électrode d'une PEPS	6
Figure 1-2: Courbe de polarisation d'une pile à combustible expérimentale	8
Figure 1-3: Puissance produite par la pile à combustible étudiée.....	9
Figure 1-4: Principaux types de modèles de PEPS, avantages et inconvénients	17
Figure 1-5: Sous systèmes inclus dans les modèles de transfert.....	19
Figure 2-1: Structure détaillée de l'électrode.....	29
Figure 2-2: Modèle unidimensionnel de cathode de PEPS.....	31
Figure 2-3: discrétisation d'un domaine unidimensionnel.....	39
Figure 3-1: Comparaison Modèle Vs résultats d'expérience à 70°C.....	49
Figure 3-2: Comparaison Modèle Vs résultats d'expérience à 35C	50
Figure 3-3: Concentration en eau dans l'électrode à 70C	51
Figure 3-4: Concentration en eau dans l'électrode à 35°C	52
Figure 3-5: Courbes de polarisation pour les catalyseurs étudiés.....	56
Figure 3-6: Courbes de polarisation en échelle logarithmique	57
Figure 3-7: Courbes de polarisations pour diverses formes de particules de catalyseur .	60
Figure 3-8: variation de la densité de courant avec la surface catalytique active.....	62
Figure 3-9: Effet de la taille d'agglomérat, lambda =500nm.....	65
Figure 3-10: Effet de la taille d'agglomérat, diffusion négligeable.....	66
Figure 3-11: Agglomérat et film de polymère l'entourant.....	67
Figure 3-12: réduction de performance induite par un film de polymère.....	68

Liste des sigles et abréviations

AME	Assemblage Membrane-Électrode
CP	Courbe de Polarisation
MCI	Moteur à Combustion Interne
NASA	National Aeronautics and Space Administration
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEPS	Pile à Électrolyte Polymère Solide
SP	Surface/Poids
RRO	Réaction de Réduction d'Oxygène

Liste des symboles utilisés dans les équations

Symbole	Signification	Unités
A	Surface spécifique de catalyseur.	m^2/m^3
a	Facteur de puissance du coefficient de diffusion binaire effectif	-
a'	Facteur de puissance de la conductivité ionique effective	-
a^{agg}	Facteur de puissance de la diffusivité effective d'oxygène	
c^*	Concentration d'oxygène en solution dans le polymère à l'équilibre avec le gaz entrant	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}$
c^0	Concentration d'oxygène en solution dans l'électrolyte aux conditions standard	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}$
$c_{O_2,g}$	Concentration d'oxygène gazeux dans la couche active	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}$
$c_{O_2,g}^*$	Concentration d'oxygène gazeux dans la couche active, à l'équilibre avec le gaz entrant	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}$
D	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère électrolyte	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{i-j}	Coefficient de diffusion binaire des espèces i, j	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Symbol	Signification	Unités
D_{i-j}^{eff}	Coefficient de diffusion binaire effectif des espèces gazeuses i, j à travers l'électrode	$m^2.s^{-1}$
Eff_1	Facteur d'effectivité de diffusion pour l'agglomérat de catalyseur	-
Eff_2	Facteur d'effectivité de diffusion pour le film de polymère	-
F	Constante de faraday	$C.mol^{-1}$
i_0^0	Densité de courant d'échange standard de RRO sur une surface lisse de catalyseur	$A.m^{-2}$
j	Densité de courant protonique dans la couche catalytique	$A.m^{-2}$
j_{tot}	Densité total de courant protonique, à l'interface membrane/électrode	$A.m^{-2}$
N_i	Flux diffusif de l'espèce gazeuse 'i' à travers l'électrode	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
n	Nombre d'électrons échangés dans la réaction de RRO	-
P	Pression totale à l'anode	Pa
R	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
T	Température d'opération de la PEPS	K
α ,	Coefficient de transfert de charge anodique de RRO	-

Symbol	Signification	Unités
δ	Épaisseur du film de polymère	m
ε_1	Fraction volumique de polymère dans l'agglomérat de catalyseur	-
ε_2	Porosité de la couche active	-
η	Surtension cathodique	V
λ	Rayon de l'agglomérat de catalyseur	m
σ	Conductivité protonique du polymère électrolyte	S.m ⁻¹
σ_{eff}	Conductivité protonique effective	S.m ⁻¹
Φ	Module de Thièle	-

Liste des annexes

Annexe 1 -	Définition des constantes et variables d'équations	81
Annexe 2 -	Définition des fonctions de pondération	82
Annexe 3 -	Définition des constantes d'équations discrètes	83
Annexe 4 -	Paramètres structurels par défaut du modèle	84
Annexe 5 -	Calcul des rapports surfaces/poids des formes géométriques étudiées....	85

Introduction

Les besoins grandissants de la planète en énergie, de même que les problèmes environnementaux liés à l'utilisation des sources d'énergies usuelles que sont les énergies fossiles, l'énergie hydro-électrique ou l'énergie nucléaire motivent de plus en plus à la recherche de sources et vecteurs d'énergies alternatives.

L'une de ces sources de systèmes d'utilisation d'énergie alternative qui aujourd'hui suscite beaucoup d'intérêt, est la pile à combustible, dont le principe a été démontré depuis 1838 et qui peut être utilisée dans différents domaines : i) l'aérospatiale, ii) le transport, et iii) le résidentiel. À titre d'exemple, on peut noter que l'agence spatiale américaine NASA a utilisé des piles à combustible comme source d'énergie électrique pour son programme 'Apollo' dans les années soixante, et continue d'en utiliser dans son programme actuel de navettes spatiales [1].

Cependant, les exigences de marchés matures comme celui de l'automobile en termes performances des véhicules automobiles, impliquent que piles à combustibles en plus de produire une puissance équivalente, doivent être d'une fiabilité et d'une durabilité comparables à celles des moteurs à combustion interne (MCI) employés aujourd'hui.

Les piles dites à électrolyte polymère solide (PEPS) sont l'une des alternatives, considérées comme très prometteuses pour les applications dans le domaine du transport, en raison de leur légèreté et la compacité; à preuve, les véhicules expérimentaux développés par la plus part des constructeurs engagés dans la recherche d'alternatives utilisent ce type de pile qui en plus des qualités citées ci-haut, offre par

rapport au moteur à combustion interne basé sur le cycle de Carnot, l'avantage potentiel d'une efficacité énergétique accrue [2]. En effet, le rendement théorique de la pile ne dépend pas des températures des sources chaude et froide, mais des rapports entre l'énergie utile transformée en travail et l'énergie totale disponible est au moins supérieur à celui des rendements théoriques de Carnot.

L'utilisation à une échelle commerciale importante des PEPS cependant, présente des défis considérables, car plusieurs facteurs limitent les performances de ces piles.

On caractérise le plus souvent les PEPS par la puissance et l'intensité de courant produits par unité de surface d'électrode, à une tension donnée (densité de puissance et densité de courant). Ainsi, on obtient aujourd'hui à température ambiante, des densités de courant d'à peu près 1.2 A/cm^2 à une tension de l'ordre de 600mV; la puissance fournie par unité de surface d'électrode est le produit de la tension et de la densité de courant, soit 700mW/cm^2 .

Le coût des matériaux (catalyseurs, membranes et plaques bipolaires) impliqués dans l'élaboration de la pile, leur disponibilité, leur fiabilité, la facilité de les manufacturer, leur performance pour la conversion de l'énergie chimique en électricité, etc. sont les facteurs qui limitent la production de ces systèmes.

L'une des raisons importantes limitant les performances des PEPS est l'apparition aux électrodes (anode et cathode), d'une surtension d'activation, abaisse, la tension de la pile, quand un courant est produit, surtout à la cathode, où la réduction du potentiel en circuit ouvert de la pile peut aller jusqu'à 200mV [3]. Cette surtension d'activation est liée à la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène qui a lieu à la cathode, qui elle-

même dépend du type et de la configuration du catalyseur utilisé dans la fabrication de cette électrode.

Pour optimiser les performances de leurs piles, les concepteurs de PEPS doivent donc comprendre comment les caractéristiques des catalyseurs influencent leurs performances. Plusieurs modèles mathématiques ont été utilisés afin de décrire les piles à combustibles, et rendre compte de l'influence sur leur performance, de différents paramètres de conception et d'opération; l'amélioration de ses paramètres permettra de rendre le système plus performant en puissance, fiabilité et réduction de coût pour le véhicule.

Le présent travail a pour but l'emploi de modèles mathématiques pour évaluer l'impact que le type et la configuration géométrique des catalyseurs employés ont sur la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène à la cathode, et les implications sur les performances des PEPS.

Tout d'abord, une revue extensive des divers modèles mathématiques développés jusqu'à présent pour décrire les piles à combustibles sera effectuée, afin d'en comprendre la contribution leur importance comme outil d'aide à la conception des PEPS et autres piles à combustibles.

Ensuite, l'approche utilisée pour modéliser la cathode d'une PEPS sera présentée, ainsi que les données utilisées et méthodes de traitement numérique, suivie, d'une présentation et discussion des résultats obtenus.

Une conclusion quant aux réponses apportées et aux voies de recherches suggérées terminera le document.

CHAPITRE 1 - Revue de littérature

Le principe de la pile à combustible aurait été découvert en 1838 par le scientifique allemand Christian Friedrich Schönbein; c'est cependant à Sir William Robert Grove, scientifique britannique, que l'on devrait la première réalisation d'une pile à combustible, en 1843 [1]. Il faut pourtant attendre les années 1960 pour que les premières applications pratiques de l'invention voient le jour, avec notamment le programme «Apollo» de l'agence spatiale Américaine NASA, qui en utilise pour fournir l'électricité de certains des sous systèmes de ses navettes spatiales [1]. Un historique plus complet de l'évolution de la pile à combustible est disponible dans les références [1] et [3].

Dans ce chapitre, une description sommaire d'une pile à combustible et de son principe de fonctionnement sera donnée, afin de présenter les difficultés que peuvent présenter sa conception et sa réalisation; cela permettra d'introduire l'utilité, voire la nécessité des modèles mathématiques comme outil d'optimisation des paramètres de conception et d'opération des PEPS. Ensuite, différentes approches possibles à la modélisation seront présentées, suivies d'une présentation des principaux modèles existants; quelques remarques concernant la contribution que la modélisation à l'essor de la pile à combustible fermeront ce chapitre.

1.1 Description, principe de fonctionnement d'une PEPS

Il existe plusieurs types de pile à combustible, que l'on classifie généralement par leur type d'électrolyte et de combustible; une description et une classification des différents types sont présentées par Vielstich W. et al. [4]. Le présent travail porte principalement sur les piles à combustible de type à électrolyte polymère solide (PEPS); sauf mention explicite du contraire, les termes ‘pile à combustible’ ou ‘pile’ employés ici, feront référence aux PEPS. La description donnée ici est volontairement simplifiée, limitée aux aspects nécessaires à la compréhension de la suite du présent ouvrage. Des descriptions plus détaillées sont présentées dans les références [1], [2], [3].

Une cellule unitaire de pile à combustible à électrolyte polymère solide (PEPS) est schématisée à la Figure 1-1. L'électrolyte polymère et deux électrodes (anode et cathode) qui le cernent de part et d'autre constituent le cœur de la pile, que l'on appelle assemblage membrane-électrodes (AME). Les canaux d'alimentation nécessaires à l'acheminement des gaz ont été omis afin d'alléger la figure. Une pile est en général constituée de plusieurs cellules montées en série et/ou parallèle, pour produire le courant et la tension désirées pour une application donnée.

On fait fonctionner la pile en fournissant de l'hydrogène (H_2) du côté de l'anode, qui s'ionise en ions H^+ . L'électrolyte est conducteur de protons H^+ qui le traversent, tandis

que les électrons empruntent le circuit extérieur, d'une moindre résistance électronique, ce qui crée le courant électrique voulu.

Du coté de la cathode cependant, on fourni de l'oxygène (O_2 pur ou air), qui se combine aux électrons et protons pour former de l'eau (H_2O).

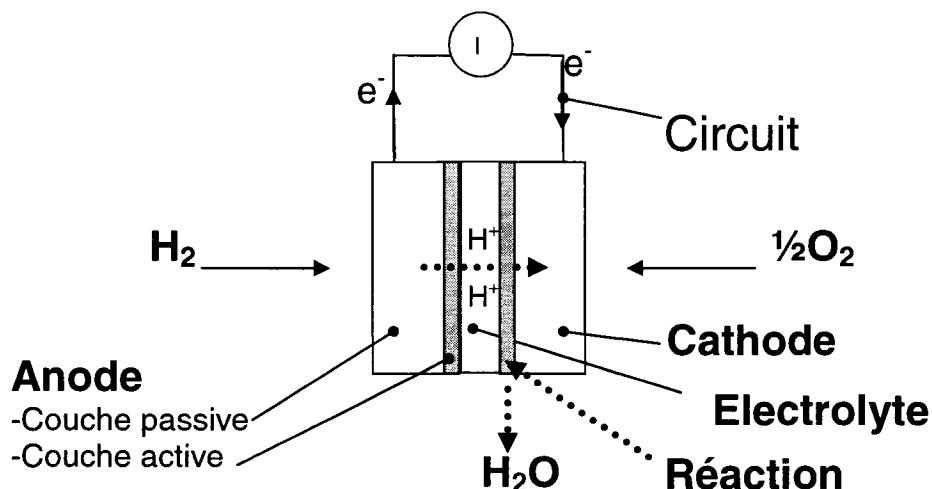
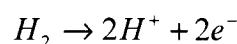


Figure 1-1: Représentation schématique de l'assemblage membrane-électrode d'une PEPS

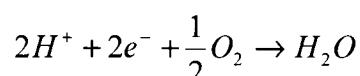
Les réactions chimiques suivantes se produisent :

À l'anode,



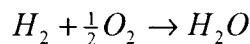
1-1

À la cathode,



1-2

Le bilan des réactions est donc,



1-3

L'intensité du courant obtenu est tout simplement le nombre d'électrons produits par unité de temps, il est donc dépendant de la cinétique des réactions.

En pratique, un catalyseur (présent dans la couche active de l'électrode) est nécessaire pour obtenir une cinétique adéquate, surtout quand les piles opèrent à des températures relativement basses; c'est le cas pour les PEPS, qui en général opèrent à des températures entre 20 et 80°C. Des alliages de métaux nobles, le platine en particulier, sont souvent utilisés comme catalyseurs des piles à combustibles; ces matériaux sont d'un coût élevé.

La puissance (P) générée par une pile à combustible est liée à l'intensité (I) de courant produite à une différence de potentiel (U) donnée par la relation bien connue :

$$P = UI$$

1-4

Elle est donc d'autant plus élevée que l'intensité de courant produite à une tension donnée est élevée. On caractérise le plus souvent les piles à combustible par l'intensité de courant produite par unité de surface d'électrode, ou densité de courant (*i*), que l'on exprime en ampères par centimètre carré (A/cm²).

La Figure 1-2 ci-dessous réalisée à l'aide d'une pile à combustible expérimentale conçue pour fins de démonstration, montre comment la densité de courant varie en fonction de la différence de potentiel entre les bornes de la pile. Une telle courbe est appelée courbe de polarisation (CP) de la pile, et montre que la densité de courant décroît rapidement avec l'augmentation de d.d.p.

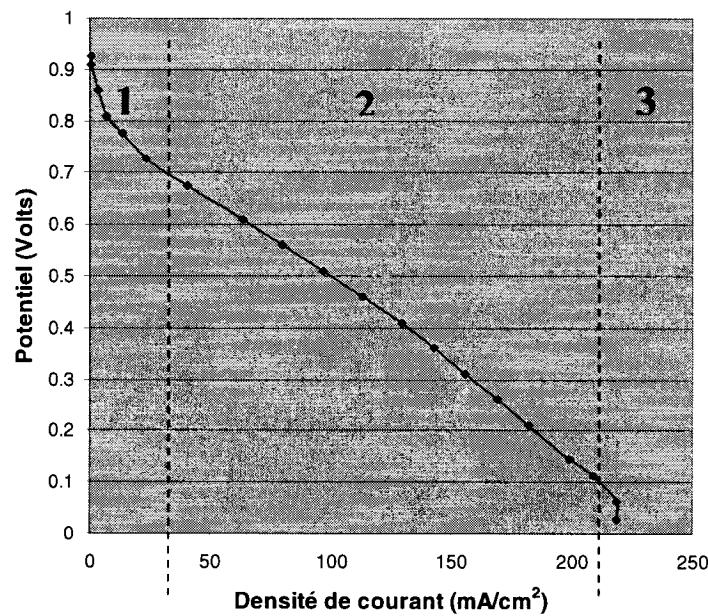


Figure 1-2: Courbe de polarisation d'une pile à combustible expérimentale

Les raisons en sont multiples et chacune des régions numérotées de la courbe est dominée par une ou plusieurs causes.

Région 1 : la chute de courant s'explique surtout par la surtension d'activation qui apparaît aux électrodes et surtout à la cathode, en raison de la faible cinétique de la

réaction de réduction d'oxygène, limitée par la nature et la surface spécifique disponible du catalyseur.

Région 2 : la décroissance linéaire dans cette région est due aux pertes ohmiques, et dépend de la conduction protonique et de la membrane électrolyte, ainsi que de sa perméabilité à l'oxygène et sa capacité de rétention d'eau. La résistance électronique des électrodes et du circuit peuvent aussi influer, quoiqu'elles soient souvent négligeables.

Région 3 : la chute pratiquement verticale du potentiel avec le courant est due aux limites du transport de masse, c'est-à-dire à l'inaptitude à fournir des réactifs en quantité suffisante aux régions actives de l'électrode où ont lieu les réactions chimiques.

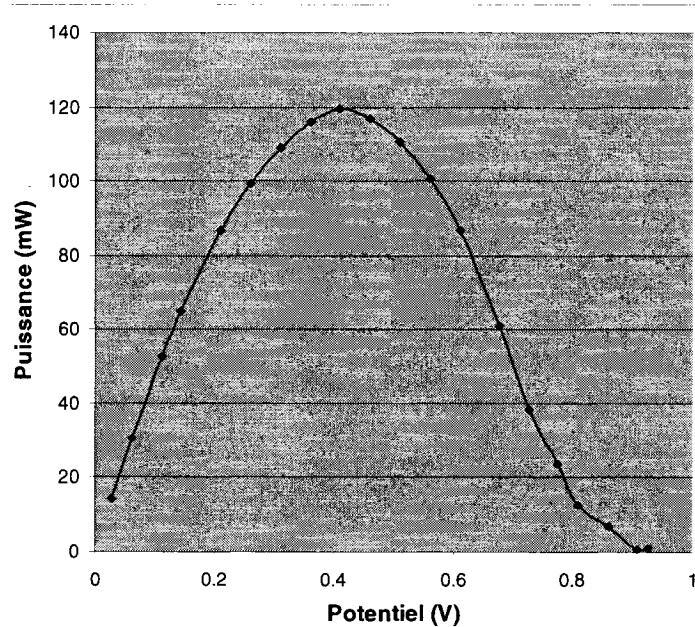


Figure 1-3: Puissance produite par la pile à combustible étudiée.

La puissance produite calculée à l'aide de l'équation 1-4 est montrée à la Figure 1-3 ci-dessus, en fonction de la différence de potentiel. On constate l'existence d'une d.d.p. optimale correspondant à un maximum de puissance. Pour des PEPS fonctionnant à l'air, il est possible aujourd'hui d'atteindre des densités de courants de l'ordre de 1 A/cm², à une d.d.p. de 0.7V [5].

1.2 Complexité des PEPS, utilité de la modélisation

Bien que succincte, la description du paragraphe 1.1 ci-dessus permet de comprendre les difficultés liées à la conception de piles à combustibles.

En effet, on cherche à obtenir un maximum de puissance d'efficacité énergétique, tout en ayant un coût aussi bas que possible; pour des applications comme celle du véhicule automobile ou encore les applications portables (téléphones cellulaires ou ordinateurs portatifs) la légèreté est aussi un paramètre important.

À ces exigences, s'ajoutent celles de fiabilité robustesse et durabilité, qui doivent être comparables à celles des technologies compétitrices, à savoir le moteur à combustion interne, ou les piles au lithium.

L'atteinte de ces objectifs demande la prise en compte des plusieurs facteurs qui en plus d'interagir les uns avec les autres, peuvent avoir des influences contradictoires sur les critères à optimiser.

Ainsi, pour améliorer les performances de la PEPS dans la région 1 de la courbe de polarisation, on accélère la cinétique des réactions en utilisant des catalyseurs à base de platine, matériau d'un coût élevé [2], [6]; des températures et pressions de fonctionnement élevées ainsi qu'un maximum de pureté des gaz contribuent à l'amélioration des performances dans cette région de la courbe de polarisation [2], mais engendrent aussi des coûts supplémentaires. D'autre part, une température d'opération

trop élevée peut endommager la membrane électrolyte dont la résistance à la température est limitée [3], ou encore entraîner son dessèchement ce qui réduit sa conductivité ionique [7].

La recherche d'une faible résistance ionique afin de réduire les pertes ohmiques dans la 2^{ème} région de la courbe de polarisation pousse aussi à réduire l'épaisseur de la membrane électrolyte, ce qui peut avoir un impact négatif sur la robustesse mécanique de l'assemblage membrane-électrode, et dans des cas extrêmes entraîner des courts circuits électriques [2].

Enfin, même si une certaine humidité (concentration en eau) est nécessaire pour maintenir la conductivité ionique de la membrane polymère, il faut la limiter car la présence d'eau dans les électrodes tend à ralentir la diffusion des gaz à travers celles-ci, ce qui entraîne de plus grandes pertes dans la troisième région de la courbe de polarisation [2], [3].

On voit que la performance d'une PEPS donnée dépend de plusieurs facteurs liés par des interactions complexes; les plus évidents sont les températures et pressions ainsi que la composition des gaz entrants, les propriétés mécaniques et électriques des électrodes et de l'électrolyte, ainsi que leur perméabilité à la diffusion des gaz.

Les concepteurs de piles à combustible devront donc en choisir les paramètres d'opération de façon à obtenir les performances requises pour leur application, et sélectionner les matériaux adéquats pour constituer une pile répondant aux exigences;

cela devra se faire en dans l'optique d'une pile au moindre coût possible, ce qui est une difficulté supplémentaire.

L'utilité voire la nécessité de modèles mathématiques est évidente dans ce contexte, car il est faut pouvoir quantifier l'impact des différents facteurs sur les performances des piles à combustible, ce qui passe aussi par la compréhension des interactions entre facteurs.

Le nombre de élevé des paramètres ainsi la complexité de leurs interactions, rend difficile leur prise en compte par un modèle unique, surtout si l'approche envisagée est analytique. On aura souvent recours à des modèles partiels, permettant d'optimiser un nombre de paramètres jugés importants; des modèles de simulation sont en général plus adéquat, dans la mesure où la disponibilité et la puissance croissantes d'outils informatique permet le développement de modèles prenant en compte un nombre élevé de paramètres. Le paragraphe suivant présente un aperçu des modèles utilisés à ces fins.

1.3 Les modèles existants

L'observation des processus physiques et chimiques ayant lieu dans la pile en fonction des régions de la courbe de polarisation et des différentes parties de l'assemblage membrane-électrode permet de se comprendre les exigences d'un modèle complet.

Le Tableau 1-1 ci-dessous résume ces processus.

Tableau 1-1: Relations entre régions de la CP et parties de l'AME

	Région 1 : Activation	Région 2 : Loi d'ohm, transports parasites	Région 3 : transport de masse
Couche passive d'électrode	Transfert de chaleur	Transfert de chaleur Passage d'électrons	Transfert de chaleur Diffusion des espèces, Hydrogène ou Oxygène/Azote et eau (liquide ou vapeur)
Couche Active d'électrode	Transfert de chaleur Réaction d'oxydation (cathode) et réduction (anode)	Transfert de chaleur	Transfert de chaleur Diffusion des espèces jusqu'aux sites d'activité catalytique. Contamination des sites par les impuretés.
Membrane	Transfert de chaleur	Transfert de chaleur Passage des ions, Absorption/rétention d'eau, transport parasite de protons et d'oxygène	Transfert de chaleur

Ainsi, un modèle complet de PEPS, devrait prendre en compte tous les processus du Tableau 1-1, et leurs interactions. L'élaboration de tels modèles peut s'avérer une tâche ardue d'où la nécessité de se restreindre à un sous ensemble suffisant pour les besoins d'une étude donnée.

Okada [8], publie en 2001 une revue des principaux modèles de PEPS. Il distingue deux classes de modèles, à savoir :

- Les modèles décrivant les phénomènes de transfert de masse et chaleur pertinents à la gestion de l'eau dans la pile
- Les modèles ayant pour but l'étude des caractéristiques de polarisation de la pile.

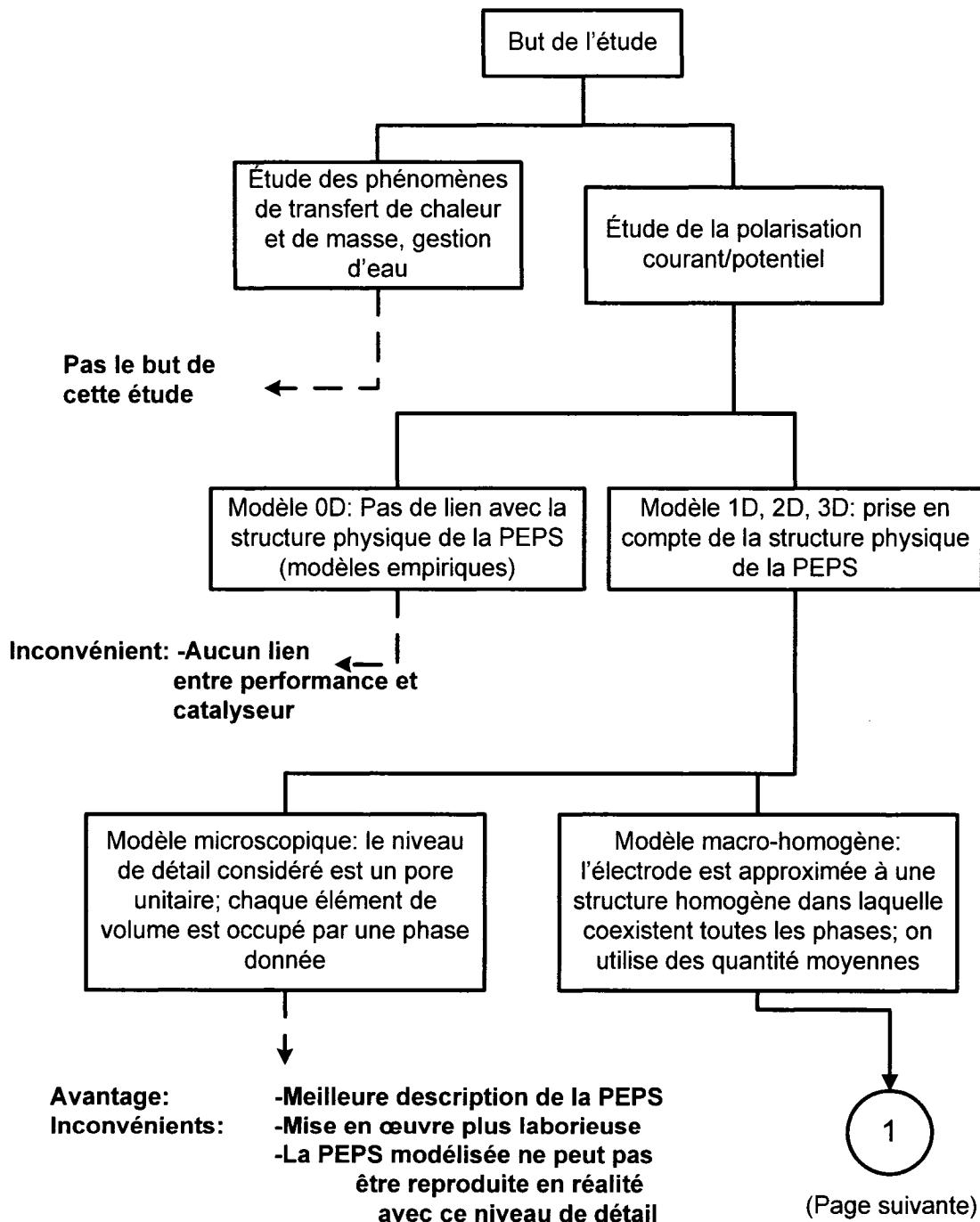
En marge de ces deux types, il existe aussi des modèles ceux ayant pour objet l'étude des processus électrochimiques à un niveau moléculaire; de tels modèles bien que portant sur un aspect fondamental du fonctionnement des PEPS et autres piles à combustible, sont en dehors de la portée du présent ouvrage, dans la mesure ils ne constituent pas des modèles complets de piles; une revue en est donnée par Koper [9].

Une revue plus complète des modèles de PEPS est publiée par Weber et Newman [10], qui classifient les modèles de PEPS suivant différentes typologies, à savoir :

- Le nombre de dimensions géométriques considérées (0-D, 1-D, 2-D, 3-D)
- Le niveau de détail considéré, (approches macroscopiques ou microscopiques)
- Le courant de pensée dont ils sont inspirés ¹.
- Le régime de fonctionnement considéré (transitoire ou permanent)

La Figure 1-4 ci-dessous fait une synthèse des différents types de modèles et de leurs principaux avantages et inconvénients.

¹ Il est généralement accepté [10], [11], [12], que les modèles développés par Bernardi and Verbrugge [13] Springer et al.[14] , et Fuller and Newman [15], ont servi de base à la plus part des modèles subséquents.



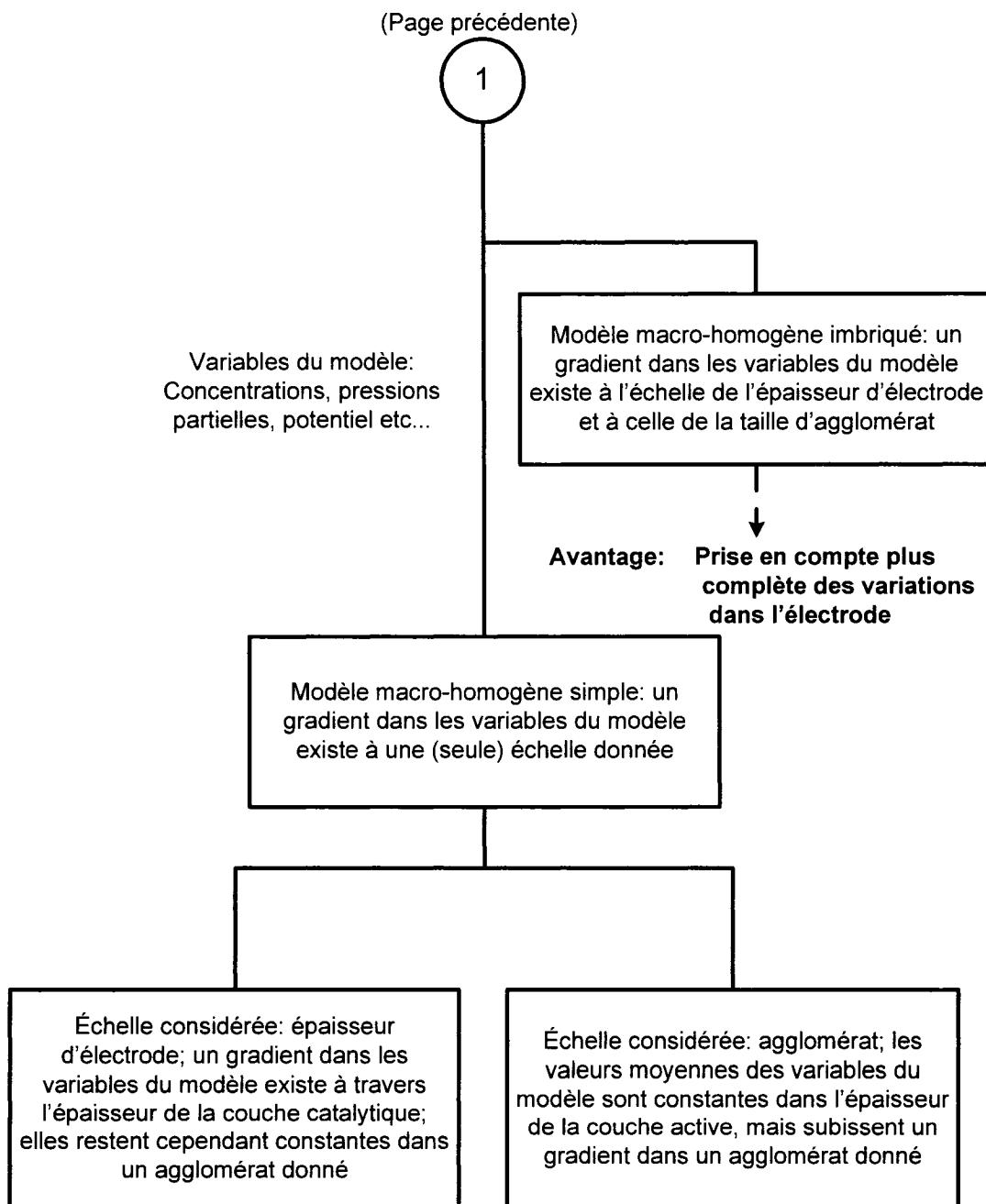


Figure 1-4: Principaux types de modèles de PEPS, avantages et inconvénients

Une présentation succincte des principaux modèles utilisés est donnée ici. La classification utilisée est celle d'Okada afin d'illustrer la contribution que chaque type de modèle a apporté à l'essor de PEPS.

1.3.1 Modélisation de transfert, gestion de l'eau

1.3.1.1 Sous systèmes et caractéristiques modélisés.

Les modèles de ce type incluent une description de l'assemblage membrane-électrode, dans lequel les électrodes sont traitées comme des couches diffusives homogènes [13], [14], [15], [16], [17], [18], caractérisés par leurs coefficients de diffusion pour les différentes espèces, et leur conductivité thermique.

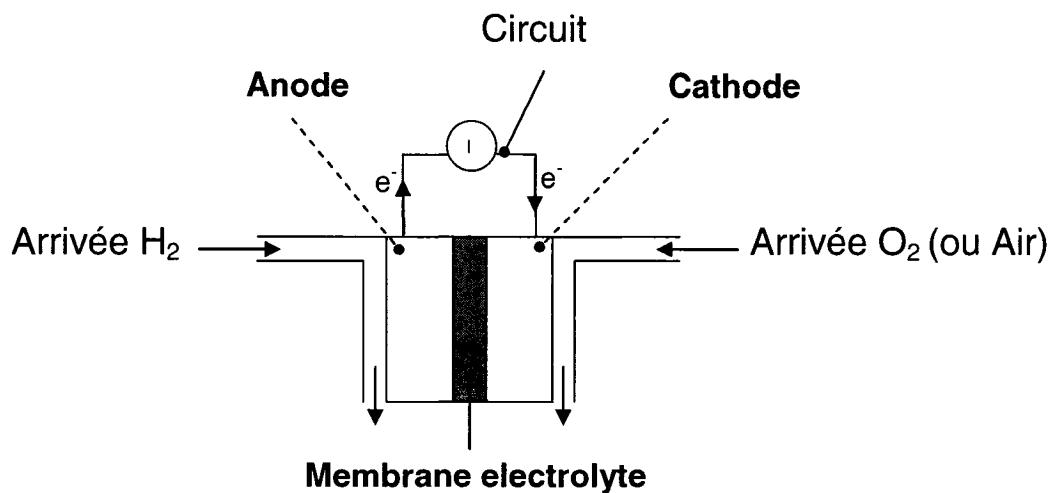
Certains de ces modèles prennent en compte les conduits d'approvisionnement en gaz (Air ou Oxygène pur et Hydrogène, humidifiés ou non) [15], [16], [17], [19] où les paramètres d'importance sont les températures pressions et débits des gaz entrants.

Ces modèles intègrent aussi la conductivité thermique de la membrane électrolyte polymère, ainsi que sa conductivité ionique [13], [14], et peuvent considérer sa variation en fonction de la température et de l'humidité [16], [17], [18]. Le transfert parasite d'hydrogène et d'oxygène à travers la membrane peut aussi être pris en compte [18].

Enfin, il faut noter que si la plus part de ces modèles s'intéressent au fonctionnement d'une cellule individuelle [13], [14], [15], [16], [17], [18], l'assemblage de plusieurs cellules en une pile est parfois pris en compte [19], [20], afin de donner une description

plus proche d'une PEPS réelle. Des représentations schématiques des sous systèmes inclus dans ces deux types de modèles sont présentées à la Figure 1-5 ci-dessous

a) cellule individuelle



b) cellules assemblées en pile

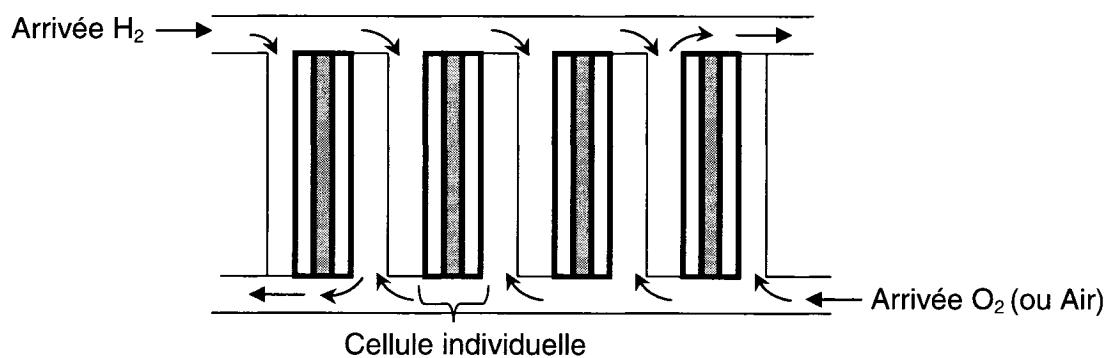


Figure 1-5: Sous systèmes inclus dans les modèles de transfert

1.3.1.2 Techniques de modélisation

La variété des phénomènes se produisant dans les différentes parties de la pile implique évidemment que plusieurs équations sont nécessaires à une description adéquate de son fonctionnement. Dans la plus part des cas équations théoriques de bases sont utilisés pour décrire chacun des phénomènes pris en compte dans chaque partie modélisée de la pile à combustible.

- Conduits d'approvisionnement : les flux d'espèces en présence sont décrits à l'aide de bilan de masse [15], [20], et les gaz sont en général considérés suivre la loi des gaz parfaits [17]. L'équation de Navier-Stokes compressible est utilisée quand un traitement plus rigoureux est voulu [20].
- Électrodes : la diffusion des espèces gazeuses à travers les électrodes est modélisée par les équations de Stephan-Maxwell [13], [14], [15].
- Membrane : le transfert d'ions (et/ou les transferts parasites d'hydrogène et oxygène) est modélisé soit à partir de la théorie des solutions diluées (équation de diffusion exprimée en terme de potentiel chimique [14] ou équation de Nernst-Plank [21]), soit à partir de la théorie des solutions concentrées [15]. Rama et al.[12] ont récemment présenté un modèle dérivé de principes fondamentaux de théorie moléculaire unifiant ces trois approches.

Quand la distribution de chaleur de la pile n'est pas considérée uniforme, un bilan énergétique est utilisé pour établir la distribution de chaleur dans la pile [16], [17], [19].

Enfin, il faut noter que dans certains cas des équations empiriques sont couplées aux modèles à base théorique, pour modéliser la performance des PEPS [19].

Les équations sont assemblées en un ou plusieurs systèmes d'équations couplées, et sont généralement résolues par des méthodes numériques, en raison de leur complexité.

Wang [11] décrit les difficultés liés à la résolution de ce type de problème et donne un aperçu des principales méthodes disponibles. Des solutions analytiques sont parfois possibles comme dans le cas du modèle de cathode développé par Gureau et al. [22].

1.3.1.3 Contribution des modèles de transfert d'espèce

Même si à première vue ils apparaissent simplistes en comparaison avec la complexité réelle d'une pile à électrolyte polymère solide, ces modèles ont contribué de façon importante à la compréhension du fonctionnement des PEPS, et constituent des outils d'aide précieux aux choix des paramètres physiques de construction et choix des conditions d'opération des PEPS.

Ainsi, ils ont permis d'établir les stratégies d'humidification de combustible (H_2 , CH_4) et comburant (O_2), afin d'assurer une humidification adéquate de la membrane et ainsi garantir une bonne conductivité ionique [13], [14], [16], [17], [18]. Par exemple, les travaux Nguyen et al. [16], et ceux de Yi et Nguyen. [17], ont permis de déterminer que l'humidification du combustible (anode) était nécessaire pour conserver une bonne conductivité aux fortes densités de courant.

De même, l'étude des mécanismes de production et diffusion de chaleur dans la pile permet d'établir la nécessité d'un système de refroidissement et proposer différentes méthodes pour assurer fonctionnement optimal [15], [16], [17]. Ainsi Yi et Nguyen [17], ont établi l'avantage d'un flux de refroidissement à contre courant par rapport à un flux à courant conjoint, ou un refroidissement sans courant.

Enfin les modèles prenant en compte l'assemblage de plusieurs cellules en une pile sont un outil précieux pour la conception des conduits d'approvisionnement en combustible et comburant [20] et ont permis d'établir les avantages d'une construction modulaire des PEPS; ils sont aussi un outil de diagnostic quant à la performance de différents assemblages membrane-électrode, et peuvent servir à des études de modes de défaillance ou encore à des analyses de sensibilité aux différents paramètres de conceptions et conditions d'opération [19].

1.3.2 Modèles d'étude de la polarisation de PEPS

En marge des modèles de transport qui considèrent les électrodes comme des régions uniformes où se produisent transfert de masse et réactions chimiques, furent développés des modèles comprenant une description plus rigoureuse des électrodes qui comprennent en fait une partie passive dans laquelle se produisent uniquement transport d'espèces et transport de chaleur, et une partie active à l'interface avec la membrane polymère électrolyte, où se produisent les réactions d'oxydation (anode) ou de réduction (cathode).

1.3.2.1 Sous systèmes et caractéristiques modélisés

Les modèles de ce type ont pour but d'étudier le comportement de polarisation d'une pile, en général constituée d'une cellule individuelle; ils doivent donc en plus des phénomènes de transfert de masse et de chaleur, prendre en compte la cinétique des réactions. À cette fin, une distinction nette est faite entre les couches active et passive des électrodes, tel qu'illustré à la Figure 1-1.

Une description idéalisée de la microstructure des électrodes est généralement incluse dans le modèle. Bien que le niveau de détail puisse différer d'un modèle à l'autre (approche macroscopique ou microscopique), les éléments de base suivants se retrouvent dans la description des électrodes;

- Couche passive : c'est une structure poreuse constituée de carbone et polytétrafluoroéthylène (téflon); les pores emplis de téflon sont hydrophobes et permettent la diffusion des gaz (combustible et comburant), tandis que le reste des pores peuvent être emplis d'eau (vapeur ou liquide), résistant alors au passage des gaz [21], [22], [23].
- Couche active : le carbone et le téflon sont aussi présents dans la couche active, quoiqu'en proportions différentes à celles de la couche passive; les autres éléments en présence dans la couche active sont le polymère qui constitue la membrane ainsi que les particules de catalyseur [21], [23], [24], [25].

Une telle structure idéalisée est présentée à la Figure 2-1.

1.3.2.2 Techniques de modélisation utilisées

En plus des équations de transfert de masse et chaleur cités au paragraphe précédent, ces modèles doivent prendre en compte la cinétique des réactions électrochimiques qui ont lieu dans les couches catalytiques de l'anode et de la cathode.

- Réaction d'oxydation d'hydrogène : l'équation de Butler-Volmer est généralement utilisée pour décrire la cinétique de cette réaction à l'anode [21], [24], généralement rapide par rapport à celle de réduction d'oxygène.
- Réaction de réduction d'oxygène : l'équation de Butler-Volmer sert aussi à modéliser la cinétique de cette réaction [25], [26]; le plus souvent cependant, elle est réduite à l'équation de Tafel [20], [22] [23], [24], [27].
- Diffusion à travers la couche catalytique: la présence de plusieurs phases conduit à utiliser des coefficients de diffusion effectifs, calculés par la relation de Bruggeman [28].
- Résistance et densité de courant électroniques : la bonne conductivité électronique du carbone conduit en général à négliger les pertes ohmiques dans l'électrode [23]; quand ce n'est pas le cas, les pertes sont approximées par la Loi d'Ohm, [10], [24].
- Densité de courant ionique : elle peut être prise en compte à partir de la loi d'Ohm quand l'étude ne cherche pas à rendre compte des propriétés de la membrane [25] [26]. Dans le cas contraire, la théorie des solutions diluées [24] ou celle des solutions concentrées [29] mentionnées plus haut sont utilisées.

Les modèles de couche catalytique peuvent être basés sur une approche microscopique [30], [31] prenant en compte les dimensions et l’agencement géométrique des différentes phases en présence dans la couche catalytique; une approche macroscopique est parfois utilisée [32], [33], on considère alors les valeurs moyennes des phases en présence dans la couche catalytique (carbone, téflon, pores, catalyseur, membrane électrolyte)

Résultats obtenus.

Il faut noter en marge des modèles visant à prédire le comportement de polarisation des PEPS à partir d’équations fondamentales de la physique, l’existence de modèles empiriques [24] [34]. Ces modèles utilisent des paramètres arbitraires et peuvent reproduire les courbes de polarisation de PEPS avec une bonne précision; les paramètres utilisés n’ont cependant pas toujours de signification physique, ce qui rend difficile l’interprétation des résultats obtenus.

1.3.2.3 Contribution des modèles de polarisation

Les modèles prenant en compte la cinétique des réactions dans la couche catalytique des électrodes ont influencé positivement le développement de la technologie des PEPS; parmi les contributions les plus importantes on peut citer celles de Springer et al. [23], qui ont montré comment une plus grande épaisseur de la couche catalytique pouvait conduire à de meilleures performances, tout en gardant constante la quantité de catalyseur utilisée.

Rho and Srinivasan [26], ont ensuite établi qu'une limite pratique existait à l'augmentation d'épaisseur de la couche catalytique, au delà de laquelle les limitations dues au transfert de masse devenaient importantes. Ils ont aussi montré que la quantité de téflon dans les électrodes pouvait être optimisée pour réduire les limitations de transfert de masse induite par l'eau produite à la cathode.

Il faut aussi noter les travaux de Perry et al. [27], qui ont permis d'élucider comment les limitations par cinétique des réactions, et par diffusion à travers des agglomérats de particules de catalyseur, entraînent un changement dans la pente de Tafel des courbes de polarisation.

Enfin, Weber et Newman [10], mentionnent que l'apparition récente de PEPS avec des anodes d'épaisseur réduites par rapport à la cathode, est un résultat direct des études de modélisation qui ont montré que la distribution des réactions est moins uniforme dans l'anode que dans la cathode.

Le chapitre suivant montre comment un modèle prenant en compte la couche catalytique est utilisé pour étudier différents paramètres de conception et d'opération d'une PEPS.

CHAPITRE 2 - Approche-traitement mathématique

2.1 Modèle utilisé, avantages et limitations

La comparaison des différents types de modèles existants présentée à la Figure 1-4 du chapitre précédent, montre que les deux types de modèles les mieux adaptés pour réaliser l'étude envisagée ici sont un modèle microscopique, et un modèle macro-homogène imbriqué. Il est utile de rappeler que si un modèle microscopique peut représenter une PEPS donnée avec un excellent niveau de détail, la représentation donnée n'est pas toujours réaliste, car l'agencement des différentes phases en présence dans une PEPS réelle ne peut pas être contrôlé avec la précision offerte par les outils de conception assistée par ordinateur.

De ce fait, le modèle utilisé ici sera du type macro-homogène imbriqué. Un tel modèle représente adéquatement les variations à l'échelle de l'agglomérat ainsi qu'à celle de l'épaisseur de couche active, en prenant en compte les quantités moyennes des phases en présence, ainsi que la taille moyenne d'agglomérat et la porosité des électrodes.

Puisque l'étude menée ici, porte sur les aspects catalytiques des PEPS, le modèle utilisé étudiera le comportement de la cathode, d'où proviennent jusqu'à 80% des pertes d'activation dans les piles à électrolytes polymère solide.

Le modèle de cathode initialement développé par Perry et al. [27], puis raffiné par Jaouen et al. [28], sert de base à la présente étude. Cependant que ces deux articles portent sur l'étude des limitations dues au transport de masse, il sera ici question des

variations dans le comportement d'une PEPS induites par des changements dans la structure de couche catalytique d'électrode.

Si ce choix permet d'effectuer une étude de la performance de PEPS en fonction de la structure de sa couche active, il a aussi certaines limitations.

Ainsi, le modèle prend en compte la conductivité protonique ainsi que le coefficient de diffusion de la membrane de la pile, ce qui permet d'effectuer des simulations avec différentes membranes. Par contre, les pertes associées aux transports parasites d'espèces à travers la membrane sont négligées.

D'autre part, le modèle est unidimensionnel ce qui revient à considérer que les pressions partielles des espèces sont uniformes dans une section d'électrode. Les gradients de températures pouvant exister dans la pile sont également négligés, ce qui est justifiable car le gradient maximal dans une cellule unitaire de PEPS est de l'ordre de 1°C [10].

Enfin, le fonctionnement de la PEPS est étudié en régime permanent seulement, la variable temps étant absente du modèle.

Le modèle est décrit en détail dans la suite du présent chapitre. D'abord, les caractéristiques physiques de la PEPS modélisée ainsi que les conditions expérimentales servant de référence seront présentées; suivront les équations aux dérivées partielles utilisées, ainsi que les conditions aux frontières. Une présentation des méthodes mathématiques utilisées dans la résolution des équations fermera ce chapitre.

2.2 Pile étudiée, caractéristiques physiques et Hypothèses

La structure globale de la pile est celle présentée à la Figure 1-1. Une description plus détaillée de l'électrode est donnée à la Figure 2-1. Cette description est idéalisée, car différentes structures sont possibles tel que mentionné par Li et al. [36], qui montrent par exemple les avantages d'électrodes formées de fibres nanométriques de carbone orientées.

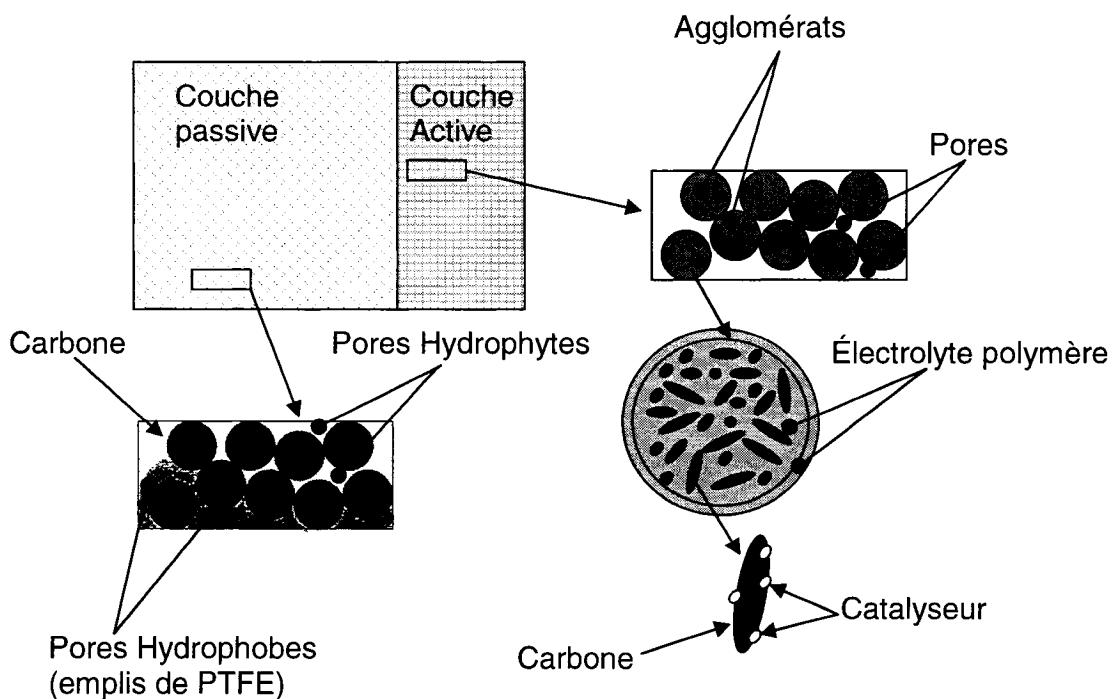


Figure 2-1: Structure détaillée de l'électrode

Une telle structure idéalisée permet cependant de caractériser l'électrode à l'aide des quantités moyennes des différentes phases.

On s'intéresse ici aux quantités relatives des différents composants de la couche catalytique, à savoir, la quantité de platine utilisée, les taille et forme des agglomérats de catalyseur, l'épaisseur de la couche catalytique, ainsi que sa porosité.

En plus de la description ci-dessus, les hypothèses de base suivantes sont faites pour la PEPS étudiée: pression et température sont uniformes dans la PEPS, et le comportement des gaz suit la loi des gaz parfaits; de plus, les paramètres du transport de masse (coefficients de diffusion, résistance ohmique) sont indépendants de la densité de courant dans la pile; enfin, la résistance ohmique n'est importante que dans la phase polymère. Les caractéristiques et hypothèses présentées ci-haut permettent de modéliser la pile à l'aide d'un modèle unidimensionnel de la cathode, tel que décrit à la Figure 2-2 ci-dessous.

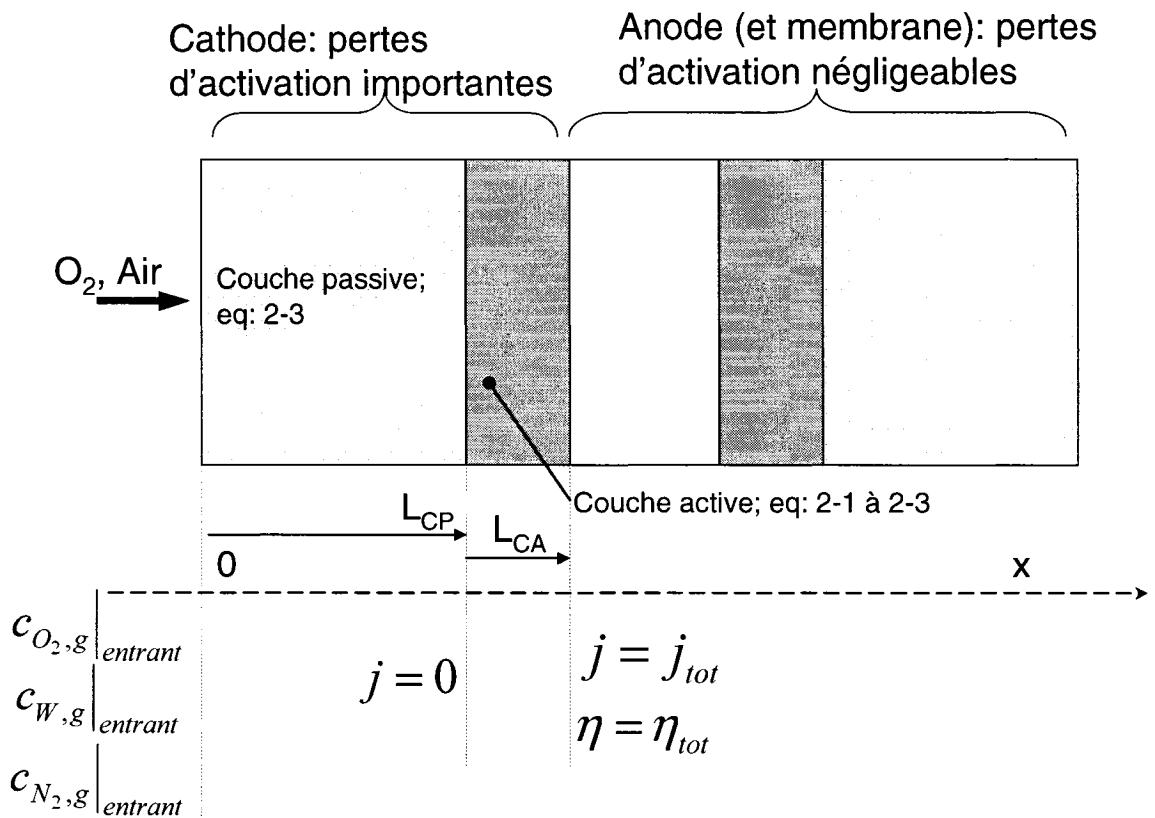


Figure 2-2: Modèle unidimensionnel de cathode de PEPS

Les équations de base servant à la modélisation, puis les méthodes numériques de résolution sont présentées dans les chapitres subséquents.

2.3 Équations

Les équations développées par Jaouen et al. [28] pour le cas d'agglomérats de catalyseur sphériques enrobés d'un film de polymère, sont utilisées ici :

Dans la couche active de l'électrode, l'intensité volumétrique de courant protonique i_v est la dérivée par rapport à l'abscisse de la densité de courant j , tandis que la surtension cathodique η et la densité de courant sont liées par la loi d'ohm, ce qui s'exprime par les relations :

$$\frac{dj}{dx} = i_v$$

2-1

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{j}{\sigma_{eff}}$$

2-2

Dans l'équation 2-2, σ_{eff} est la conductivité protonique effective de la couche active.

La diffusion des espèces gazeuses à travers l'électrode peut quant à elle s'exprimer par les équations de Stefan-Maxwell :

$$\frac{dc_{i,g}}{dx} = \frac{RT}{P} \sum_{j \neq i} \frac{c_{i,g} N_j - c_{j,g} N_i}{D_{i-j}^{eff}}$$

2-3

Où les indices i, j représentent les espèces gazeuses O₂, N₂, H₂O (symbole W)

L'intensité volumétrique de courant protonique dans la couche catalytique de l'anode de l'équation 2-1 s'écrit :

$$i_v = -A(1-\varepsilon_1)i_0^0 \left(\frac{c^*}{c^0}\right)^{1-\alpha_r/n} \times \exp\left(\frac{\alpha_r F}{RT} \eta\right) Eff_1 Eff_2 (1-\varepsilon_2) \frac{\lambda^3}{(\lambda + \delta)^3} \frac{c_{O_2,g}}{c_{O_2,g}^*}$$

2-4

Les symboles utilisés dans les équations sont expliqués au Tableau 0-1

L'équation 2-4 exprime la dépendance entre l'intensité volumétrique de courant et la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène (RRO). Elle assume que la cinétique de RRO suit la loi de Tafel et est du premier ordre par rapport à la concentration d'oxygène $c_{O_2,g}$. D'autre part la diffusion d'oxygène dans un agglomérat se fait suivant la loi de Fick, ce qui donne lieu aux facteurs d'efficacité Eff_1 lié à l'agglomérat de rayon λ , et Eff_2 lié au film de polymère d'épaisseur δ .

L'intensité volumétrique de courant est aussi dépendante de la surface spécifique d'électrode A de la fraction de polymère de la couche active exprimée par ε_1 , et de la porosité de l'électrode exprimée par ε_2 .

Les flux d'espèces de l'équation 2-3 quant à eux sont donnés par les équations :

$$N_{O_2} = \frac{j - j_{tot}}{4F}$$

2-5

$$N_w = \frac{j_{tot} - j}{2F} \quad 2-6$$

$$N_{N_2} = 0$$

2-7

L'équation 2-7 exprime que le flux d'azote est nul, car il n'y a ni production ni consommation de cette espèce dans la pile.

Il faut noter à propos des équations 2-5 et 2-6, que la densité protonique de courant j est nulle dans la couche passive de l'anode, et non nulle dans la couche active. Ces équations expriment la dépendance entre les flux d'espèces et la densité de courant.

Les différences physiques entre la couche active et la couche passive de l'électrode font que les coefficients de diffusion binaires effectifs D_{i-j}^{eff} de l'équation 2-3 sont en général différents d'une couche à l'autre. Ils se calculent à l'aide de la relation de Bruggeman, à savoir :

$$D_{i-j}^{eff} = D_{i-j} \epsilon_c^\alpha \quad 2-8$$

Dans cette équation, ϵ_c est une mesure de la porosité de la couche (active ou passive) dont il est question, cependant que α est un paramètre empirique qui peut prendre des valeurs différentes dans les couches passive et active de l'électrode

La conductivité protonique effective dans la couche active dans l'équation 2-2, se calcule aussi par la relation de Bruggeman, donnant lieu à :

$$\sigma_{eff} = \sigma \varepsilon^{a'}$$

2-9

Ici, ε est la fraction volumique de polymère dans la couche active, et a' , un paramètre empirique.

Enfin, les facteurs d'effectivité de l'équation 2-4 pour des agglomérats de catalyseurs de forme sphérique sont donnés par les relations suivantes :

$$Eff_1 = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right)$$

2-10

$$Eff_2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \frac{\lambda^2 \delta \varepsilon_1^{agg}}{(\lambda + \delta)} \Phi^2 Eff_1}$$

2-11

Dans les équations 2-10 et 2-11, Φ est le module de Thiele défini dans ce cas par :

$$\Phi^2 = \lambda^2 \frac{A(1 - \varepsilon_1) i_0^0 \left(\frac{c^*}{c^0} \right)^{1-\alpha_r/n} \exp \left(- \frac{\alpha_r F}{RT} \eta \right)}{n F D c^* \varepsilon_1^{agg}}$$

2-12

Bien que les équations 2-10, 2-11 et 2-12 en toute rigueur ne s'appliquent qu'à des particules de catalyseur de forme sphérique, elles peuvent aussi être utilisées pour des agglomérats de forme quelconque après ajustement du calcul de la surface spécifique

« A »; cela se justifie dans la mesure où l'erreur générée par cette technique est faible et que les facteurs d'effectivités ainsi calculés tendent asymptotiquement vers ceux calculés par des méthodes plus rigoureuses, pour des valeurs élevées du module de Thiele [10], [37].

Ayant fait l'hypothèse d'une température uniforme dans la pile, d'un comportement des gaz suivant la loi des gaz parfait, et d'une pression totale des gaz est uniforme dans la cathode, on peut écrire pour les espèces gazeuses en présence :

$$c_{O_2} + c_{N_2} + c_W = \frac{P}{RT}$$

2-13

Afin d'alléger le texte, le symbole « W » est utilisé pour l'eau, en lieu et place du symbole chimique H₂O. L'équation 2-13 permet d'exprimer la concentration d'azote (N₂), en fonction de celles d'eau (W) et d'oxygène (O₂).

Les valeurs de flux d'espèces sont donnés par les équations 2-5 à 2-7; on remplace c_{N_2} , par sa valeur en fonction de c_{O_2} et c_W donnée par l'équation 2-13, et j par sa valeur en fonction de η dans l'équation 2-2; on obtient après manipulation :

$$c_{O_2,x} = (\eta_{,x} - \eta_{,x}|_{L_p+L_A}) (K_1 c_{O_2} + K_2 c_W + K_3)$$

2-14

$$c_{W,x} = (\eta_{,x} - \eta_{,x}|_{L_p+L_A}) (K'_1 c_{O_2} + K'_2 c_W + K'_3)$$

2-15

La notation $f_{,x}$ plutôt que $\frac{df}{dx}$ est utilisée dans les équations 2-14 et 2-15, tandis que K_l et K'_l , $l=1,2,3$ sont des constantes dont les définitions sont données à l'annexe 6.1; ces équations sont valides pour les deux parties de l'anode, il est cependant utile de rappeler que la densité protonique de courant $j = \sigma_{eff} \eta_{,x}$ est nulle dans la couche passive de l'électrode.

On peut avec une notation similaire, écrire à partir des équations 2-1 et 2-2:

$$\eta_{,xx} = \frac{i_v}{\sigma_{eff}}$$

2-16

Les conditions aux frontières associées à ces équations sont montrées à la Figure 2-2.

2.4 Méthodes de résolution

La méthode des éléments finis est utilisée pour discréteriser le système des équations différentielles 2-14, 2-15, 2-16 le système étant non linéaire, sa résolution nécessite l'utilisation d'une méthode itérative; la méthode de Newton-Raphson, sera utilisée à cette fin. La construction du modèle d'élément finis (discrétisation du domaine-équations) puis la mise en œuvre de la méthode de Newton-Raphson sont présentées ci-dessous.

2.4.1 Discrétisation des équations

Principe :

On cherche à déterminer les fonctions $\eta(x)$, $c_{O_2}(x)$, $c_W(x)$ sur un domaine unidimensionnel Ω . À cette fin, on divise le domaine en un nombre d'éléments N , tel que montré à la Figure 2-3; on cherche ainsi à déterminer les valeurs η^k , $c_{O_2}^k$, c_W^k des fonctions d'intérêt, aux extrémités (ou nœuds) des éléments considérés. On obtient ainsi une approximation dont on améliore la précision en réduisant la taille d'élément, ce qui revient à utiliser un nombre d'éléments N de plus en plus grand.

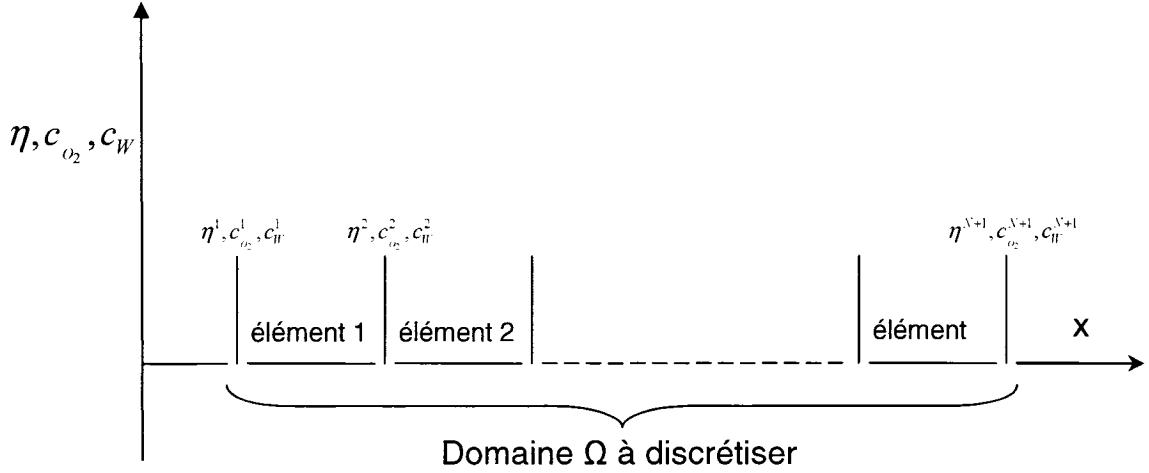


Figure 2-3: discréétisation d'un domaine unidimensionnel

Application :

L'écriture sous forme intégrale pondérée des trois équations à satisfaire permet de définir le modèle d'éléments finis désiré; ϖ étant une fonction de pondération (dont le choix sera discuté plus loin), on écrit à partir des équations 2-14 et 2-16 :

$$\int_{\Omega} \varpi c_{O_2,x} dx = \int_{\Omega} \varpi (\eta_{,x} - \eta_{,x})|_{L_p + L_A} (K_1 c_{O_2} + K_2 c_W + K_3) dx$$

2-17

$$\int_{\Omega_2} \varpi \eta_{,xx} dx = \int_{\Omega_2} \varpi \frac{i_v}{\sigma_{eff}} dx$$

2-18

Le traitement de l'équation 2-15 est similaire à celui de l'équation 2-14, il n'est donc pas nécessaire de l'écrire explicitement ici; Ω est le domaine de l'anode entière, subdivisé en sous domaines Ω_1 (couche passive) et Ω_2 (couche active).

En appliquant une intégration par partie au premier terme de l'équation 2-18, on peut la réécrire sous forme faible :

$$[\varpi \eta_{,x}]_{L_p}^{L_p+L_A} = \int_{\Omega_2} \varpi_{,x} \eta_{,x} dx + \int_{\Omega_2} \varpi \frac{i_v}{\sigma_{eff}} dx$$

2-19

Seules des dérivées de premier ordre sont présentes dans les équations 2-17 et 2-19; il suffit donc de fonctions de pondération « ϖ » simplement dérивables pour construire le modèle (autrement dit, le problème à résoudre est d'ordre C^1).

Pour un domaine (ou sous domaine) discréteisé en N éléments, on choisit comme fonctions de pondération les fonctions « chapeau » ϖ^k définies par T. J. R. Hughes, [38] ce qui est équivalent à utiliser comme fonctions d'interpolation sur chaque élément, des polynômes de Lagrange du premier degré [39]. La définition de ces fonctions est rappelée à l'annexe 6.2.

Ce choix de fonctions de pondération et la condition $j = 0|_{L_p}$ (voir la Figure 2-2)

permet d'annuler le premier membre de l'équation 2-19, pour $k = 1 \dots N$; pour

$k = N + 1$, ce premier terme est tout simplement $\eta_{,x}|_{L_p+L_A}$.

Ce choix de fonctions de pondération permet aussi de remplir les conditions suffisantes de convergence de la méthode des éléments finis telle qu'appliquée ici, et d'assurer que le calcul des intégrales par une méthode numérique du second ordre (exacte pour les polynômes du premier degré) conserve la convergence [38].

On divise ensuite le domaine en N éléments, en faisant les approximations :

$$\eta = \sum_{l=1}^{N+1} \varpi^l \eta^l$$

2-20

$$c_{O_2} = \sum_{m=1}^{N+1} \varpi^m c_{O_2}^m$$

2-21

$$c_W = \sum_{n=1}^{N+1} \varpi^n c_W^n$$

2-22

L'équation 2-17 se réécrit :

$$\int_{\Omega} \varpi^k \left(\sum_m \varpi^m c_{O_2}^m \right) dx = \int_{\Omega} \varpi^k \left(\sum_l \varpi^l \eta^l - \eta_{,x} \Big|_{L_p + L_1} \right) \left(K_1 \sum_m \varpi^m c_{O_2}^m + K_2 \sum_n \varpi^n c_W^n + K_3 \right) dx$$

2-23

Où les indices k, l, m, n, sont tous variés de 1 à N+1; après développement et réarrangement de cette équation on obtient le système d'équations suivant:

$$\sum_l \sum_m A_{l,m,k} \eta^l c_{O_2}^m + \sum_l \sum_n B_{l,n,k} \eta^l c_W^n + \sum_l C_{l,k} \eta^l + \sum_m D_{m,k} c_{O_2}^m + \sum_n E_{n,k} c_W^n + F_k = 0$$

2-24

La définition des constantes $A_{l,m,k}$, $B_{l,n,k}$, $C_{l,k}$, $D_{m,k}$, $E_{n,k}$, F_k , $k = 1 \dots N+1$, est donnée à l'annexe 6.3.

De même, en substituant l'équation 2-20 dans le premier membre de l'équation 2-19 on obtient après réarrangement, le système d'équations suivant:

$$\sum_l G_{l,k} \eta^l + H_k \left(\sum_l \varpi^l \eta^l, \sum_m \varpi^m c_{O_2}^m \right) = 0$$

2-25

Les définitions de $G_{l,k}$, et H_k , $k = 1 \dots N+1$ sont aussi données à l'annexe 6.3.

En assemblant les systèmes d'équations 2-24 et 2-25, on obtient le système d'équations «S», à $3(N+1)$ équations et autant d'inconnues (le système 2-24 est appliqué deux fois, une fois pour chacune des équations 2-14 et 2-15).

L'inspection de ces équations révèle immédiatement que «S» est un système non linéaire; l'application de la méthode de Newton-Raphson à sa résolution est présentée brièvement ci-dessous.

2.4.2 Résolution du système d'équations

La discrétisation des équations au paragraphe précédent a permis d'obtenir le système d'équations «S» que l'on peut écrire sous forme générale :

$$f_k(\eta^1, \dots, \eta^{N+1}, c_{O_2}^1, \dots, c_{O_2}^{N+1}, c_W^1, \dots, c_W^{N+1}) = 0, \quad k = 1, \dots, 3(N+1)$$

2-26

On adopte à partir d'ici la notation $X = (\eta^1, \dots, \eta^{N+1}, c_{O_2}^1, \dots, c_{O_2}^{N+1}, c_W^1, \dots, c_W^{N+1}) = \{x_k\}_{k=1, \dots, M}$

où $M = 3(N+1)$, ce qui permet de réécrire l'équation précédente sous la forme :

$$f_k(X) = 0, \quad k = 1, \dots, M$$

2-27

La méthode de Newton-Raphson est décrite dans la référence [39]; son application à l'équation 2-27 procède à partir du développement en série de Taylor :

$$f_k(X + \delta X) = f_k(X) + \delta X \cdot \nabla f_k(X) + O(\delta X^2), \quad k = 1, \dots, M \quad 2-28$$

Où $\delta X = \{\delta x_k\}_{k=1, \dots, M}$ est un vecteur incrément au voisinage de X ; en négligeant le terme du deuxième ordre, on peut écrire l'équation précédente sous la forme matricielle :

$$A(X)\{\delta X\} = B(X) \quad 2-29$$

La matrice $A(X) = [\alpha_{k,l}]$ et le vecteur $B(X) = \{\beta_k\}$ sont définis respectivement par les relations $\alpha_{k,l} = \frac{\partial f_k(X)}{\partial x_l}(x_l)$ et $\beta_k = -f_k(X)$.

En partant d'un estimé initial X_0 , on calcule l'incrément δX_n en résolvant l'équation 2-29 pour $X = X_n$ (i.e. $\{\delta X_n\} = [A(X_n)]^{-1}B(X_n)$), puis on calcule le prochain estimé X_n de la solution recherchée :

$$X_{n+1} = X_n + \delta X_n \quad 2-30$$

On réitère le calcul jusqu'à convergence de X et $f_k(X)$ à la précision voulue.

CHAPITRE 3 - Résultats-discussion

La discrétisation et la résolution des équations du modèle présenté au paragraphe précédent ont été réalisés à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Ce logiciel permet la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles dans des géométries en une deux où trois dimensions. En plus de disposer d'une librairie d'équations classiques prédefinies, ce logiciel offre à l'usager, la flexibilité de définir ses propres équations et conditions aux frontières; pour le cas présent, les équations sont formulées sous forme faible (équation 2-19) ou forme intégrale pondérée (équation 2-17) avec les conditions aux frontières associées, après définitions des constantes, page xvi et suivantes.

D'abord des courbes de polarisation courant-potentiel simulées à l'aide du modèle sont comparées à des résultats expérimentaux, afin d'en vérifier la validité, et de comprendre les limites du modèle quant à sa précision et ses conditions d'application. Ensuite, le modèle est utilisé pour étudier les variations dans les performances de la PEPS induites par des variations dans la composition de la couche catalytique.

Les paramètres d'intérêt sont :

- i) le type de catalyseur utilisé, ii) sa quantité en poids/cm² utilisée, iii) la structure géométrique de la couche active d'électrode, et iv) la taille des particules du catalyseur.

3.1 Comparaison entre résultats du modèle et résultats expérimentaux.

Des valeurs obtenues à l'aide du modèle sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus par Tazi et Savadogo [40] avec une PEPS à membrane en Nafion® 117, Les conditions de cette expérience sont résumées au Tableau 3-1 ci-dessous.

Tableau 3-1: paramètres de l'expérience de Tazi et Savadogo [40]

Paramètre d'expérience	Valeur
Gaz de cathode	Oxygène humidifié
Gaz d'anode	Hydrogène humidifié
Température d'opération	90°C
Contenu de platine la couche active	20% (% poids)
Épaisseur de couche active	10 (μm)
Densité surfacique de platine	0,35(mg/cm^2)
Pression du gaz entrant à la cathode	5 ATM
Pression du gaz entrant à l'anode	3 ATM

Les paramètres du modèle définis au Tableau 0-1 quant à eux, sont choisis comme suit; La densité de courant d'échange (DCE) pour une surface lisse de platine est calculée par l'équation d'Arrhenius, en utilisant les valeurs d'énergie d'activation et de DCE à 30°C (303,15K) mesurées par Parthasaraty et al. [41] dans des conditions semblables, ce qui donne lieu à l'équation suivante, quand la DCE est exprimée en A/m^2 :

$$i_0 = \frac{10^{-2,5470}}{5,2} \exp \left[-27633 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303,15} \right) \right]$$

Le résultat ainsi obtenu, est en accord avec les valeurs publiées dans la littérature [2], [5]; le facteur 5,2 indiqué dans l'équation 3-1 est un facteur correctif qui tient compte de la rugosité de l'électrode utilisée. D'autre part, la pente de Tafel est choisie égale à 120mV par décade; cette valeur est celle expérimentalement obtenue dans la référence [40], et s'accorde avec celles rapportées dans d'autres travaux pour la RRO sur l'électrode de platine/Nafion®, [35], [41] ainsi que de façon plus générale dans les milieux acides [42], [43].

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Nafion, est estimé à partir de l'équation formulée par Ogumi et al. [21], [44] :

$$D = 0.31 \exp\left(\frac{-2768}{T}\right)$$

3-2

Où le coefficient de diffusion D est donné en m^2s^{-1} , et T est la température absolue exprimée en Kelvin (K)

Quant à la solubilité de l'oxygène dans le Nafion, une approximation en est donnée par

$$\frac{1}{K}, \text{ où } K \text{ est défini par l'équation suivante qui l'exprime en } \text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, [21]:$$

$$K = 10^6 \exp\left(14.1 - \frac{666}{T}\right)$$

3-3

Les autres paramètres du modèle définis dans le Tableau 0-1, sont tels que définis par Jaouen et al. [28] et sont rappelés à l'annexe 6.4.

Les valeurs expérimentales de courant à 600 et 900 mV déterminée dans la référence [40] et corrigées pour la résistance ohmique, sont comparées aux résultats du modèle dans le Tableau 3-2 ci-dessous.

Tableau 3-2: Comparaison entre valeurs expérimentales et résultats du modèle.

	$i_{900}(\text{mA/cm}^2)$	$i_{600}(\text{mA/cm}^2)$
Résultat de l'expérience de Tazi et Savadogo [40]	14	640
Résultat du modèle ($i_{0/50}$)	2.5	630

Il est bien établi dans la littérature que les valeurs expérimentales de densité de courant d'échange de la RRO obtenus dans les mêmes conditions peuvent varier d'un facteur de 1 à 100 [5]. Cette disparité est attribuée aux erreurs liées aux méthodes d'interpolations et de correction associées à sa détermination. Pour tenir compte de l'influence de cette disparité dans le modèle, il est acceptable de considérer un facteur de correction de 50 de cette valeur dans le modèle, car cette valeur est dans l'intervalle d'erreur expérimentale. En tenant compte de ce facteur, on constate que les résultats s'accordent avec les valeurs mesurées, quand une densité de courant d'échange 50 fois plus faible que celle calculée à partir de l'équation 3-1 est utilisée dans le modèle; la reproductibilité des mesures pour l'expérience étant d'à peu près 15mV.

D'autres comparaisons sont ensuite effectuées avec des résultats expérimentaux obtenus sur un banc d'essais de l'école Polytechnique de Montréal avec les conditions du Tableau 3-3 ci-dessous, les températures d'opération étant de 70 puis 35°C.

Tableau 3-3: conditions des expériences à 35 et 70°C

Paramètre d'expérience	Valeur
Gaz de cathode	Oxygène humidifié
Gaz d'anode	Hydrogène humidifié
Température d'opération	70°C, 35°C
Contenu de platine la couche active	20% (% poids)
Épaisseur de couche active	10 (μm)
Densité surfacique de platine	0,35(mg/cm^2)
Pression du gaz entrant à la cathode	1 ATM
Pression du gaz entrant à l'anode	1 ATM

La Figure 3-1 montre la comparaison entre les courbes de polarisations calculées à partir du modèle et les résultats d'expérience. La résistance ohmique dominante est évaluée en appliquant une régression des moindres carrés non-linéaire aux données d'expérience; la méthode est le même que celle utilisée par Tazi et Savadogo [40], et donne lieu dans ce cas à l'équation :

$$V_{cath} = V_{modèle}(i) - Ri$$

3-4

V_{cath} est le potentiel de cathode de la PEPS étudiée, et $V_{modèle}$ le potentiel calculé par le modèle pour les conditions d'expérience, i la densité de courant correspondant et R la résistance ohmique recherchée.

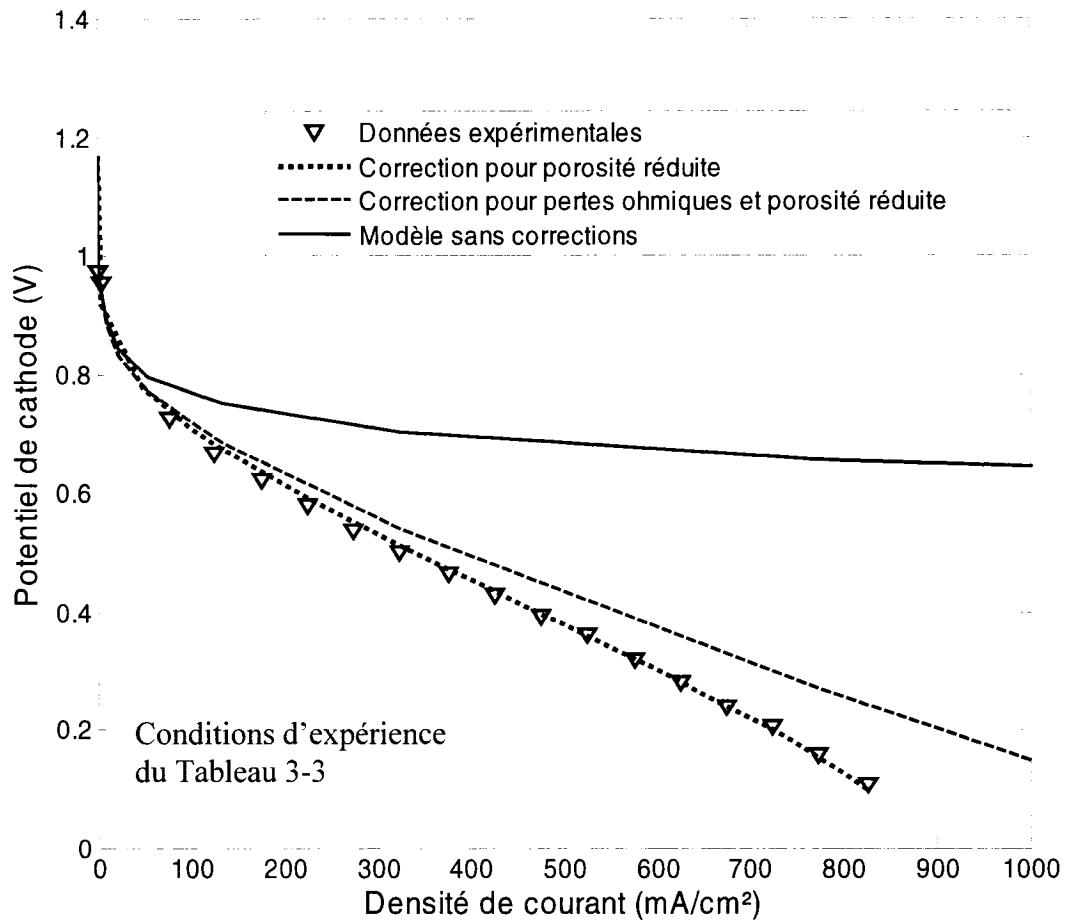


Figure 3-1: Comparaison Modèle Vs résultats d’expérience à 70°C

On observe que même après déduction des pertes ohmiques, les résultats expérimentaux divergent encore significativement des prédictions du modèle. Cela peut s’expliquer par la présence d’eau sous forme liquide, ce qui réduit la porosité et la diffusivité effectives de l’oxygène à travers la couche passive d’électrode [28]. Pour l’expérience à 70°C, l’application d’un facteur de réduction de 30 à la porosité de la couche de diffusion de l’électrode (ce qui revient à réduire la diffusion de l’oxygène due à une modification de

la structure de l'électrode), conduit à une prédiction du modèle qui s'accorde avec les résultats expérimentaux.

La comparaison entre les résultats produits par le modèle ceux obtenus part les d'expériences à 35C, est quant à elle montrées à la Figure 3-2 ci-dessous.

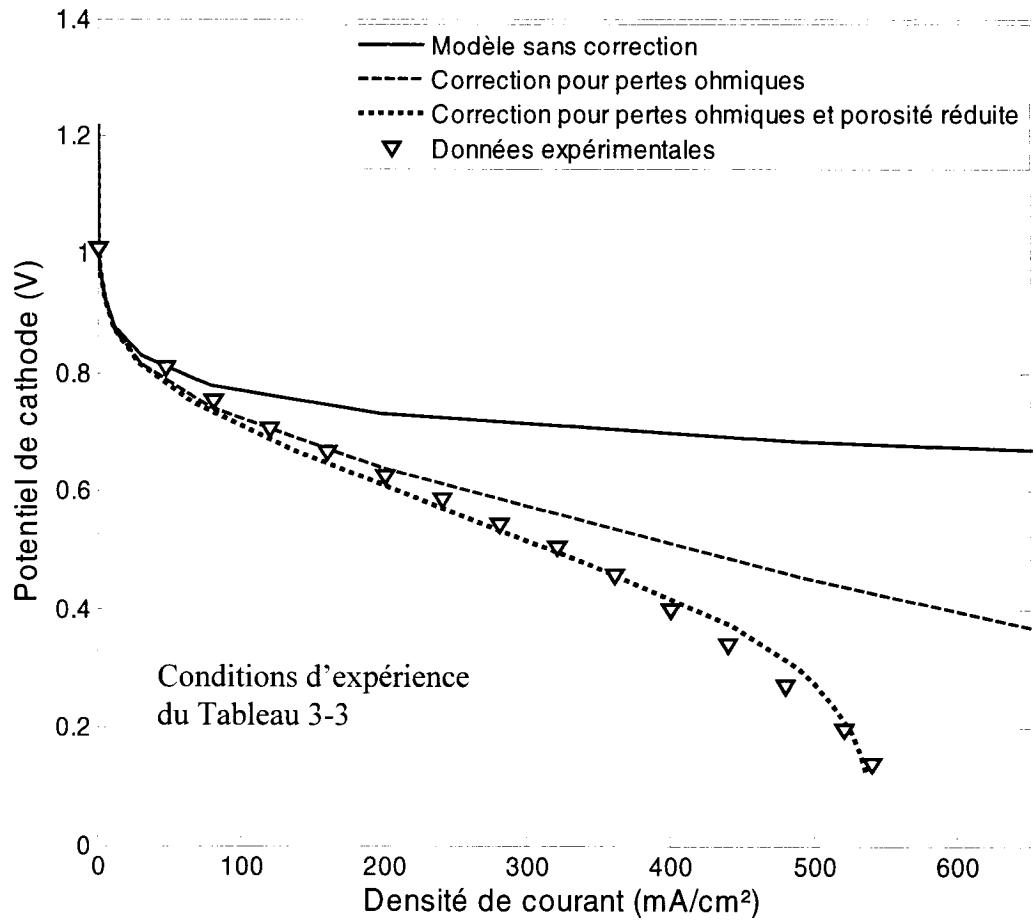


Figure 3-2: Comparaison Modèle Vs résultats d'expérience à 35C

Dans ce cas, il faut aussi déduire les pertes ohmiques et celles de diffusion pour obtenir une prédiction en accord avec les résultats expérimentaux; le facteur de réduction

appliquée à la porosité de la couche de diffusion dans ce cas est 47. Une telle différence d'avec les résultats expérimentaux à 70°C peut s'expliquer par la plus basse température de fonctionnement, qui entraînerait une présence d'eau liquide en plus grande quantité et donc une réduction plus importante de la porosité et diffusivité d'oxygène. L'abondance d'eau sous forme liquide peut aussi réduire la performance d'une pile à combustible en réduisant considérablement la surface spécifique des sites catalytiques disponibles pour la RRO. Ceci est en accord avec les résultats indiqués dans la littérature et qui montrent que l'inhibition par l'eau peut ainsi affecter jusqu'à 99% de la surface initialement disponible [5].

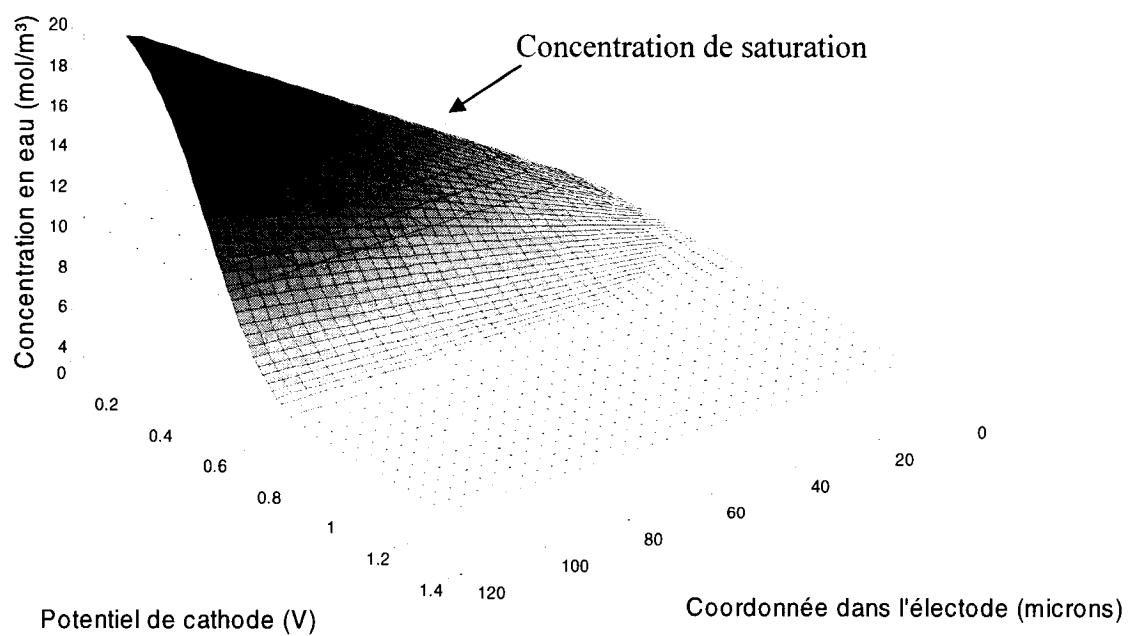


Figure 3-3: Concentration en eau dans l'électrode à 70C

Une comparaison des concentrations en eau entre les deux expériences (Figure 3-3 Vs Figure 3-4) permet de vérifier que dans le cas des résultats simulés à 70°C la quantité d'eau générée dans l'électrode dépasse la concentration de saturation dans une certaine épaisseur de l'électrode.

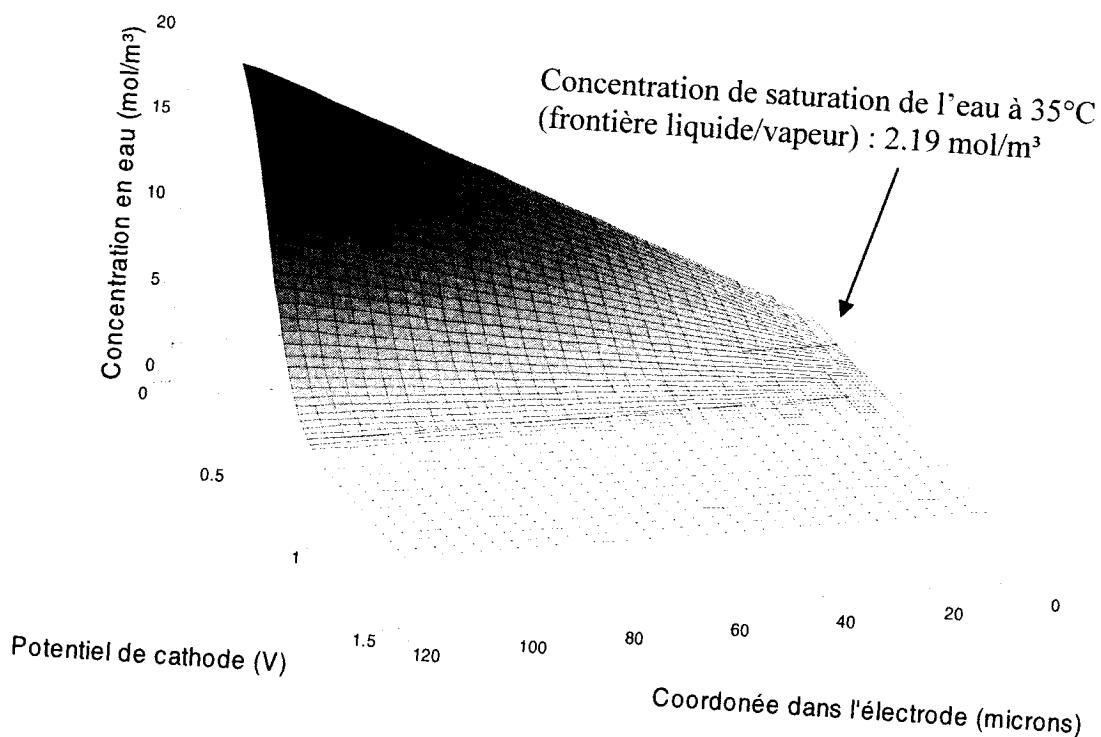


Figure 3-4: Concentration en eau dans l'électrode à 35°C

Par contre, dans le cas des résultats simulés obtenus à 35°C on voit que la concentration en eau dépasse la concentration de saturation dans presque toute l'épaisseur de l'électrode.

Ces résultats montrent qu'il est préférable d'opérer la pile à 70°C qu'à 35°C, si l'on veut obtenir des performances plus élevées dues à une meilleure gestion de la production d'eau. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats du modèle prévoient aussi que la température à laquelle il n'y a pas d'eau liquide dans l'électrode est d'environ 90°C. C'est celle qui, qui devrait être la température idéale d'opération pour optimiser la diffusion de l'oxygène.

3.2 Performances de PEPS vs Structure Physique d'électrode

Les différentes options possibles pour améliorer la performance d'une PEPS sont étudiées et analysées dans cette partie du travail. Les conditions d'expérience simulées dans cette section sont celles du Tableau 3-1. Ce choix se justifie par le fait qu'à une température de 90°C, l'eau dans la PEPS est sous forme de vapeur. Le modèle ne nécessite donc pas de corrections pour réduction de porosité.

3.2.1 Effet de la nature du catalyseur

Tel que déjà mentionné ci-dessus, la cinétique de la Réaction de Réduction d'Oxygène (RRO), dépend évidemment de la nature du catalyseur utilisé. Deux caractéristiques liées à la nature du catalyseur ont une influence sur la performance des PEPS, à savoir la densité de courant d'échange (DCE), et la pente de Tafel, pour la RRO dans le milieu considéré (milieu acide dans le cas des PEPS)

La DCE est caractérisée par une importante variabilité d'un matériau à un autre; ainsi à une température de 25°C, des DCE de l'ordre de 10^{-15} mA/cm² sont rapportées pour le plomb [2], tandis que celle du platine est la plus élevée pour cette réaction, et généralement comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} mA/cm² [2], [5], différence qui a été expliquée au paragraphe 3.1. Cette valeur élevée de la DCE explique que le platine et ses alliages soient les matériaux d'électrodes les plus utilisés pour la fabrication de couches catalytiques de PEPS. La pente de Tafel de cette réaction sur le platine quant à elle est de l'ordre de 110 mV/décade, et en comparaison à la DCE, la variation est moindre en termes d'ordre de grandeur quand on change de matériau.

Une étude de cas permet d'illustrer l'impact de ces deux caractéristiques des matériaux d'électrode sur la performance d'une PEPS.

Une étude de Savadogo et al. [42] a établi la viabilité d'alliages de palladium, comme alternative au platine pour catalyser la RRO en milieu acide. Une simulation à l'aide du modèle permet d'effectuer une comparaison approfondie de ces alternatives.

Le Tableau 3-4 ci-dessous résume les caractéristiques des matériaux à étudier.

Tableau 3-4: propriétés des catalyseurs à étudier; source : [42].

Matériau	Densité de Courant d'échange (mA/cm ²)	Pente de Tafel (mV/décade)
Substrat de platine	1×10^{-4}	115
Alliage Palladium-Cobalt (28%)	5.1×10^{-6}	70
Alliage Palladium-Chrome (30%)	2.2×10^{-7}	70

Les courbes de polarisation établies à partir du modèle pour des électrodes conçues à partir de ces trois types de catalyseur sont montrées à la Figure 3-5 ci-dessous.

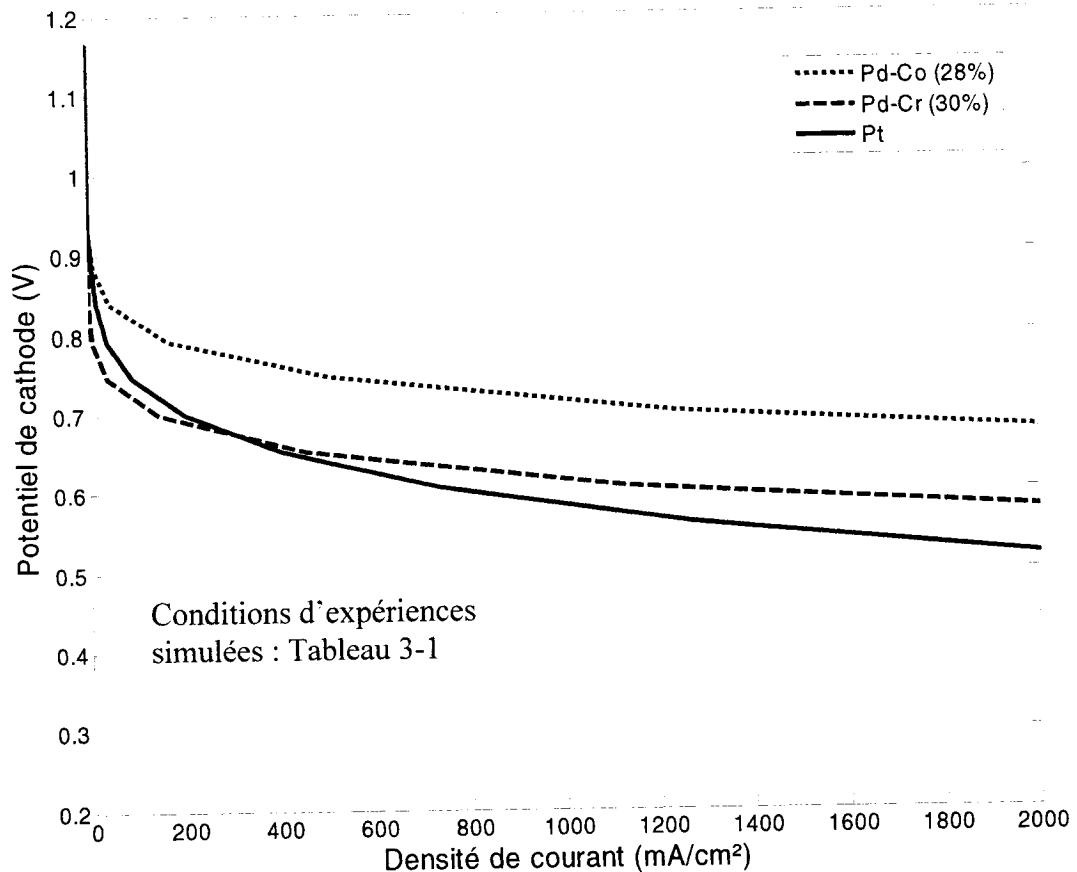


Figure 3-5: Courbes de polarisation pour les catalyseurs étudiés

La pente de Tafel étant la même pour les deux alliages de palladium, la plus forte densité de courant d'échange pour l'alliage Pd-Co, conduit à des pertes d'activations moins importantes, et donc à une meilleure performance. Passée la région d'activation, les deux courbes sont parallèles. La comparaison avec l'alliage de platine est plus évidente quand une échelle logarithmique est utilisée pour le courant comme à la Figure 3-6 ci-dessous.

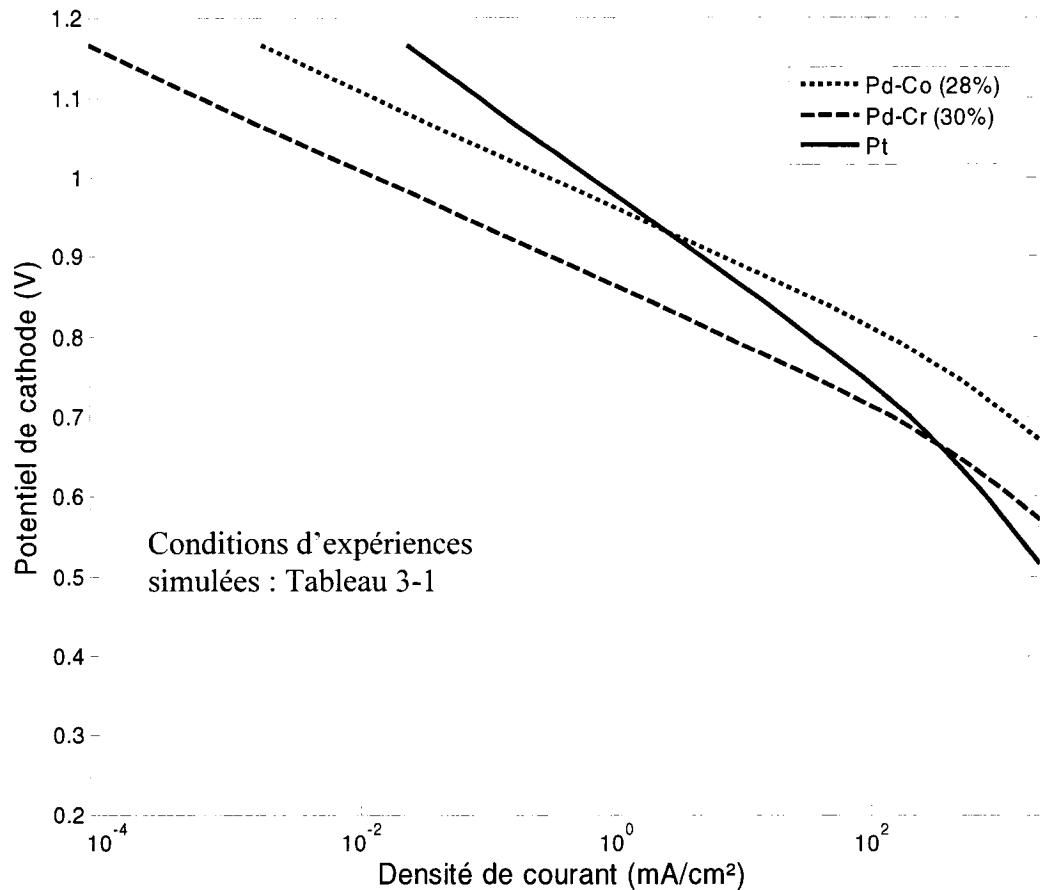


Figure 3-6: Courbes de polarisation en échelle logarithmique

On constate que l'avantage initialement conféré au platine aux potentiels élevés qui correspondent aux potentiels de fonctionnement des piles par sa forte DCE, est très vite perdu à cause de sa plus grande pente de Tafel.

3.2.2 Quantité et géométrie de catalyseur

La densité de courant obtenue pour une PEPS donnée, dépend de la surface totale de matériau disponible pour catalyser la réaction de réduction d'oxygène; cette surface disponible dépend évidemment de la quantité du catalyseur en présence dans la couche active. Puisque différentes formes de particules donnent lieu à différentes surfaces par unité de poids on voit que la performance des PEPS sera aussi affectée par la forme et la taille de ces particules.

On peut caractériser une taille et forme de particule donnée, par le rapport de la surface totale au poids de catalyseur utilisé. Pour des particules de formes sphériques, ce rapport est [5] :

$$SP = \frac{3}{\rho r} [5]$$

3-5

Où SP est la surface par unité de poids, r le rayon moyen d'une particule de catalyseur dans la couche active, et ρ la masse volumique du matériau utilisé comme catalyseur.

L'équation 3-5 s'obtient simplement en divisant la surface d'une sphère par son poids, à savoir le produit de la masse volumique et du volume; on peut développer des formules similaires pour d'autres formes géométriques courantes afin d'évaluer le gain potentiel à espérer d'un changement de forme, lorsque la taille moyenne de la particule reste la même; le Tableau 3-5 ci-dessous montre les formules qui peuvent être utilisées.

À part la relation 3-5 de la référence [5], les autres formules découlent de déductions établies dans le cadre de ce travail, leur développement est donné à l'annexe 6.5.

Si on considère la surface de la sphère comme référence, le rapport 'SP' de chacune des autres formes par rapport à celui de la sphère est indiqué dans la dernière colonne du tableau.

Tableau 3-5: rapport surface/poids pour des formes géométriques communes

Forme de particule	Surface/Poids	Rapport SP/SP(S)
Sphère (rayon r)	$SP(S) = \frac{3}{\rho r}$	1
Cube <i>(De même masse que la sphère)</i>	$SP(Cub) = \frac{6}{1,612 \rho r}$	1.24
Cylindre <i>(De même rayon et masse que la sphère)</i>	$SP(Cyl) = \frac{7}{2 \rho r}$	1.17
Disque plat <i>(De rayon r et épaisseur = $r/5$)</i>	$SP(Disq) = \frac{12}{\rho r}$	4

L'examen de la troisième colonne du Tableau 3-5 permet de constater que le gain en surface par unité de poids est de 24% pour le cube à 17% pour le cylindre (par rapport à la sphère), quand on change la forme des particules de catalyseur en gardant leur masse constante. Par contre, on obtient un gain plus important considérant un disque plat par à la place d'un cylindre de même masse c'est-à-dire en réduisant l'épaisseur du cylindre à $r/5$. Ainsi, la dernière case de la colonne montre que dans un tel cas, une augmentation de 400% de la surface spécifique est obtenue. Les courbes de polarisation obtenues pour ces rapports surface/poids (Figure 3-7) confirment que la faible augmentation de la

surface spécifique obtenue d'un changement de forme n'induit pas une amélioration significative dans la performance de la PEPS.

Par contre, le changement du rapport surface poids induit par une réduction de taille des particules affecte plus significativement les performances des piles. Ainsi, pour la même quantité totale de catalyseur utilisée, augmenter le nombre des particules (de dimension plus petites) améliore plus la performance des piles que changer leur forme.

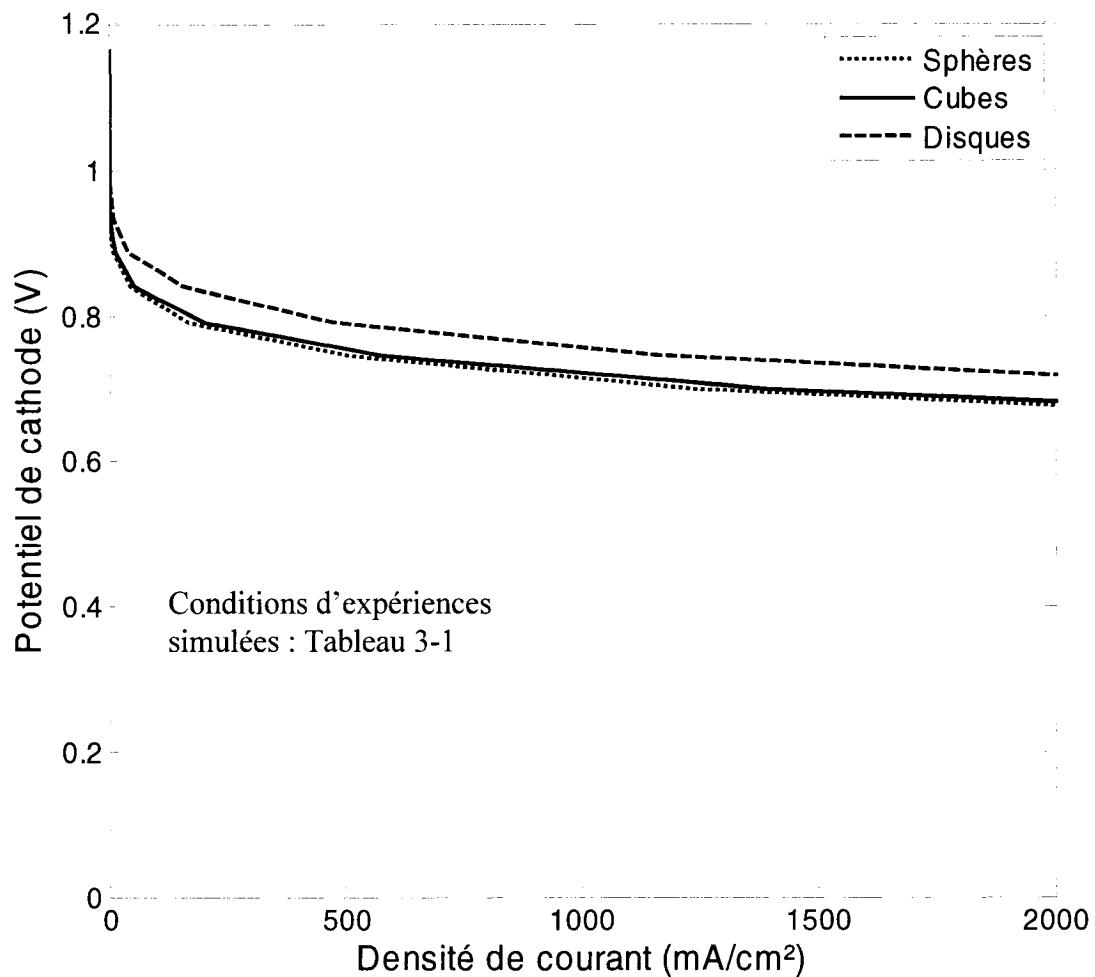


Figure 3-7: Courbes de polarisations pour diverses formes de particules de catalyseur

Un accroissement important de la surface catalytique (diminution de la taille des particules par exemple) est donc déterminant à l'augmentation significative de densité de courant pour un potentiel donné. Cela est confirmé par l'examen de la Figure 3-8, où on constate que la variation de la densité de courant en fonction de la surface active est d'allure logarithmique pour les potentiels de fonctionnement de la cathode, et prend une forme asymptotique quand le potentiel s'approche de zéro. Cela s'explique par les limitations des phénomènes de diffusions présents aux potentiels faibles, où les valeurs de densité de courant approchent celle de la densité de courant limite.

Les tailles de particules de platine dans les électrodes de PEPS commercialement disponibles aujourd'hui varient entre 1,5 à 5 nm [46]. Une augmentation de la surface active par un facteur de 100 supposerait une réduction équivalente de la taille de ces particules, ce qui n'est pas réalisable aujourd'hui à l'échelle commerciale. Il faudrait toutefois noter que le phénomène d'agglomération des particules qui réduit la surface de catalyseur disponible au fil du temps et de l'utilisation est plus important pour des particules de faibles dimensions.

De plus, il faut remarquer que dans des milieux tels que l'acide phosphorique ou sulfurique, l'activité catalytique se trouve réduite quand la taille des particules est abaissée en deçà d'un certain seuil. En effet, la diminution de la taille de particule en deçà d'à peu près un nanomètre, conduit à une réduction de l'activité catalytique par unité de surface dans ces milieux, en raison de la forte propension à l'adsorption des anions (sulfates et phosphates) [5]. L'existence d'une telle limite est possible pour les

PEPS, ce qui limiterait l'utilité de la réduction des tailles de particules en deçà d'une certaine valeur.

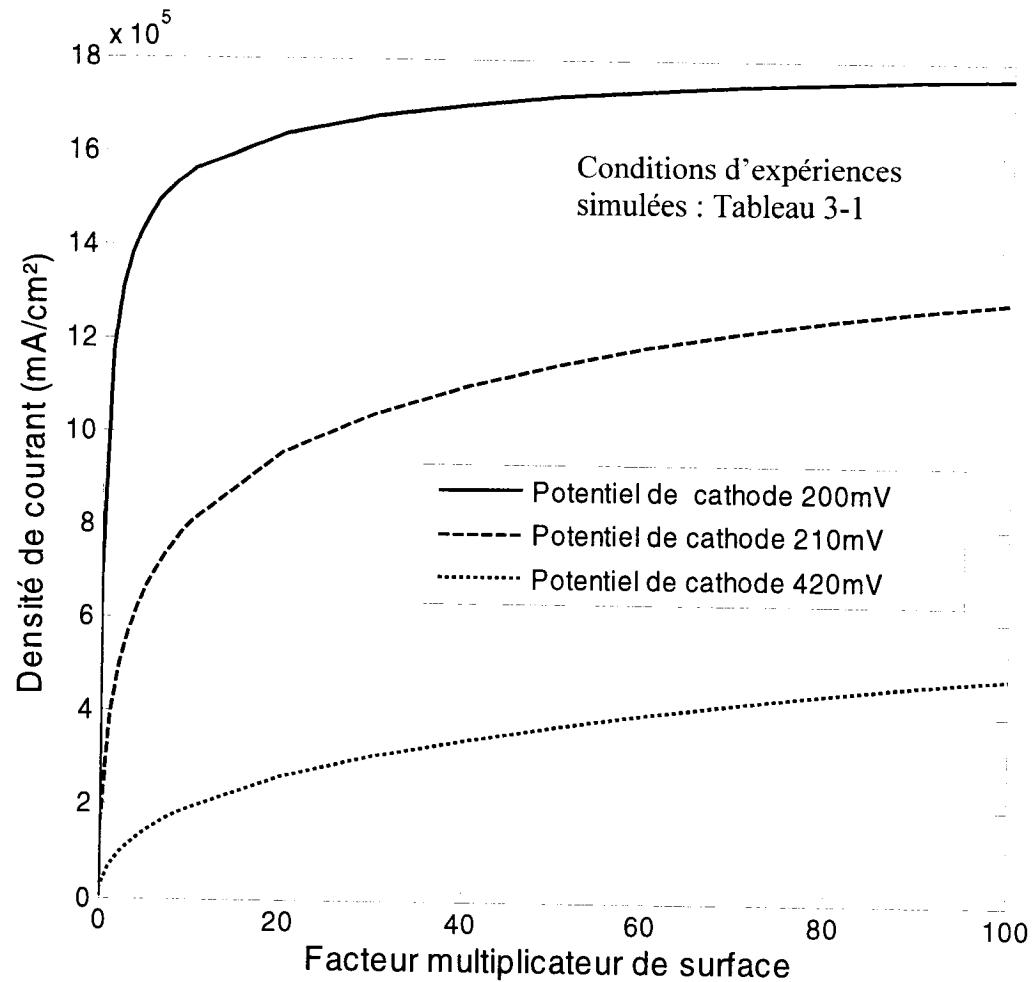


Figure 3-8: variation de la densité de courant avec la surface catalytique active

3.2.3 Structure microscopique de la couche active

Une définition du terme «agglomérat» employé dans cette section, est utile à la compréhension de ce qui suit:

On appelle agglomérat un ensemble de particules de carbone et particules de catalyseur attachées, enrobées dans une couche donnée de Nafion®.

Outre la taille la quantité et la forme des particules de catalyseur en présence dans la couche active, la performance d'une PEPS est aussi fonction de l'agencement des différents éléments en présence. La Figure 2-1 montre comment les trois éléments en présence dans une électrode typique de PEPS s'agencent à l'échelle microscopique. Cette représentation est une idéalisation, car la taille et la forme des agglomérats dans une électrode réelle n'est pas uniforme à priori.

Il est intéressant de rappeler que d'autres PEPS basés sur des structures tubulaires nanométriques orientées, à la place d'agglomérats, conduisent à une meilleure performance des piles selon les résultats expérimentaux de Li et al. [36]; Des simulations théoriques de ce type de structures ont également été réalisées et démontrent que pour un maximum d'efficacité, ces structures doivent être optimisées par réduction de la densité des fibres nanométrique, et augmentation de leur densité [47]; cependant, de telles structures n'existent pas présentement pour des applications commerciales.

Pour la structure envisagée ici, l'effet de la taille des amas de particules agglomérées, et celui de l'épaisseur moyenne de la couche de polymère entourant les agglomérats sont présentés ci-dessous.

La Figure 3-9 montre comment la courbe de polarisation d'une PEPS est modifiée, quand un facteur multiplicatif est appliqué au rayon moyen initial des agglomérats, en gardant constante la surface active de catalyseur (ce qui revient à garder constantes la quantité et la tailles des particules de catalyseur dans la couche active d'électrode). On peut constater que la performance globale de la courbe de polarisation augmente avec la réduction en taille des agglomérats (λ). En particulier, l'amélioration est plus marquée dans la région de Tafel de la courbe de polarisation, dû à une amélioration de la diffusion de l'oxygène dans la couche active (courbes ' $5*\lambda$ ', λ et $\lambda/5$). On remarque aussi qu'au-delà d'un certain seuil, quand la taille d'agglomérat est réduite d'un facteur de 10 puis de 100, l'amélioration dans la région de transfert de masse de couche active devient moins marquée, et d'autre part, que l'apparition des limites liées au transfert de masse dans la couche de diffusion amenuise les gains obtenus en performance.

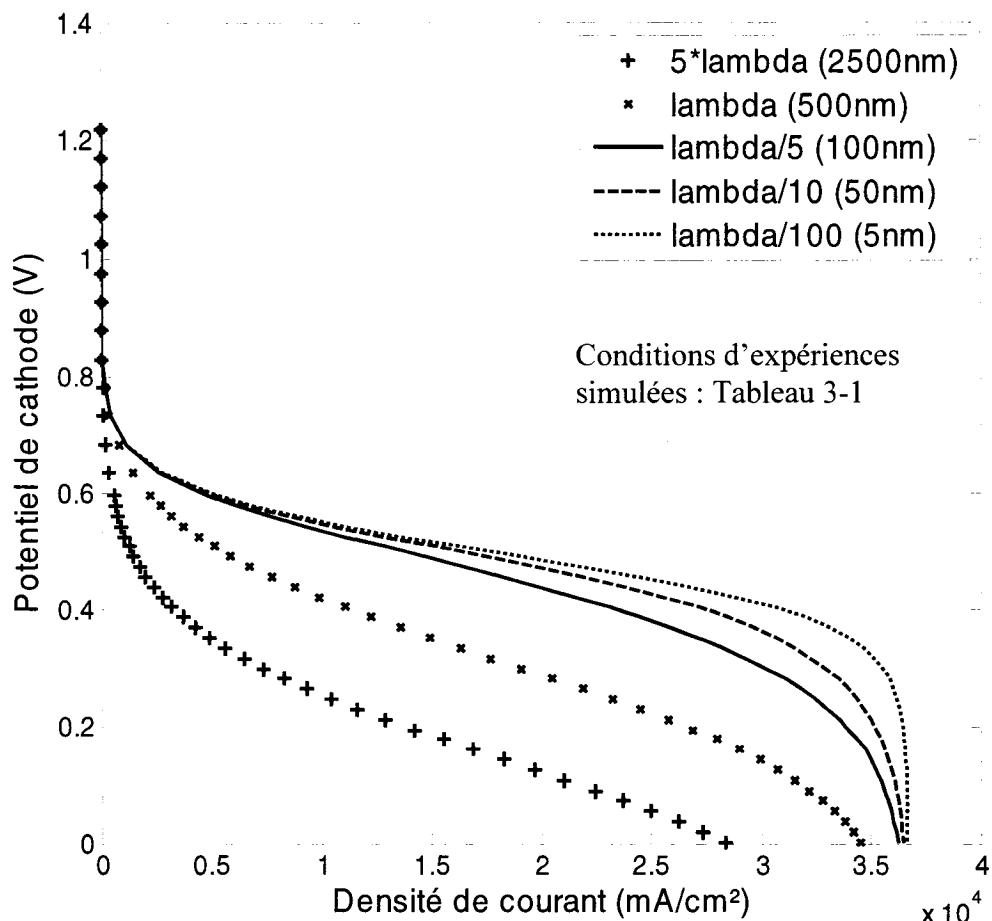


Figure 3-9: Effet de la taille d'agglomérat, $\lambda = 500\text{nm}$

On observe mieux l'effet d'une réduction des tailles d'agglomérats, quand l'expérience simulée ci-dessus est répétée en négligeant les limitations dues au transfert de masse dans la couche de diffusion d'électrode; il suffit pour cela d'affecter un coefficient de diffusion très grand à la couche de diffusion. La Figure 3-10 ci-dessous, montre les résultats des simulations effectuées pour un tel cas, avec les densités de courants rapportées sur une échelle logarithmique.

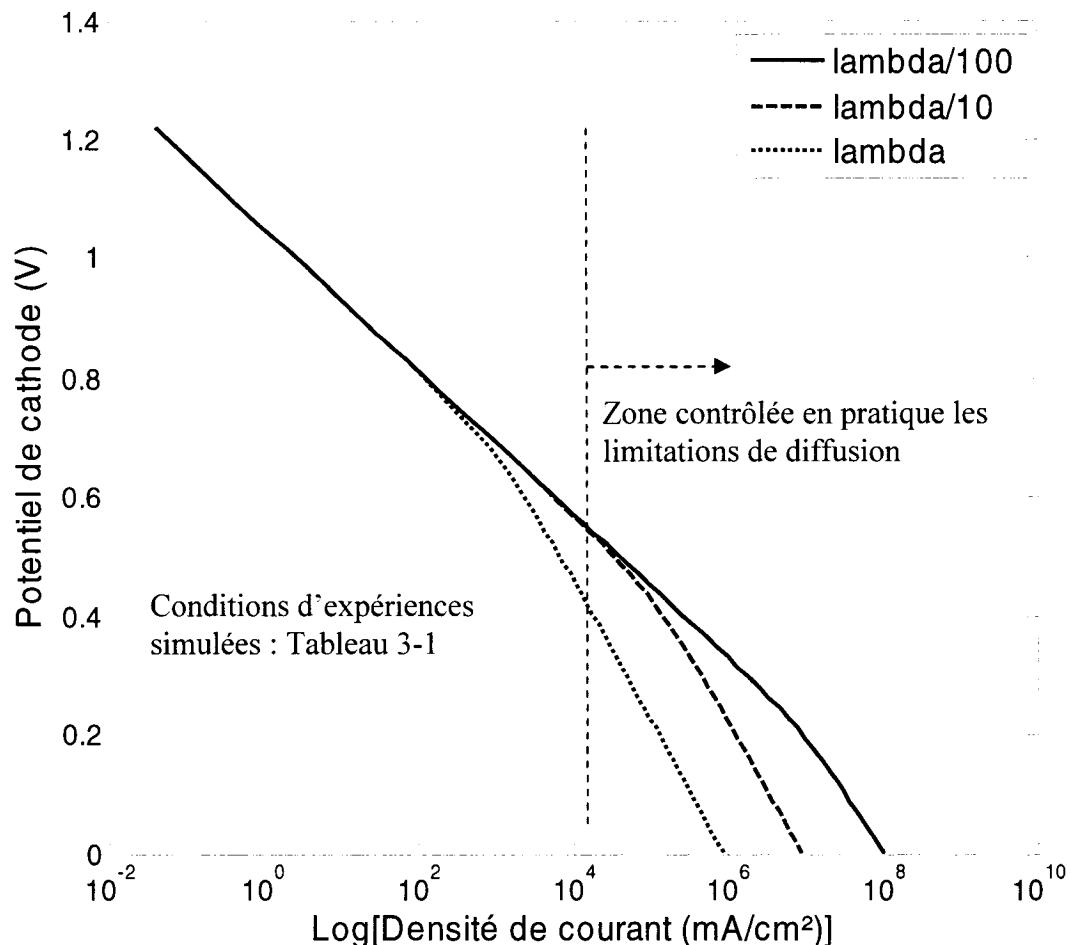


Figure 3-10: Effet de la taille d'agglomérat, diffusion négligeable

Ceci est en accord avec différents auteurs [27], [28], [45], qui ont rapporté l'accroissement dans la pente de Tafel qui peut passer du simple au double au cours du fonctionnement d'une PEPS; on peut ici observer qu'un plus petit rayon d'agglomérat retardé l'apparition de ce changement améliorant ainsi la performance de la PEPS. On constate aussi à l'observation de la Figure 3-10, que le potentiel correspondant à région de changement de la pente de Tafel diminue et se rapproche de zéro, ce qui

explique que la réduction du rayon d'agglomérat en deçà d'un certain seuil n'entraîne plus de gains significatifs dans la région de Tafel de la courbe de polarisation. D'autre part, le changement fini par s'effectuer au delà de la zone qui en pratique serait dominée par les limitations dues à la diffusion. Cette valeur seuil pourrait être utilisée comme paramètre caractéristique de l'efficacité de l'agglomérat.

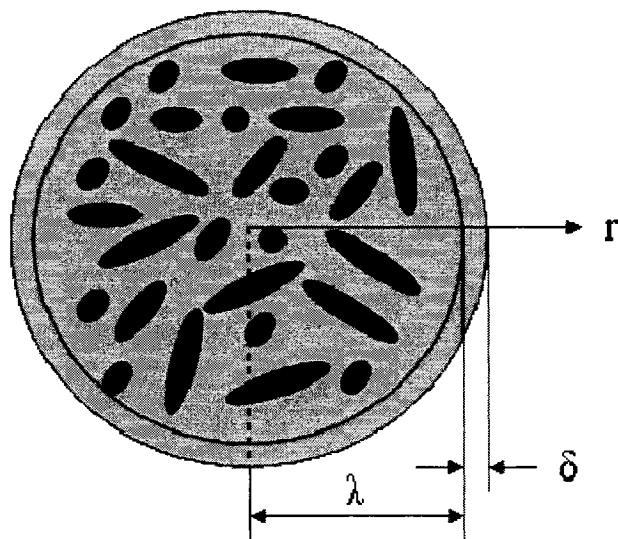


Figure 3-11: Agglomérat et film de polymère l'entourant

L'effet de la réduction de la taille d'agglomérat dans la couche active de l'électrode sur la performance de la pile pourrait conduire à deux différents cas de figure. La diminution de la taille de l'agglomérat avec une diminution de la quantité relative de Nafion qui garde alors la même épaisseur de film autour de l'agglomérat. Ceci conduit à des courants plus élevés (cas de la Figure 3-10). Dans le cas où l'épaisseur du film de polymère enrobant l'agglomérat augmenterait car le volume relatif dans la partie active

en carbone/catalyseur serait diminué (voir Figure 3-11 ci-dessus), alors la diffusion de l'oxygène serait plus limitée et conduirait à des courants plus faibles dans la région du transfert de masse. La Figure 3-12 ci-dessous montre les résultats de simulation d'une telle situation; on voit que le gain en performance obtenu par une réduction de la taille d'agglomérat, se trouve sensiblement réduit par l'utilisation d'une épaisseur de polymère fixée ici à 15nm, par rapport au cas où il n'y a pas de film de polymère.

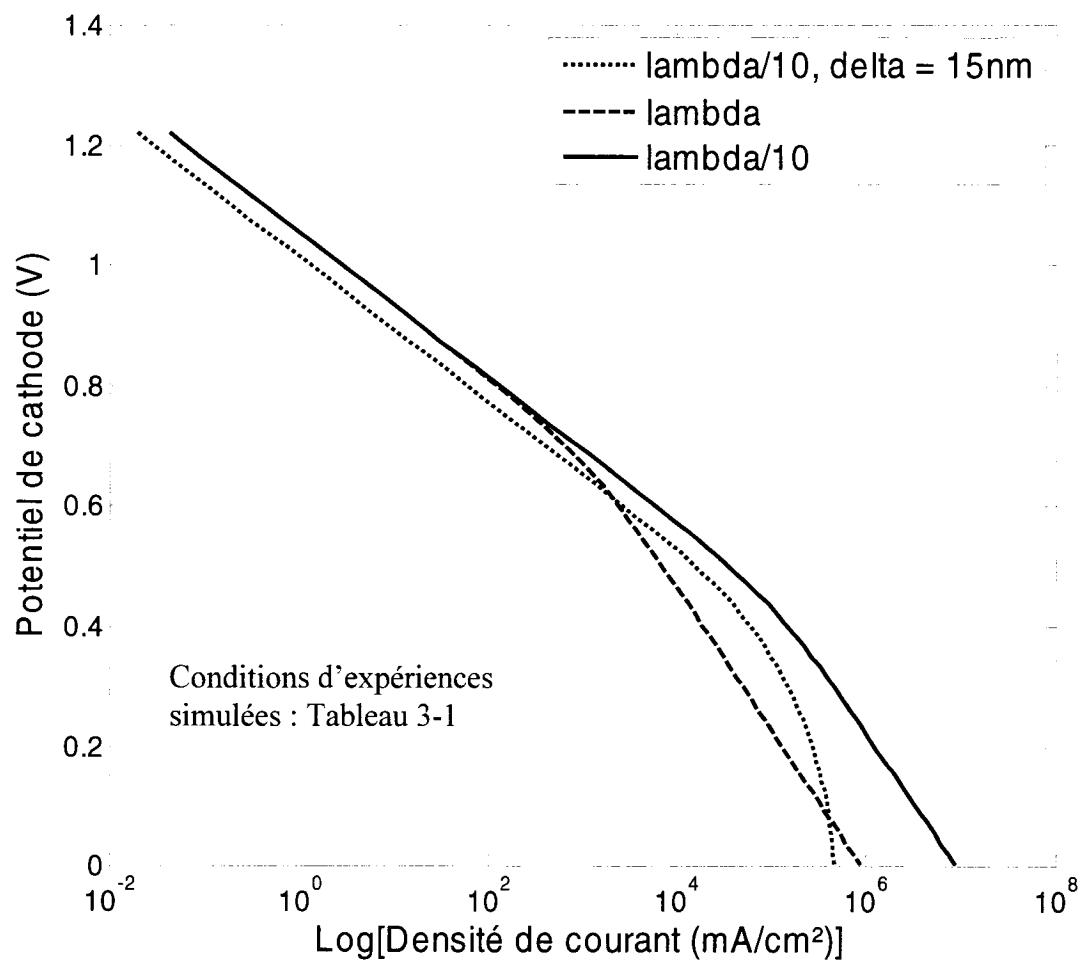


Figure 3-12: réduction de performance induite par un film de polymère

CHAPITRE 4 - Conclusion

Le but du présent travail était l'étude par modélisation de l'influence du catalyseur, sur les performances de piles à électrolyte polymères solides. Les équations de diffusion de Stephan-Maxwell et celle de densité volumétrique de courant ont été utilisées pour construire un modèle unidimensionnel de pile permettant d'analyser l'effet de changements dans la nature, la quantité et la géométrie du catalyseur, sur la performance de PEPS fonctionnant en régime permanent. La méthode des éléments finis fut utilisée pour discréteriser le système d'équations du modèle, la résolution quant à elle a été effectuée par de Newton-Raphson, car le système obtenu est non linéaire.

D'abord, une comparaison entre résultats du modèle et des résultats expérimentaux a permis d'en vérifier sa validité et d'en comprendre les limites. Des résultats de travaux publiés pour une expériences à 90°C, puis des résultats de tests similaires, réalisés à des températures de 35 et 70°C furent utilisés à cette fin; il fut ainsi montré que le modèle prédit correctement les courbes de polarisation courant-potentiel des piles dans tous ces cas; pour les cas des expériences à 35 et 70°C, il faut cependant tenir compte d'un coefficient de diffusion effectif dans la couche de passive d'électrode, qui est significativement réduit à cause de la présence d'eau liquide

Ensuite l'effet de changements dans la structure de la couche catalytique a été analysé, ce qui permet d'établir des stratégies de conception et d'opération des PEPS.

Ainsi, un changement dans la nature du catalyseur induit une différence dans la densité de courant d'échange de la RRO et de la pente de Tafel; la comparaison entre substrat de platine et certains alliages de palladium, montre que le gain en performance obtenu par une augmentation de la densité de courant d'échange peut être perdu, s'il s'accompagne d'un accroissement trop important de la pente de Tafel.

Différentes stratégies ont été envisagées pour augmenter la surface spécifique de catalyseur disponible dans la couche active, à savoir, changer la forme des particules de catalyseur, où réduire leur taille. Cela a permis de montrer que quand la masse des particules restait la même un remplacement de formes sphériques par des formes respectivement cylindriques ou cubiques, augmentait la surface spécifique disponible de 17% et 24% respectivement, ce qui n'induit qu'un gain minime dans la performance d'une PEPS. Le recours à des particules de tailles plus petites est donc nécessaire à une augmentation significative de la performance; on a ainsi montré que le recours à des particules en forme de disques engendrerait une augmentation de 400% ce qui permet une augmentation significative de la performance.

L'impact d'une augmentation de surface a été analysé de façon plus générale, et il a été montré que le courant connaît une variation d'allure logarithmique dans les régions de potentiel d'utilisation, tandis que la variation aux forts potentiels dominés par le transfert de masse est plutôt asymptotique.

L'augmentation de la surface par réduction de la taille des particules se heurte cependant à des limites pratiques; technologiques d'abord, puisque les procédés de fabrication permettent aujourd'hui la production de particules aussi fines que 1.5 à 5nm; d'autre part

la tendance des particules à s'agglomérer et ainsi réduire la surface disponible est accrue pour des particules de plus faible taille. Enfin, il est rapporté dans la littérature [5] que dans des milieux tels que l'acide sulfurique où phosphorique, l'activité catalytique par unité de surface diminue quand les particules sont en deçà 1 à 2 nm; l'existence d'une telle limite pour le Nafion® limiterait aussi le gain en performance, théoriquement obtenu par une réduction de taille de particule.

La dernière partie de l'étude a porté sur l'agencement microscopique des différentes phases en présence dans la couche active d'électrode, à savoir le polymère électrolyte, le catalyseur et le carbone. On a ainsi pu montrer qu'un agencement en agglomérats de particules de faible taille contribuerait à une meilleure performance des PEPS. Ici aussi, il y a une limite au gain que l'on peut obtenir car l'augmentation de performance tend vers une asymptote horizontale, quand le rayon moyen supposé des agglomérats tend vers zéro.

Ce travail a permis d'établir des tendances quant aux gains en performance de PEPS qui peuvent être obtenus grâce des changements dans le type, la forme, la quantité et la taille des particules de catalyseur, ainsi que par un changement de la structure microscopique d'électrode. Le travail est basé sur une étude du fonctionnement de la PEPS en régime permanent, en considérant que l'opération de la PEPS n'en modifie pas les caractéristiques. Cependant, certains phénomènes tels que la migration de particules de catalyseurs ou encore les réactions parasites avec des contaminants présents en petite

quantité dans l'oxygène où l'air fourni à une cathode qui peuvent au fil du temps, réduire les performances de la PEPS n'ont pas été considérés ici.

Les particules de catalyseur migrent d'autant plus facilement, qu'elles sont petites, et s'agglomèrent en grappes, ce qui réduit la surface disponible pour la RRO dans la couche active. De même, les réactions parasites du catalyseur avec des contaminants tels le souffre par exemple, entraînent une perte de surface de catalyseur pour la RRO, qui au fil du temps conduisent à une dégradation des performances de la PEPS. Ces aspects pourraient être analysés dans des travaux ultérieurs, (voir les recommandations ci-dessous)

À la suite résultats présentés ci-dessus, les recommandations suivantes sont faites quant aux futures avenues de recherche :

- i. Le modèle utilisé ici devrait être modifié pour prendre en compte les régimes transitoires, cela permettrait d'estimer la stabilité des électrodes dans le temps, en fonction de la pureté des gaz entrant et du mode d'opération.
- ii. La prise en compte de l'aspect temps par le modèle pourrait servir à la modélisation de la migration des particules en fonction de leur taille, on pourrait ainsi établir la taille optimum non seulement pour obtenir une bonne performance de PEPS neuve, mais aussi une stabilité maximum pour le régime d'opération envisagé.
- iii. Une étude expérimentale de l'effet de la taille d'agglomérat sur la performance de la RRO devrait être conduite; Il faudrait pour cela réaliser des assemblages

membranes-électrodes sur différents types de supports carbonés, en utilisant des quantités de polymère et des paramètres de fabrications variés afin d'obtenir différentes tailles moyennes de grains.

Références

- [1] Fuel cell From Wikipedia, the free encyclopedia, 2. History,
http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell, consulté le 21 janvier, 2007
- [2] Larminie, J. and A. Dicks, (2000). Fuel Cell Systems Explained, Chichester:
John Wiley & Sons, Ltd.
- [3] Blomen, L.J.M.J. and M.N. Mugerwa, (1993). Fuel Cell Systems, New York,
London: Plenum Press.
- [4] Vielstich . W., A. Lamm and H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells vol. 1,
Fundamentals and Survey of System. 2003: John Wiley & Sons Ltd. pp. 36-43.
- [5] Vielstich . W., A. Lamm and H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells vol. 3,
Fundamentals, Technology and Applications. 2003: John Wiley & Sons Ltd.
538-565
- [6] Srinivasan S., M. A. Enayetullah, S. Somasundaram, D. H. Swan, M. H. Koch
and A. J. Appleby, (189). Recent Advances in Polymer Electrolyte Fuel Cell
Technology with Low Platinum Loading Electrodes. Proceedings of the 24th
Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, (vol. 3, pp. 1623-
1629). Washington, IEEE..
- [7] Anantaraman A. V. and C.L. Gardner, (1996). Studies on ion-exchange
membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion®. Journal
of Electroanalytical Chemistry, vol. 414 pp.115-120.

- [8] Okada. T. (2001). Modeling Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performances, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, vol. 4, pp.209-220, 2001
- [9] Koper M. (2003) Numerical simulation of electrocatalytic processes. Vielstich . W., A. Lamm and H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells vol. 2, Electrocatalysis. 2003: John Wiley & Sons Ltd. 348-357.
- [10] Weber, A. Z., and J. Newman (2004), Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells, Chemical Reviews vol. 104, pp. 4679-4726
- [11] Wang, C.Y. (2004). Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, Chemical Reviews, vol. 104, pp. 4727-4766
- [12] Rama, P., R. Chen and R. Thring (2006), Polymer electrolyte fuel cell transport mechanism, a universal modeling framework from fundamental theory, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A : Journal of power and energy (vol. 220, pp. 535-550) Professional Engineering Publishing Ltd, London
- [13] Bernardi, D. M. (1990). Water-Balance Calculations for Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, vol. 137 pp. 3344-3350.
- [14] Springer, T. E., T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld (1991). Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, Journal of the Electrochemical Society, vol. 138 pp. 2334-2342.

- [15] Fuller, T. F. and J. Newman, (1993). Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, vol. 140 pp. 1218-1225.
- [16] Nguyen, T. V. and R. E. White, (1993). A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, vol. 140 pp. 2178-2186.
- [17] Yi, J. S. and T. V. Nguyen (1998). An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, vol. 145 pp. 1149-1159.
- [18] Eikerling, M., Y. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, and Y.. M. Volkovich (1998). Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton-Conducting Membranes Journal of the Electrochemical Society, vol. 145 pp. 2684-2699.
- [19] Lee, J. H. and T. R. Lalk (1998). Modeling fuel cell stack systems, Journal of Power Sources, vol. 73 pp. 229-241.
- [20] Thirumalai, D. and R. E. White, (1997). Mathematical Modeling of Proton-Exchange-Membrane Fuel-Cell Stacks, Journal of the Electrochemical Society, vol. 144 pp. 1717-1723.
- [21] Bernardi, D. M. and M. W. Verbrugge (1992), A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, Journal of the Electrochemical Society, vol. 139 pp. 2477-2491.

- [22] Gurau, V., F. Barbir, and H. Liu (2000). An Analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, vol. 147 pp. 2468-2477.
- [23] Springer, T. E., M. S. Wilson, and S. Gottesfeld (1993). Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells Journal of the Electrochemical Society, vol. 140 pp. 3513-3526.
- [24] Amphlett, J. C., R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, and T. J. Harris, (1995). Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, Journal of the Electrochemical Society, vol. 142 pp. 1-8.
- [25] Bevers, D., M. Wöhr, K. Yasuda And K. Oguro, (1997). Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 27 pp. 1254-1264.
- [26] Rho, Y. W., S. Srinivasan, and Y. T. Kho, (1994). Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O₂/He, O₂/Ar, and O₂/N₂ Mixtures, Journal of the Electrochemical Society, vol. 141 pp. 2089-2096.
- [27] Perry, M. L., J. Newman, and E. J. Cairns (1998). Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes, Journal of the Electrochemical Society, vol. 145 pp. 5-15.
- [28] Jaouen, F., G. Lindbergh and G. Sundholm (2002), Investigation of mass transport limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode. Journal of the Electrochemical Society, vol. 149, pp. A437-A447

- [29] Wöhr, M., K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand and G. Eigenberger, (1998). Dynamic modeling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, International Journal of Hydrogen Energy vol. 23, pp. 213-218
- [30] Bultel, P., P. Ozil and R. Durand (1998). Modeling the mode of operation of PEMFC electrodes at the particle level: influence of ohmic drop within the active layer on electrode performance, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 28, pp. 269-276.
- [31] Iczkowski, R. P. and M. B. Cutlip (1980). Discussion of "Voltage Losses in Fuel Cell Cathodes, Journal of the Electrochemical Society vol.127, pp. 1433–1440.
- [32] Boyer, C.C., R.G. Anthony and A.J. Appleby (2000). Design equations for optimized PEM fuel cell electrodes, Journal of Applied Electrochemistry vol. 30, pp. 777-786.
- [33] Pisani, L., M. Valentini, and G. Murgia (2003). Analytical Pore Scale Modeling of the Reactive Regions of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society vol. 150, pp.1549-1559
- [34] Kim, J., S-M. Lee, S. Srinivasan, and C. E. Chamberlin (1995). Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, Journal of the Electrochemical Society, vol. 142 pp. 2670-2674.
- [35] Parthasarathy, A. S. Srinivasan, and A. J. Appleby, (1992). Pressure Dependence of the Oxygen Reduction Reaction at the Platinum

- Microelectrode/Nafion Interface: Electrode Kinetics and Mass Transport,
Journal of the Electrochemical Society., vol. 139, pp. 2856-2862.
- [36] Li, W., X. Wang, Z. Chen, M. Waje, and Y. Yan (2005). Carbon Nanotube Film by Filtration as Cathode Catalyst, Langmuir vol. 21, pp. 9386-9389.
- [37] Bird, R. B.; W. E. Stewart and E. N. Lightfoot (2002), Transport Phenomena, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York.
- [38] Hughes, T. J. R.,(2000). The Finite Element Method, Dover Publications Inc, Mineola, New York
- [39] Reddy, J. N., (1993). An Introduction to The Finite Element Method, McGraw-Hill, Boston Massachusetts
- [40] Tazi, B. and O. Savadogo (2000), Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion®, silicotungstic acid and thiophene, Electrochimica Acta, vol. 45, pp. 4329-4339
- [41] Parthasarathy, A. S. Srinivasan, and A. J. Appleby, (1992). Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nation Interface – A Microelectrode Investigation, Journal of the Electrochemical Society., vol. 139, pp. 2530-2537.
- [42] Savadogo, O., K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, (2004), New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium, Electrochemistry Communications, vol. 6, pp.105-109.
- [43] Wang, J. X., N. M. Markovic and R. R. Adzic (2004), Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters

- and Anion Adsorption Effects, Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, pp. 4127-4133.
- [44] Ogumi, Z., Z. Takehara and S. Yoshizawa (1984), Gas Permeation in SPE Method-I. Oxygen Permeation Through Nation and NEOSEPTA, Journal of the Electrochemical Society, vol. 131, pp. 769-773.
- [45] Vielstich . W., A. Lamm and H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells vol. 1, Fundamentals, Technology and Applications. 2003: John Wiley & Sons Ltd. pp. 47-69
- [46] HP Platinum on Vulcan XC-72, E-Tek Product Technical Information
http://www.etek-inc.com/standard/product_NMC.php?prodid=59 consulté le 19 mars 2007.
- [47] Chisaka, M. and H. Daiguji (2006), Design of Ordered Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathodes; The 2006 Annual Meeting, San Francisco CA, 12 au 17 novembre 2006,
<http://aiche.confex.com/aiche/2006/techprogram/P55344.HTM>, consulté le 19 mars 2007.

Annexes

Annexe 1 - Définition des constantes et variables d'équations

Pour les équations 2-14 et 2-15 :

$$K_1 = \sigma_{eff} \times \frac{RT}{4FP} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}^{eff}} - \frac{2}{D_{O_2-W}^{eff}} \right)$$

A-1

$$K_2 = \sigma_{eff} \times \frac{RT}{4FP} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}^{eff}} - \frac{1}{D_{O_2-W}^{eff}} \right)$$

A-1

$$K_3 = -\sigma_{eff} \times \frac{1}{4FD_{O_2-N_2}^{eff}}$$

A-2

$$K_1' = \sigma_{eff} \times \frac{RT}{2FP} \left(\frac{1}{D_{O_2-W}^{eff}} - \frac{1}{D_{N_2-W}^{eff}} \right)$$

A-3

$$K_2' = \sigma_{eff} \times \frac{RT}{4FP} \left(\frac{1}{D_{O_2-W}^{eff}} - \frac{2}{D_{N_2-W}^{eff}} \right)$$

A-4

$$K_3' = \sigma_{eff} \times \frac{1}{2FD_{N_2-W}^{eff}}$$

A -5

Annexe 2 - Définition des fonctions de pondération

Ω étant un domaine unidimensionnel discréteisé par N éléments $[x_k; x_{k+1}]$, $k = 1 \dots N$, les fonctions de pondérations sont définies pour $k = 2 \dots N$ par :

$$\varpi^k(x) = \begin{cases} \frac{(x - x_{k-1})}{h_{k-1}} & , x_{k-1} \leq x \leq x_k \\ \frac{(x_{k+1} - x)}{h_k} & , x_k \leq x \leq x_{k+1} \\ 0 & , \text{ailleurs dans } \Omega \end{cases}$$

A -6

Où h_k est le pas défini par $h_k = x_{k+1} - x_k$; d'autre part,

$$\varpi^1(x) = \frac{x_2 - x}{h_1}, \quad x_1 \leq x \leq x_2$$

A -7

$$\varpi^N(x) = \frac{x - x_N}{h_N}, \quad x_N \leq x \leq x_{N+1}$$

A -8

Annexe 3 - Définition des constantes d'équations discrètes

$$A_{l,m,k} = K_1 \int_{\Omega} \varpi_x^l \varpi_x^m \varpi_x^k dx$$

A -9

$$B_{l,n,k} = K_2 \int_{\Omega} \varpi_x^l \varpi_x^n \varpi_x^k dx$$

A -10

$$C_{l,k} = K_3 \int_{\Omega} \varpi_x^l \varpi_x^k dx$$

A -11

$$D_{m,k} = -\eta_{,x} \Big|_{L_p + L_A} K_1 \int_{\Omega} \varpi_x^m \varpi_x^k dx - \int_{\Omega} \varpi_x^m \varpi_x^k dx$$

A -12

$$E_{n,k} = -\eta_{,x} \Big|_{L_p + L_A} K_2 \int_{\Omega} \varpi_x^n \varpi_x^k dx$$

A -13

$$F_k = -\eta_{,x} \Big|_{L_p + L_A} K_3 \int_{\Omega} \varpi_x^k dx$$

A -14

$$G_{l,k} = \int_{\Omega_2} \varpi_x^l \varpi_x^k dx$$

A -15

$$\left\{ \begin{array}{l} H_k = \int_{\Omega_2} \sigma^k \frac{i_v \left(\sum_l \varpi^l \eta^l, \sum_m \varpi^m c_{O_2}^m \right)}{\sigma_{eff}} dx, \quad k = 1 \dots N \\ H_{N+1} = \int_{\Omega_2} \sigma^{N+1} \frac{i_v \left(\sum_l \varpi^l \eta^l, \sum_m \varpi^m c_{O_2}^m \right)}{\sigma_{eff}} dx - \eta_{,x} \Big|_{L_P + L_A} \end{array} \right.$$

A -16

Annexe 4 - Paramètres structurels par défaut du modèle

Symbole	Signification	Unités
a	Facteur de puissance du coefficient de diffusion binaire effectif	1,5
a^{agg}	Facteur de puissance de la diffusivité effective d'oxygène	1,5
D_{i-j}	Coefficient de diffusion binaire des espèces i, j	$m^2.s^{-1}$
$D_{O_2-W}^{eff}$	Coefficient de diffusion binaire effectif des espèces gazeuses Oxygène et Eau à travers l'électrode.	$3.98e-5 m^2.s^{-1}$
δ	Épaisseur du film de polymère	0 m
ε_1	Fraction volumique de polymère dans l'agglomérat de catalyseur	0,3
ε_2	Porosité de la couche active	0,3
λ	Rayon de l'agglomérat de catalyseur	5e-6 m
σ	Conductivité protonique du polymère électrolyte	0,3 S.m ⁻¹

Annexe 5 - Calcul des rapports surfaces/poids des formes géométriques étudiées

ρ est la masse volumique du matériau, le même pour toutes les formes envisagées.

A 5-1 Cube de même masse

L'arête 'a' du cube de même masse qu'une sphère de rayon 'r' se déduit de l'égalité des volumes:

$$a^3 = \frac{4}{3} \pi r^3$$

A -17

D'où

$$a = r \times \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi} = 1.612r$$

A -18

Le rapport de la surface au poids pour le cube est donc

$$\frac{6a^2}{\rho a^3} = \frac{6}{1.612 \rho r}$$

A -19

A 5-2 Cylindre de même rayon et masse

La hauteur 'h' d'un tel cylindre est telle que

$$\pi r^2 h = \frac{4}{3} \pi r^3$$

A -20

D'où

$$h = \frac{4}{3}r$$

A -21

Le rapport de la surface au poids est

$$\frac{2\pi r^2 + 2\pi r \frac{4}{3}r}{\rho \pi r^2 \frac{4}{3}r} = \frac{7}{2\rho r}$$

A -22

A 5-3 Disque de même rayon et d'épaisseur 'r/5'

Le rapport de la surface au poids est tout simplement :

$$\frac{2\pi r^2 + 2\pi r \frac{r}{5}}{\rho \pi r^2 \frac{r}{5}} = \frac{12}{\rho r}$$

A -23