



Des outils avancés de diagnostics

Pour être véritablement prédictive, la modélisation du fonctionnement des piles à combustible de type PEMFC requiert une parfaite connaissance des mécanismes élémentaires des transferts de matière dans les cœurs de pile et donc de la gestion de l'eau. Le CEA a mis au point deux outils de diagnostics : l'un pour caractériser la formation et l'écoulement de l'eau dans la pile, l'autre pour mesurer les densités de courant liées, entre autres, à la présence d'eau dans les distributeurs de gaz.

Le fonctionnement des piles PEMFC est fortement influencé par la présence d'eau. Si un état d'hydratation minimal des membranes conductrices de **protons** est nécessaire pour assurer un bon niveau de **conduction ionique**, un surplus d'eau liquide au niveau des **électrodes** peut entraver l'accès des gaz aux sites réactionnels. L'état de gonflement de la membrane **polymère** est le résultat de phénomènes complexes et encore mal contrôlés tels que l'électro-osmose, la rétrodiffusion, les cinétiques de **sorption** et un équilibre fragile entre l'eau produite par la pile et celle amenée ou extraite par les gaz. L'électro-osmose correspond à l'eau transportée par le courant de protons de l'**anode** vers la **cathode** qui crée un profil de concentration dans l'épaisseur de la membrane. Ce gradient de concentration génère une diffusion de l'eau en sens opposé (rétrodiffusion) tendant à aplanir le profil. De même, la surface balayée par les gaz ne travaille pas de façon homogène entre l'entrée et la sortie des gaz et en fonction de la géométrie de distribution. L'optimisation du fonctionnement des piles nécessite donc une bonne connaissance de la gestion de l'eau et le développement d'outils de diagnostics pour déterminer les profils de concentration en eau à la fois au travers de la membrane et sur la surface active.

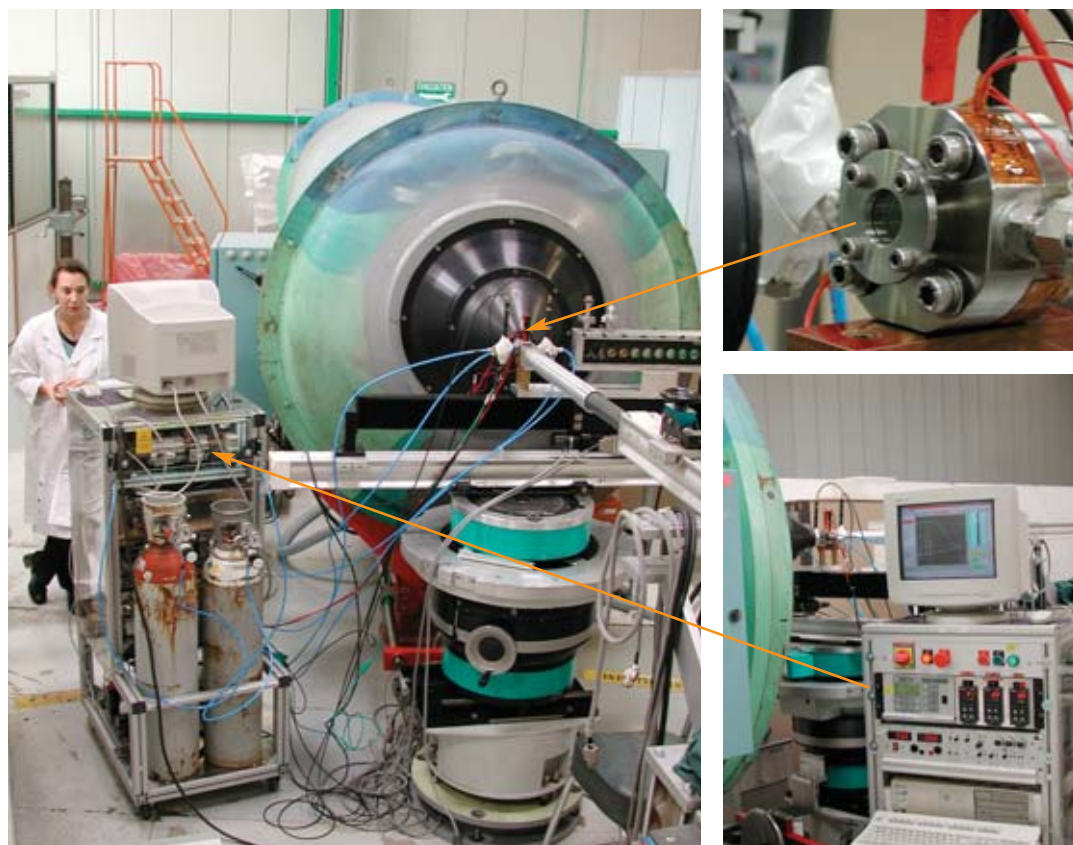
À une échelle plus macroscopique, la répartition de la **densité de courant** traduit les performances de conversion énergétique locales liées entre autres aux conditions électrochimiques au voisinage des zones réactives et aux phénomènes thermohydrauliques dans les distributeurs de gaz. Ainsi, deux outils originaux ont été développés et validés au CEA. Le premier utilise la diffusion de neutrons aux petits angles⁽¹⁾ et le second les mesures de densité de courant.

Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles

Les neutrons sont essentiellement diffusés par les atomes d'**hydrogène** et sont donc extrêmement sensibles à la teneur en eau qui contient les seuls atomes d'hydrogène présents dans une pile (hormis le gaz). Une cellule la plus transparente possible aux neutrons,

(1) Diffusion de neutrons aux petits angles (ou diffusion centrale) : technique d'exploration de la matière fondée sur la diffusion des neutrons (ou des rayons X) sous des angles pouvant descendre jusqu'à 0,005°. Elle permet d'étudier les hétérogénéités dont les dimensions vont de quelques **angströms** à quelques milliers d'angströms. Pour les rayons X, les hétérogénéités sont des domaines où la densité électronique est différente de celle du reste de l'échantillon.

Pile à combustible sur le spectromètre Paxe de diffusion de neutrons aux petits angles du Laboratoire Léon Brillouin (centre de la teneur en eau dans la membrane pour différentes conditions de fonctionnement.



permettant de fonctionner en température et en pression, ainsi qu'un banc de test transportable ont été réalisés. Ce dernier est suffisamment sécurisé pour fonctionner à proximité d'un réacteur nucléaire et est équipé de dispositifs pour enregistrer tous les paramètres importants de l'expérience tels que les températures, pressions et humidités relatives des gaz, ainsi que les données électrochimiques.

L'intensité et la position du pic caractéristique observé sur les spectres de diffusion aux petits angles des membranes Nafion® varient énormément avec la teneur en eau. Une analyse faisant intervenir des spectres de référence enregistrés à l'équilibre pour des teneurs en eau fixées permet d'extraire de chaque spectre un profil de concentration selon l'épaisseur des membranes (figure 1). Le temps d'acquisition des spectres avec une statistique suffisante est d'environ 10 minutes, ce qui donne les moyens de suivre des cinétiques de variation de la teneur en eau dans les membranes en fonction des conditions de fonctionnement. En outre, cette technique offre la possibilité de différencier l'eau contenue dans la membrane de celle condensée dans les distributeurs de gaz.

La faisabilité de telles expériences a été démontrée au cours de deux séries de tests effectués au Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS, centre de Saclay) en étudiant le gonflement de membranes quasiment sèches par l'eau produite par la pile. L'influence de paramètres comme la porosité des distributeurs de gaz, le débit des gaz, la densité de courant, le type d'électrodes et l'épaisseur de la membrane a ainsi été étudiée. Parmi les résultats importants, il a été montré que de bonnes performances peuvent être atteintes avec une membrane faiblement gonflée, y compris aux fortes densités de courant.

Cette technique devra permettre une validation des modèles décrivant les transferts de matière au sein des cœurs de pile et donc la gestion de l'eau dans des piles en fonctionnement, en confrontant les profils de concentration calculés à ceux obtenus expérimentalement.

> **Gérard Gebel, Olivier Diat**

Direction des sciences de la matière

Renaut Mosdale et Sylvie Escribano

Direction de la recherche technologique

CEA centre de Grenoble

Mesure des densités de courant

La répartition du courant dans les plaques bipolaires collectrices d'une pile PEMFC peut être déterminée de manière directe, en formant des sous-cellules instrumentées et isolées électriquement les unes des autres, ou de façon indirecte, en mesurant le champ magnétique induit. C'est le second principe qui a été retenu, car sa mise en œuvre n'apporte qu'une perturbation limitée, voire nulle, à la distribution du courant. Ainsi, la technique utilisée consiste à mesurer deux composantes du champ magnétique induit, dont les gradients sont reliés à la composante orthogonale de la densité de courant par une des équations de Maxwell. Dans le cas d'un empilement, le courant est perpendiculaire aux cellules et les deux composantes de champ magnétique à déterminer se situent dans le

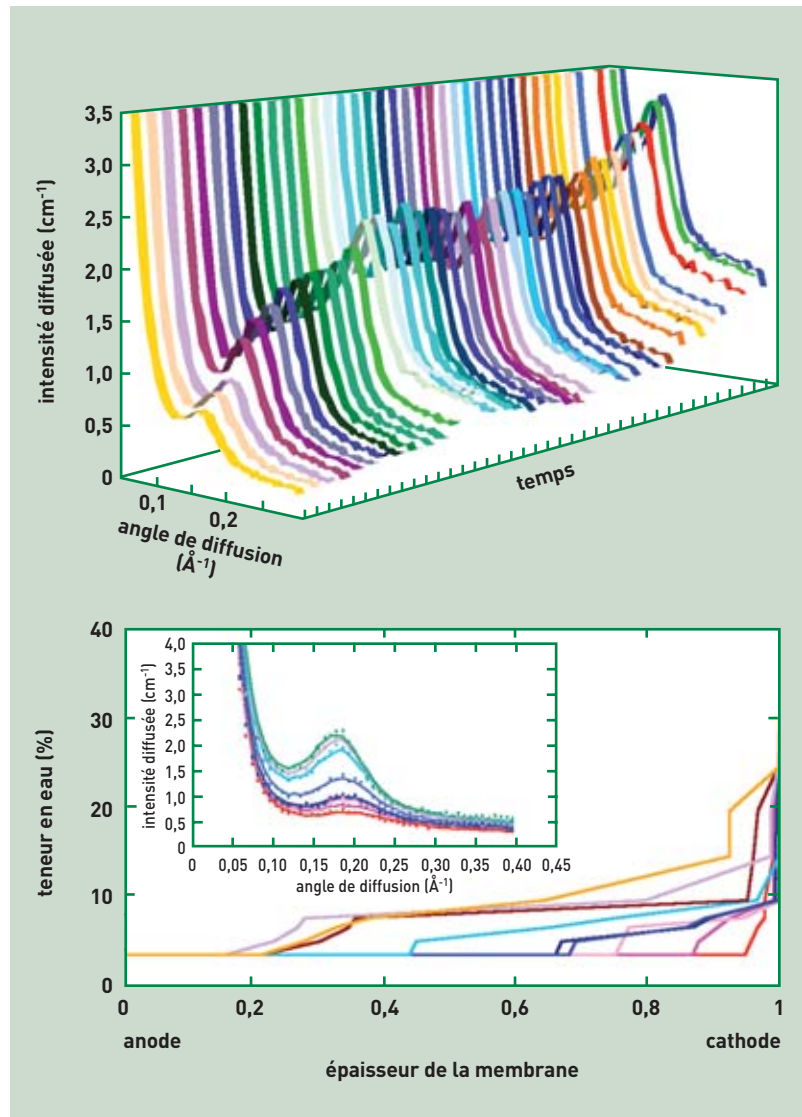


Figure 1.

En haut, spectres de diffusion de neutrons aux petits angles en fonction du temps pour une pile en cours de fonctionnement. Un spectre est enregistré toutes les 10 minutes pour différentes conditions de fonctionnement. L'intensité diffusée augmente lorsque la membrane gonfle. En bas, profils de concentration en eau au travers de la membrane tirés des spectres présentés en encart. Une membrane sèche donnerait une droite horizontale à 5% (eau résiduelle) tandis qu'une membrane totalement gonflée donnerait une droite horizontale à environ 35%. Ces profils montrent que la membrane est un peu gonflée à la cathode, du fait de la production d'eau, mais globalement assez peu gonflée et même quasiment sèche à l'anode.

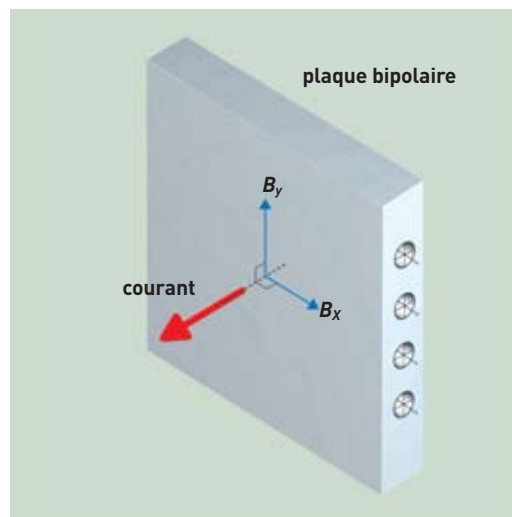
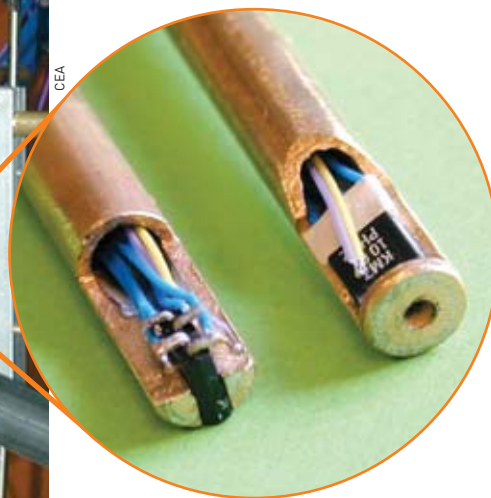
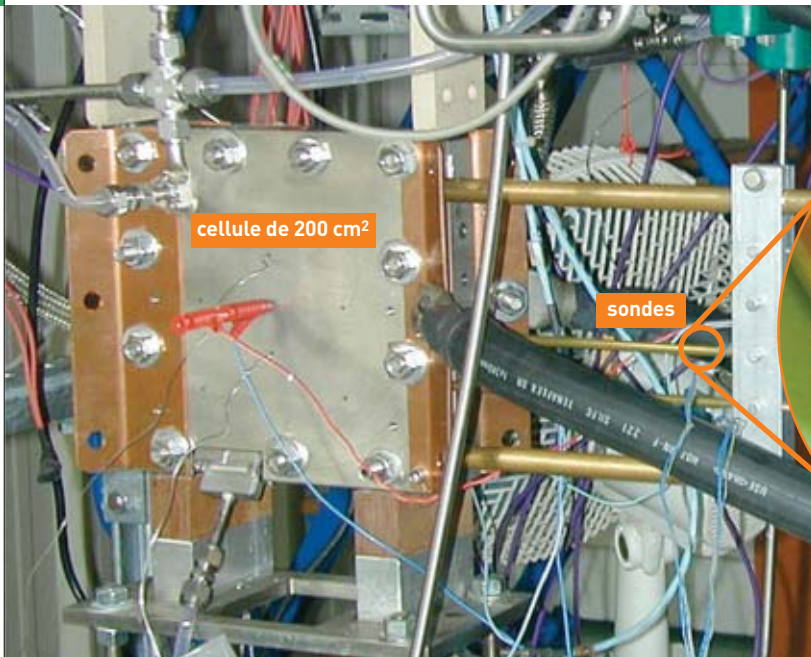


Figure 2.
Schéma de principe de la mesure de densité de courant.



Mono-cellule de test de la mesure de densité de courant sur l'installation Gesteau du CEA/Grenoble et vue des sondes prototypes utilisées, de diamètre 6 mm.

plan des plaques bipolaires (figure 2). Les mesures sont réalisées en déplaçant des sondes équipées de capteurs magnéto-résistifs et de thermocouples (afin d'effectuer une correction de température) à l'intérieur d'alésages pratiqués dans des plaques bipolaires adaptées ou dans des éléments intercalaires. Le fonctionnement de cet instrument a été validé sur une mono-cellule de 200 cm² où il a notamment permis de mettre en évidence la redistribution du courant en situation de noyage d'un distributeur de gaz (figure 3). En outre, des essais préliminaires sur un empilement réel ont montré la capacité de l'outil à fournir des cartographies quantitatives de

la densité de courant dans la direction normale aux plaques bipolaires. Les développements envisagés visent à améliorer la capacité de fonctionnement du système, grâce à un pilotage des capteurs permettant de simplifier la procédure expérimentale et de s'affranchir de la correction de température.

➤ **Roland Riva, Bruno Bador, Alain Memponteil**
 Direction de l'énergie nucléaire
 et **Pascal Schott**
 Direction de la recherche technologique
 CEA centre de Grenoble

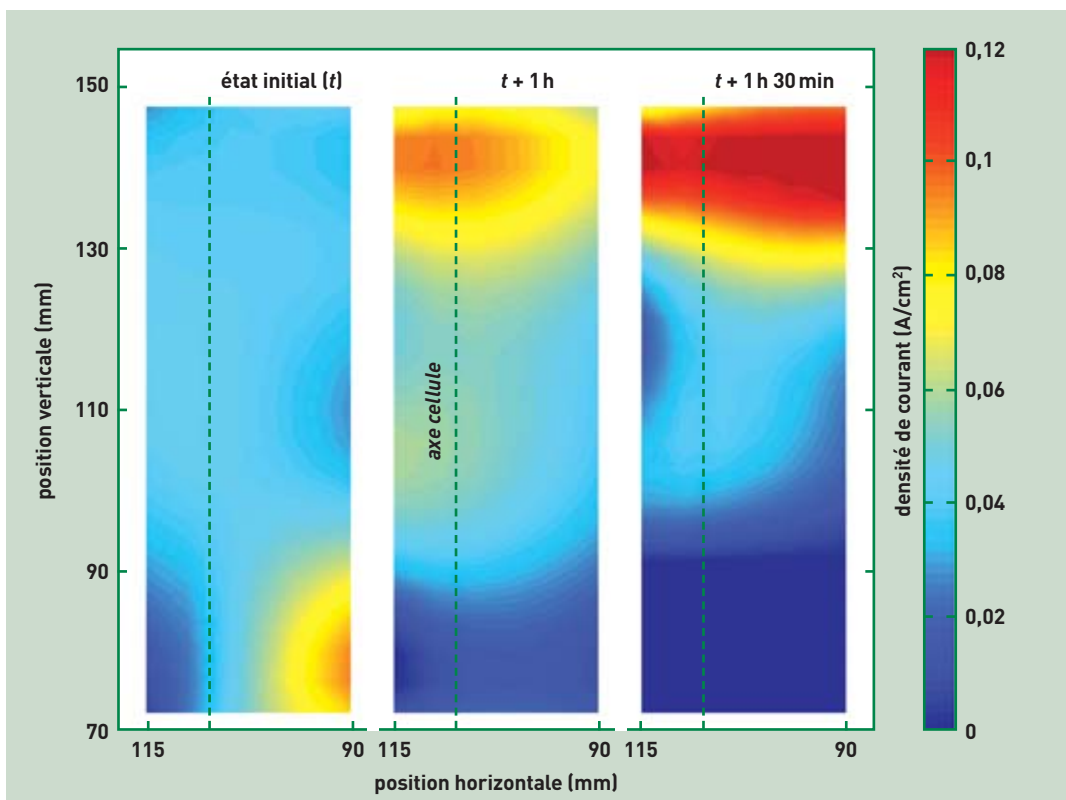
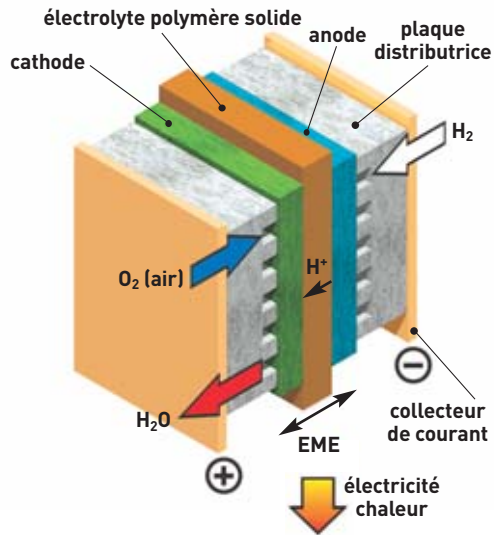


Figure 3. Mesures de densité de courant réalisées pendant le noyage du compartiment cathodique d'une mono-cellule de 200 cm². La redistribution du courant est visualisée en partie haute.

C

Comment fonctionne une pile à combustible ?



Principe de fonctionnement de la pile à combustible. Exemple de la pile à membrane échangeuse de protons. EME représente l'ensemble électrodes-membrane.

La pile à combustible repose sur un principe fort ancien, puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit la première cellule électrochimique fonctionnant avec de l'**hydrogène** comme carburant, mettant ainsi en évidence la possibilité de produire du courant électrique par conversion directe de l'énergie chimique du **combustible**. La pile à combustible ayant la particularité d'utiliser deux gaz – l'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 – comme couple électrochimique, les réactions d'**oxydo-réduction** qui s'opèrent dans la pile sont donc particulièrement simples. La réaction se produit au sein d'une structure (la **cellule électrochimique élémentaire**) essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte**, matériau permettant le passage des **ions**. Les électrodes mettent en jeu des **catalyseurs** pour activer d'un côté, la

réaction d'**oxydation** de l'hydrogène, et de l'autre côté, la réaction de **réduction** de l'oxygène.

Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (ou pile à membrane échangeuse de **protons**), l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons (ou ions hydrogène H^+) et en **électrons**, suivant la réaction d'oxydation : $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. À la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau : $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$. Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'**électrolyse** de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23 volt (V). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des **densités de courant** de 0,6 à 0,8 A/cm². Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.