



Compression hétérogène de Couche de Diffusion de Gaz dans la Pile à Combustible de type PEMFC

Tristan Le Carre, Jean-François Blachot, Jean-Philippe Poirot, Jerome Laurencin

► To cite this version:

Tristan Le Carre, Jean-François Blachot, Jean-Philippe Poirot, Jerome Laurencin. Compression hétérogène de Couche de Diffusion de Gaz dans la Pile à Combustible de type PEMFC. 25ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2022, Nantes, France. pp 2937-2944. cea-03782633

HAL Id: cea-03782633

<https://cea.hal.science/cea-03782633>

Submitted on 21 Sep 2022

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

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

Compression hétérogène de Couches de Diffusion de Gaz dans la Pile à Combustible de type PEMFC

T. LE CARRE^{a,*}, J.-F. BLACHOT^a, J.-P. POIROT-CROUVEZIER^a,
J. LAURENCIN^b

a. Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble

b. Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTCH, 38000 Grenoble

* Courriel : tristan.lecarre@cea.fr

Résumé :

Dans l'assemblage des cellules de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, les couches de diffusion de gaz sont soumises à une compression entre les motifs des circuits fluidiques. Ce matériau très poreux composé de fibres de carbone subit donc de grandes déformations hétérogènes, qui influencent les performances et la durabilité des piles. Une étude expérimentale de l'effet de la taille des motifs sur la réponse du matériau est présentée ici, et comparée aux simulations numériques de ce cas de charge avec les modèles de matériau homogène similaires à ceux actuellement présentés dans la littérature.

Abstract :

In a Proton Exchange Membrane Fuel Cell assembly, the Gas Diffusion Layers are submitted to compression between the fluidic gas circuits. Thus, this highly porous carbon fibre material undergoes heterogeneous finite strains that influence the fuel cell performances and durability. In this work, the effect of pattern size on the material deformation was investigated experimentally, and compared with Finite Element Modeling computed using homogeneous mechanical behavior from the state of the art.

Mots clefs : PEMFC, Matériau fibreux, Compression hétérogène, Microstructure

1 Introduction

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC pour 'Proton Exchange Membrane Fuel Cell') est considérée comme une solution prometteuse en remplacement des moteurs thermiques pour des applications de transports. Cette technologie a reçu un intérêt grandissant ces dernières années grâce à son haut rendement sans émission de gaz à effet de serre en fonctionnement. Les PEMFCs sont composées d'une membrane recouverte de couches catalytiques, associées à deux couches de diffusion de gaz (GDL pour 'Gas Diffusion Layer') (Figure 1). Les GDL assurent la distribution des gaz sur les couches catalytiques, où les réactions électrochimiques ont lieu. L'ensemble est assemblé avec des plaques bipolaires permettant la collecte du courant tout en répartissant les réactifs de part et d'autre de

la membrane. Une pression est appliquée pour assurer la cohésion de l'assemblage et un bon contact électrique.

La GDL est un matériau anisotrope à forte porosité, qui se présente sous la forme d'un mat ou d'un feutre composé de fibres de carbone, d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres. A l'échelle macroscopique, son comportement en compression hors plan est fortement non linéaire et irréversible. Cette non-linéarité peut être interprétée à l'échelle de la microstructure par des flexions de fibres avec la création de nouveaux points de contact [1]. Garcia Salaberri et al. [2] ont décrit ce comportement en proposant un modèle phénoménologique élastique orthotrope non linéaire, dont le module d'Young hors plan dépend de la déformation nominale.

Dans une pile, la GDL est soumise à une compression par les motifs dents/canaux de la plaque bipolaire, de taille inférieure au millimètre (Figure 1). Ce chargement induit des grandes déformations hétérogènes qui influencent fortement les performances de la pile [3]. Des études numériques ont par ailleurs prouvé l'intérêt de considérer des canaux fins pour optimiser les performances [4], [5]. Néanmoins, ces travaux ne prennent pas en compte les aspects mécaniques. A l'inverse, les études existantes sur le comportement mécanique de matériaux fibreux, que ce soit pour les piles à combustible [2], [6], [7] ou pour d'autres applications [8], [9], se focalisent sur le comportement en compression pure mais sans considérer de chargement hétérogène, tels que les motifs dents/canaux des plaques bipolaires.

Dans ce contexte, les présents travaux sont dédiés à l'étude expérimentale de la déformation de la GDL soumise à une compression par des motifs dents/canaux fins, ainsi que la simulation de ce chargement avec un modèle correspondant à l'état de l'art de la littérature.

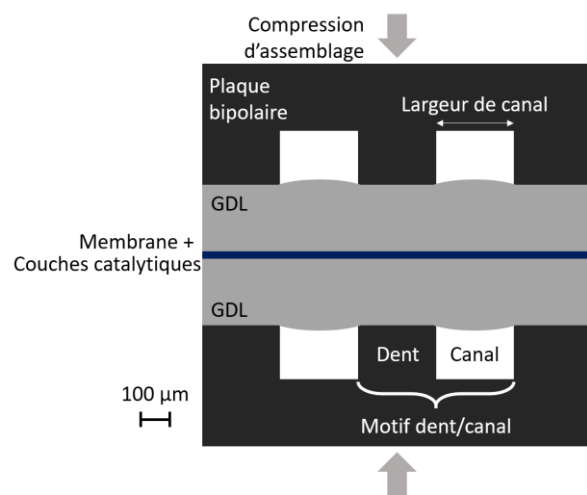


Figure 1 - Structure de la PEMFC à l'échelle dent-canal.

2 Méthode

2.1 Montage expérimental de compression de la GDL

Cette section décrit la méthode expérimentale pour l'étude de la compression hétérogène de la GDL. Le matériau utilisé pour ces essais est la GDL commercialisée par la société SGL de référence 22BB. Elle est constituée de fibres de carbone de diamètre d'une dizaine de micromètres imprégnées d'un traitement hydrophobique en PTFE, et enduite sur l'une de ses faces d'une couche microporeuse d'une vingtaine de micromètres, pour une épaisseur totale de $215 \pm 15 \mu\text{m}$ selon le fournisseur. Le montage réalisé consiste à caractériser un empilement composé de 5 couches de GDL intercalées par des tampons métalliques de diamètre 19mm, usinés pour représenter les motifs dents/canaux rectilignes (Figure 2). Les échantillons sont alors comprimés entre un motif d'une part, et une face plane de l'autre, exploitant ainsi la symétrie du cas de charge réel. Le choix d'un empilement permet de moyenner les résultats sur 5 échantillons, tout en augmentant l'amplitude des déplacements et donc en réduisant les incertitudes. Le centrage est fait grâce à une aiguille métallique (diamètre 1mm) adaptée aux plateaux de la presse, traversant l'empilement percé en son centre (diamètre 1.1mm). Son effet sur les résultats est supposé négligeable. Les échantillons de GDL ont une dimension supérieure aux tampons, et la similarité des mesures faites avec des tampons de diamètre supérieur montrent que l'on peut négliger les effets de bord.

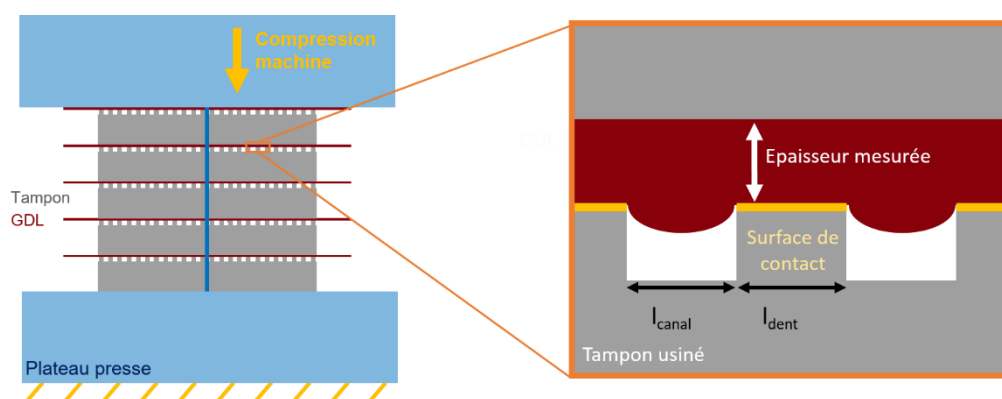


Figure 2 - Schéma du montage expérimental, avec un focus sur la déformation locale et les grandeurs mesurées.

Les essais de compression sont réalisés sur une machine 3R SYNTAX 100kN. La méthode utilisée est une compression en rampe simple jusqu'à une pression moyenne de 5MPa, avec une vitesse de chargement de 0.5mm/min. Des courbes à vide sont réalisées en comprimant l'empilement sans GDL, afin de soustraire la déformation des tampons usinés et du bâti de la presse. Les grandeurs mesurées et utilisées pour le post traitement sont la déformation totale de l'empilement et la force totale imposée, mesurées par la machine de compression. Ainsi, l'épaisseur de GDL mesurée correspond à l'épaisseur sous les dents (focus sur la Figure 2), et la pression moyenne est calculée par rapport à la surface totale des tampons usinés, et non la surface réelle de contact non accessible.

Une étude de l'effet de la taille des motifs sur la réponse du matériau a été menée en utilisant plusieurs dimensions de dents et canaux pour les tampons usinés, telles que listées dans le Tableau 1. Notons pour la suite le ratio canal/dent $r_{cd} = l_{canal}/l_{dent}$.

Tableau 1 - Liste des tampons usinés.

Largeur de dent [μm]	Largeur de canal [μm]	Ratio canal/dent r_{cd}
200	200	1
300	300	1
400	400	1
500	500	1
100	200	2
200	400	2
300	600	2
Référence : tampons plans sans motifs		

2.2 Simulation de la compression hétérogène de la GDL

Le chargement hétérogène de la GDL a été simulé à l'échelle des motifs dents/canaux avec un modèle de comportement mécanique habituellement employé dans la littérature, afin de vérifier sa capacité à reproduire les mesures expérimentales. Le logiciel COMSOL Multiphysics 5.6 a été utilisé, avec le module Structural Mechanics.

La Figure 3 montre la géométrie proposée en 2D, composée d'une GDL et d'un indenteur représentant un canal et deux demi-dents en employant les symétries du problème. L'épaisseur initiale de la GDL est imposée à partir des données constructeurs SGL (215 μm). Un congé minimal est ajouté au niveau de l'arête de la dent afin d'éviter un point singulier qui causerait des problèmes numériques. Une étude de sensibilité a montré que son effet sur les résultats se limite à la répartition locale des contraintes.

Le comportement mécanique imposé pour la GDL est inspiré des travaux de Garcia-Salaberri et al., largement employés dans les travaux de simulation mécanique d'assemblage de piles à combustible type PEMFC [2]. Il s'agit d'un modèle élastique orthotrope non linéaire, dont le module d'Young dans la

direction perpendiculaire au plan de la GDL E_z est variable avec la déformation ε_z , et mesuré empiriquement à partir d'essais en compression plane. Le coefficient de Poisson hors plan de la GDL est considéré nul [10]. Le module d'Young dans le plan de la GDL est mesuré expérimentalement et imposé à $E_x = 1.2\text{GPa}$ (sa valeur n'a pas d'effet sur les résultats en raison de la condition précédente sur le coefficient de Poisson). Enfin, le coefficient de cisaillement G_{xz} n'a pas été mesuré expérimentalement en raison de la difficulté à obtenir une sollicitation pure correspondante. On choisit donc $G_{xz} = 5\text{MPa}$, un ordre de grandeur correct fondé sur des travaux autour d'une GDL du même fabricant [11]. Une étude de sensibilité sur l'effet de ce paramètre montre un impact uniquement quantitatif mais non qualitatif sur les résultats, permettant donc de discuter de l'effet des tailles de motifs sur l'allure des courbes.

Les conditions limites sont précisées sur la Figure 3. On se place sous l'hypothèse des déformations planes. Le contact imposé est supposé sans frottement, et résolu par une méthode de pénalité. Un déplacement dans la direction $-z$ est imposé à l'indenteur, jusqu'à un déplacement maximum de $100\mu\text{m}$. En raison de l'amplitude de ce chargement et des problèmes de contact, la non linéarité géométrique est prise en compte dans les calculs.

La discrétisation est faite en éléments triangulaires linéaires, d'une taille de l'ordre de $10\mu\text{m}$. Plusieurs remaillages automatiques sont réalisés au cours de la simulation, pour résoudre les distorsions au niveau de l'arête dent/canal. En raison de ce point singulier, on fait le choix d'un solveur temporel, avec une vitesse de chargement quasi statique, identique à la compression expérimentale.

Pour le post-traitement, les grandeurs exportées sont l'épaisseur de la GDL sous les dents, représentées par le déplacement de l'indenteur, et la force de réaction totale sur l'appui plan à l'opposé. Ce choix de paramètres doit permettre une comparaison directe avec les mesures expérimentales.

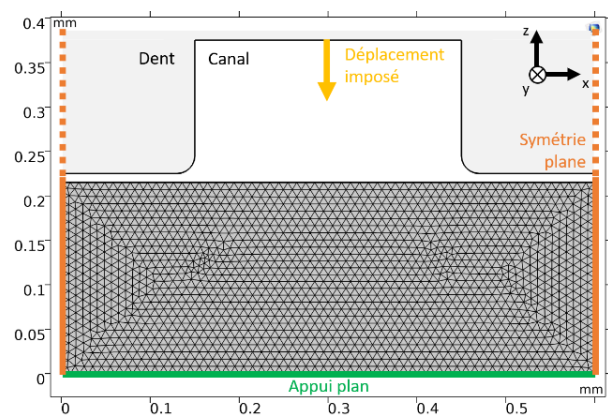


Figure 3 - Modèle éléments finis (cas motif $300\mu\text{m}/300\mu\text{m}$).

3. Résultats et discussions

3.1. Résultats des essais de compression

La Figure 4 montre la mesure de l'épaisseur apparente de la GDL en fonction de la pression moyenne appliquée, pour des ratios canal/dent $r_{cd} = 1$ et $r_{cd} = 2$. Pour chacun des graphiques, une courbe de compression plane est également représentée comme référence.

La reproductibilité des résultats a été vérifiée en réalisant plusieurs essais avec le même motif. Des courbes similaires ont été obtenues, avec néanmoins un décalage en épaisseur pour une pression appliquée donnée. Pour illustrer cette observation, la Figure 6 présente les essais conduits avec les motifs $300\mu\text{m}/300\mu\text{m}$. On remarque un écart entre les courbes pouvant aller jusqu'à 8.5%. Ce décalage est initié dès le début de la compression et se stabilise pour une pression de l'ordre de 0.5MPa . La similarité de la forme des courbes est confirmée par l'analyse des dérivées pour des pressions supérieures à 0.5MPa (Figure 6). La pesée des échantillons confirme une dispersion, cohérente avec le grammage de $44 \pm 9\text{mg}$ donné par le fournisseur, et dont l'étude montre une corrélation avec les écarts d'épaisseur sous compression. Il semble que la variabilité inhérente à la GDL explique le décalage d'épaisseur mesurée, tandis que la pente de la courbe traduit l'interaction entre le matériau fibreux et les motifs dents/canaux.

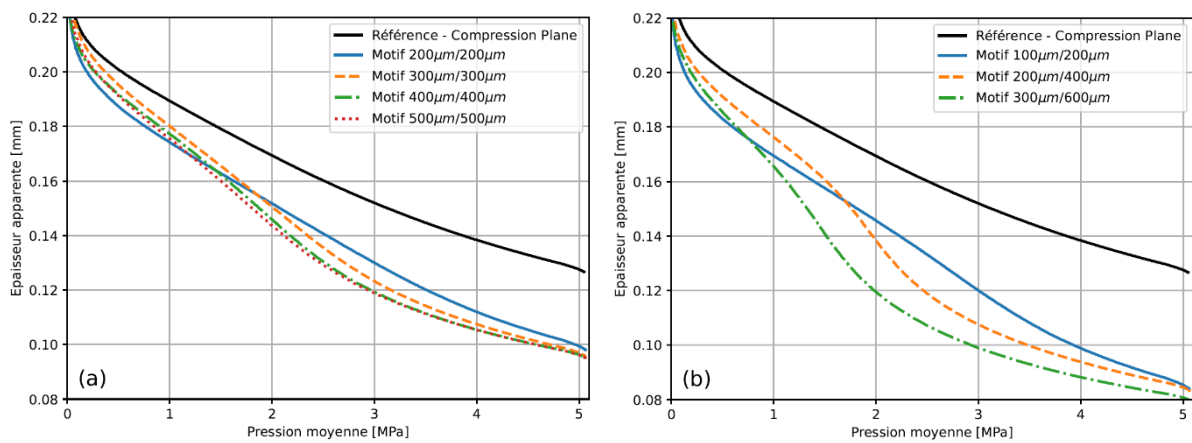


Figure 4 - Courbe de compression expérimentale de la GDL pour des ratios canal/dent $r_{cd} = 1$ (a) et $r_{cd} = 2$ (b).

L'étude de l'effet de la taille des motifs sur l'épaisseur mesurée de la GDL sous compression présentée sur la Figure 4 est donc pertinente.

On remarque que la compression hétérogène résulte en une épaisseur apparente plus faible pour une même pression appliquée par rapport à la référence en compression plane. Cela semble cohérent car la surface de contact entre les motifs et la GDL est en réalité environ deux ou trois fois plus faible lorsque le ratio canal/dent est respectivement $r_{cd} = 1$ ou $r_{cd} = 2$, conduisant à une pression deux fois ou trois fois plus importante sous les dents que la pression moyenne indiquée.

Par ailleurs, on observe plusieurs inflexions de la courbe, avec une raideur (caractérisée par la pente de la courbe) qui diminue puis augmente à nouveau. Cet effet est plus marqué pour $r_{cd} = 2$, mais n'est en revanche pas ou peu présent pour les motifs les plus fins (200µm/200µm, 100µm/200µm). On peut interpréter ces variations par des ruptures de fibres, ce qui diminue la raideur apparente du matériau, avant de retrouver le comportement de matériau fibreux sous compression plane pour des pressions plus importantes, une fois que les fibres sont rompues. Cette interprétation est motivée par l'observation au microscope de ruptures de fibres localisées à la limite dent/canal, tandis qu'une GDL chargée en compression plane ne semble pas présenter de fibres rompues sous les mêmes contraintes. L'absence de ces inflexions dans le cas des canaux de 200µm peut être vue comme l'effet d'une raideur en flexion des fibres, causant une déformation plus faible de la GDL sous les canaux en raison de la proximité entre

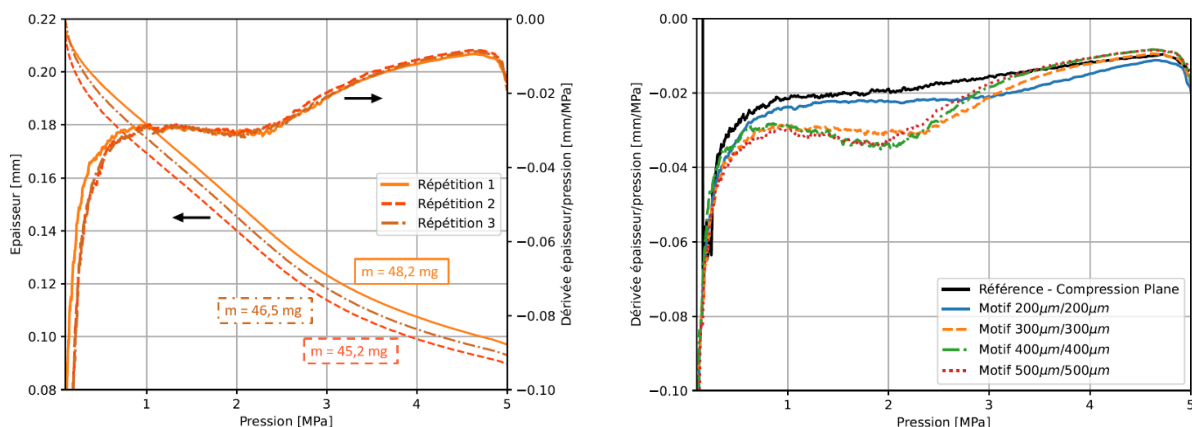


Figure 6 – Reproductibilité entre les essais pour le cas des motifs 300µm/300µm, et dérivée de l'épaisseur par rapport à la pression. La masse moyenne des échantillons de l'empilement est également indiquée.

Figure 6 - Dérivée des courbes épaisseur/pression.

deux dents voisines. Ainsi, la déformation locale plus faible pourrait expliquer une absence de ruptures de fibres, et donc une évolution plus régulière de l'épaisseur sous pression.

Enfin, une taille des motifs croissante (hormis pour les canaux de 200 μm) génère une déformation plus grande pour la même pression imposée. Cette observation peut encore être interprétée comme une conséquence de la raideur en flexion des fibres, qui à l'échelle de la GDL se traduit par une raideur en cisaillement. Plus les canaux sont larges, moins la déformation de la GDL sous les canaux est restreinte et donc plus la raideur apparente est faible sur la réponse moyenne mesurée. L'effet de la taille des motifs est également marqué sur la dérivée des courbes épaisseur/pression (Figure 6). On peut observer une évolution des canaux de 200 μm à 500 μm , avec une pente d'autant plus grande que les canaux sont larges pour les faibles pressions, puis inversement après la seconde inflexion (caractérisée par un minimum local). Les écarts semblent se réduire entre 400 μm et 500 μm , marquant une possible valeur seuil.

3.2. Résultats des simulations numériques

La Figure 7 présente l'évolution de l'épaisseur de la GDL soumise à une compression avec motifs, obtenue par la simulation éléments finis du modèle décrit dans la section 2.2. Pour les motifs supérieurs à 200 μm , des erreurs du solveur ont empêché d'obtenir les simulations jusqu'au dernier incrément de temps, en raison de distorsions importantes du maillage au niveau du bord de la dent malgré l'ajout d'un congé. Néanmoins, les résultats sur les incréments de temps calculés atteignent des pressions supérieures à 2MPa et couvrent donc la pression moyenne imposée dans l'application pile à combustible (de l'ordre de 1MPa), ce qui permet de comparer les évolutions expérimentales et numériques. Pour les motifs plus fins (100 μm /200 μm , 200 μm /200 μm , 200 μm /400 μm), ce problème est réduit par une intrusion moins importante de la GDL dans le canal.

Selon les résultats de simulations, une même pression moyenne est atteinte pour une déformation plus grande lorsque les motifs sont plus larges, à la fois pour les ratios $r_{cd} = 1$ et $r_{cd} = 2$. Ces résultats sont cohérents avec les mesures expérimentales.

En revanche, le modèle matériau utilisé ne permet pas de reproduire les variations de pentes observées expérimentalement. En effet, suivant notre interprétation, ces comportements sont liés à des mécanismes à l'échelle de la microstructure (ruptures de fibres et interaction entre fibres et motifs dents/canaux), qui ne sont pas pris en compte dans le comportement de la GDL considérée comme un matériau homogène élastique orthotrope.

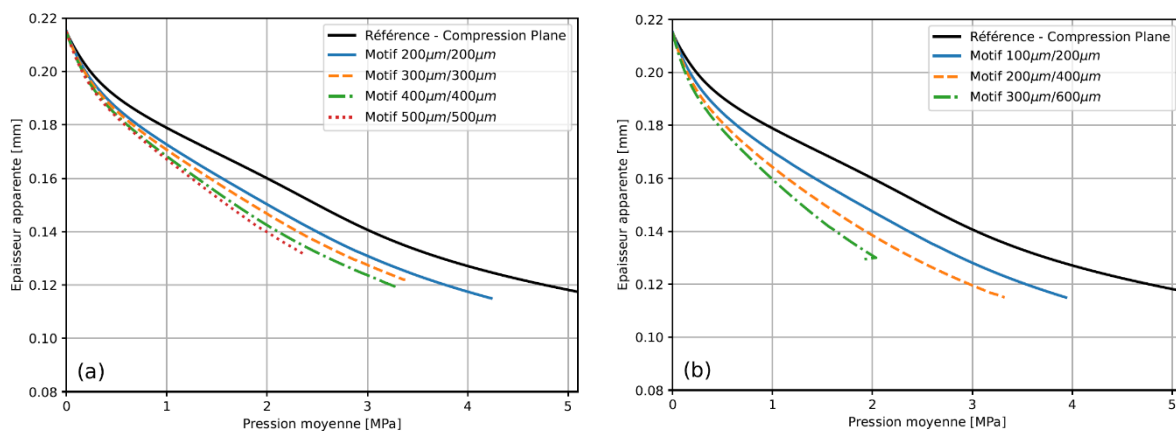


Figure 7 - Evolution numérique de l'épaisseur de la GDL sous compression avec motifs, pour des ratios canal/dent $r_{cd}=1$ (a) et $r_{cd}=2$ (b).

4. Conclusion et perspectives

En conclusion, les essais de compression hétérogène de la GDL ont mis en évidence un effet marqué de la taille des motifs. Nous proposons une interprétation fondée sur des mécanismes à l'échelle des fibres de la microstructure, tels que des flexions et ruptures de fibres, en relation avec la largeur des canaux. La modélisation numérique de ce chargement avec motifs ne permet pas de reproduire les observations expérimentales, et semble indiquer une limite des modèles de GDL considérée comme un matériau homogène élastique orthotrope.

Des études complémentaires sont nécessaires, d'une part pour valider les interprétations développées ici, et d'autre part pour proposer une modélisation plus complète, prenant en compte les mécanismes locaux.

D'un point de vue expérimental, des tomographies de la GDL sous compression permettraient de confirmer l'influence des mécanismes locaux sur la réponse moyenne mesurée expérimentalement. Par ailleurs, il serait pertinent d'étudier l'effet de la couche microporeuse, placée à l'opposé des canaux dans l'assemblage de la pile à hydrogène. A cette fin, des essais de compression sur le fibreux seul, avec ou sans traitement hydrophobique (SGL 22AA et SGL22BA) vont être réalisés.

Enfin, des simulations numériques à l'échelle des fibres sont prévues, sur des microstructures numériques obtenues soit par tomographie aux rayons X, soit par génération numérique avec des méthodes stochastiques. En incluant la rupture des fibres, la simulation de la compression avec motifs sur ces microstructures doit permettre d'améliorer le modèle macroscopique du matériau.

Références

- [1] V. Norouzifard et M. Bahrami, « Analytical Modeling of PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers Deformation under Compression: Part 2 - Nonlinear Behaviour Region », *ECS Trans.*, vol. 61, n° 11, p. 13, 2014, doi: 10.1149/06111.0013ecst.
- [2] P. A. García-Salaberri, M. Vera, et R. Zaera, « Nonlinear orthotropic model of the inhomogeneous assembly compression of PEM fuel cell gas diffusion layers », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 18, p. 11856-11870, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.152.
- [3] J. Ge, A. Higier, et H. Liu, « Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance », *J. Power Sources*, vol. 159, n° 2, p. 922-927, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.069.
- [4] N. Keller, P. Hübner, et T. von Unwerth, « Investigation of intrusion effects of a gas diffusion layer into channel cross sections depending on channel parameters of metallic bipolar plates », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n° 30, p. 15366-15379, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.245.
- [5] S. Lee, H. Jeong, B. Ahn, T. Lim, et Y. Son, « Parametric study of the channel design at the bipolar plate in PEMFC performances », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 20, p. 5691-5696, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.038.
- [6] C. Carral et P. Mélé, « A constitutive law to predict the compression of gas diffusion layers », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, n° 42, p. 19721-19729, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.210.
- [7] Z. Zhang, P. He, Y.-J. Dai, P.-H. Jin, et W.-Q. Tao, « Study of the mechanical behavior of paper-type GDL in PEMFC based on microstructure morphology », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n° 53, p. 29379-29394, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.240.
- [8] L. Mezeix, C. Bouvet, J. Huez, et D. Poquillon, « Mechanical behavior of entangled fibers and entangled cross-linked fibers during compression », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 14, p. 3652-3661, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3483-y.

- [9] F. Chatti, D. Poquillon, C. Bouvet, et G. Michon, « Numerical modelling of entangled carbon fibre material under compression », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 151, p. 14-24, 2018, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.04.045.
- [10] J. Kleemann, F. Finsterwalder, et W. Tillmetz, « Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers », *J. Power Sources*, vol. 190, n° 1, p. 92-102, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.026.
- [11] M. Ouerghemmi, C. Carral, et P. Mele, « Experimental study of gas diffusion layers nonlinear orthotropic behavior », in *E3S Web of Conferences*, 2022, vol. 334, p. 04020. doi: 10.1051/e3sconf/202233404020.