



HAL
open science

Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère – Une approche Bond Graph dimension infinie.

Alejandro Antonio Franco

► To cite this version:

Alejandro Antonio Franco. Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère – Une approche Bond Graph dimension infinie.. Modélisation et simulation. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00110968

HAL Id: tel-00110968

<https://theses.hal.science/tel-00110968>

Submitted on 2 Nov 2006

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.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat

de l'Université Claude Bernard - Lyon 1
(arrêté du 25 avril 2002)

Ecole doctorale d'Electronique Electrotechnique et Automatique

par

M. Alejandro Antonio FRANCO
(Physicien, UNS Bahia Blanca - Argentina)

Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère

Une approche Bond Graph dimension infinie

Directeur de thèse : M. Bernhard MASCHKE

Soutenue le 28/11/2005 devant le jury composé de :

<i>Président:</i>	M. Daniel THOMASSET	, INSA de Lyon/LAI
<i>Rapporteurs:</i>	M. Peter BREEDVELD M. Jean-Paul DIARD	, University of Twente , ENSEEG/LEPMI
<i>Examineurs:</i>	M. Christian JALLUT M. Pascal SCHOTT M. Bernhard MASCHKE	, UCB Lyon 1/LAGEP , CEA Grenoble , UCB Lyon 1/LAGEP
<i>Invité:</i>	M. Pierre BAURENS	, CEA Grenoble

THÈSE

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat

de l'Université Claude Bernard - Lyon 1
(arrêté du 25 avril 2002)

Ecole doctorale d'Electronique Electrotechnique et Automatique

par

M. Alejandro Antonio FRANCO
(Physicien, UNS Bahia Blanca - Argentina)

Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère

Une approche Bond Graph dimension infinie

Directeur de thèse : M. Bernhard MASCHKE

Soutenue le 28/11/2005 devant le jury composé de :

<i>Président:</i>	M. Daniel THOMASSET	, INSA de Lyon/LAI
<i>Rapporteurs:</i>	M. Peter BREEDVELD M. Jean-Paul DIARD	, University of Twente , ENSEEG/LEPMI
<i>Examineurs:</i>	M. Christian JALLUT M. Pascal SCHOTT M. Bernhard MASCHKE	, UCB Lyon 1/LAGEP , CEA Grenoble , UCB Lyon 1/LAGEP
<i>Invité:</i>	M. Pierre BAURENS	, CEA Grenoble

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université Vice-Président du Conseil Scientifique Vice-Président du Conseil d'Administration Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire Secrétaire Général	M. le Professeur D. DEBOUZIE M. le Professeur J.F. MORNEX M. le Professeur R. GARRONE M. le Professeur G. ANNAT M. J.P. BONHOTAL
SECTEUR SANTE	
<i>Composantes</i>	
UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche UFR de Médecine Lyon-Nord UFR de Médecine Lyon-Sud UFR d'Odontologie Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Institut Techniques de Réadaptation Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND Directeur : M. le Professeur X. MARTIN Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY Directeur : M. O. ROBIN Directeur : M. le Professeur F. LOCHER Directeur : M. le Professeur L. COLLET Directeur : M. le Professeur P. FARGE
SECTEUR SCIENCES	
<i>Composantes</i>	
UFR de Physique UFR de Biologie UFR de Mécanique UFR de Génie Electrique et des Procédés UFR Sciences de la Terre UFR de Mathématiques UFR d'Informatique UFR de Chimie Biochimie UFR STAPS Observatoire de Lyon Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon IUT A IUT B Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU Directeur : M. le Professeur H. PINON Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE Directeur : M. le Professeur M. EGEA Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI Directeur : M. le Professeur R. BACON Directeur : M. le Professeur J. LIETO Directeur : M. le Professeur M. C. COULET Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS



**UN MODELE PHYSIQUE
MULTIECHELLE DE LA DYNAMIQUE
ELECTROCHIMIQUE
DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE A
ELECTROLYTE POLYMERE**

Une approche Bond Graph dimension infinie

Avant propos : Ma thèse en France, Une aventure scientifique et personnelle.

Imaginez un être enfermé dans une pièce : il ne connaît du monde extérieur que de petites fiches où sont inscrites les actions et observations réalisées au cours d'expériences. Comment peut-il analyser ces données sachant qu'il ne peut pas sortir de la pièce mais qu'il est libre d'inventer des concepts ? Une possibilité est de construire un objet mathématique capturant toutes les corrélations possibles entre les informations afin de calculer les probabilités de réalisation des événements... Voilà ma conception de la science physique !

Revenons quelques années en arrière...C'était le 31 Décembre 2001. J'ai quitté mon pays, l'Argentine pour la France. Ici j'ai découvert une culture, une langue et des gens différents... Le choc culturel a atteint son apogée lors du repas de bienvenue au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) gentiment organisé en mon honneur et au cours duquel j'ai dû...« avaler » (ou plutôt aspirer) ces fameux escargots au beurre (pour moi peu appétissants)... Et puis, au fil des jours et des années je me suis adapté à mon nouveau lieu de vie et il faut bien reconnaître que malgré les difficultés rencontrées et les différences culturelles j'ai passé ici des moments inoubliables tant sur le plan personnel que professionnel.

En ce qui concerne mon itinéraire scientifique à Grenoble, après d'avoir passé une année dans l'ancien LSEM du CEA pour travailler sur les mini-piles à combustibles pour application portable (dans le cadre d'une collaboration entre mon université d'origine et le CEA), je me suis rendu compte que l'étude de phénomènes physiques dans une Pile à Combustible à Electrolyte Polymère était nécessaire pour contribuer à la résolution de problèmes technologiques liés au coût, à la dégradation de matériaux, à l'encombrement, à la performance électrochimique...

J'ai donc commencé ma thèse sur le sujet le 6 Janvier 2003 dans l'actuel Laboratoire d'Essais et Validations de Composants H₂-Piles à Combustible, et je l'ai soutenue le 28 Novembre 2005, face à un publique à mes yeux inoubliable (dont mes parents venus en France tout spécialement pour l'occasion...)

Pour finir, je voudrais remercier le CEA de m'avoir accueilli pour la réalisation de cette thèse ainsi que tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. J'ai pris vraiment beaucoup de plaisir à répondre leurs questions.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Pascal Schott, mon responsable de thèse au CEA, pour sa sympathie et ses questions ponctuelles qui m'ont beaucoup aidé dans la conception de ce travail.

La partie expérimentale de ce travail n'aurait pu être menée à bien sans l'aide du « super technicien » Monsieur Jean-Pierre Berlandis que je remercie vivement pour ses compétences et pour sa sympathie.

Je remercie aussi beaucoup Pierre Baurens pour son soutien à mes travaux depuis le départ et pendant la première moitié de la thèse (avant son départ du laboratoire).

Je dois aussi avouer que j'ai eu deux excellents directeurs de thèse ...non seulement en ce qui concerne leurs compétences scientifiques, mais aussi leur humanité, leur humilité, leurs conseils et leurs encouragements...Ainsi je remercie très chaleureusement les Professeurs Bernhard Mashcke et Christian Jallut pour leur rigueur scientifique et la très haute qualité de leur encadrement...

De plus je remercie tous ceux qui ont réussi à me supporter...et surtout tous ceux qui ont tout simplement cru en mon travail auquel j'ai pris sincèrement beaucoup de plaisir.

Mes pensées de toujours vont à l'Escuela nro. 22 y Escuelas de Ciclo Basico y Normal, ainsi qu'à la Universidad Nacional del Sur et l'Insituto Balseiro, où j'ai fait mes études en Argentine et où l'on m'a toujours encouragé à ne pas bloquer l'imagination et la fantaisie moteurs de toute création.

Enfin, « last but not least », je remercie ma famille en Argentine, mes amis et Maud ma princesse pour leur amour et soutien constant...

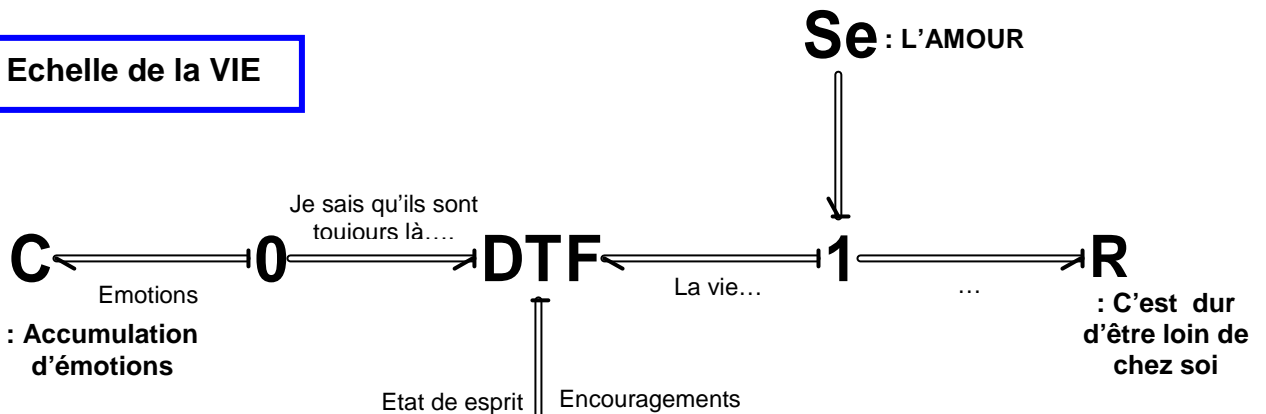
Je vous souhaite une bonne lecture, et bienvenue dans le monde où la « réalité » et la « fiction » se confondent...



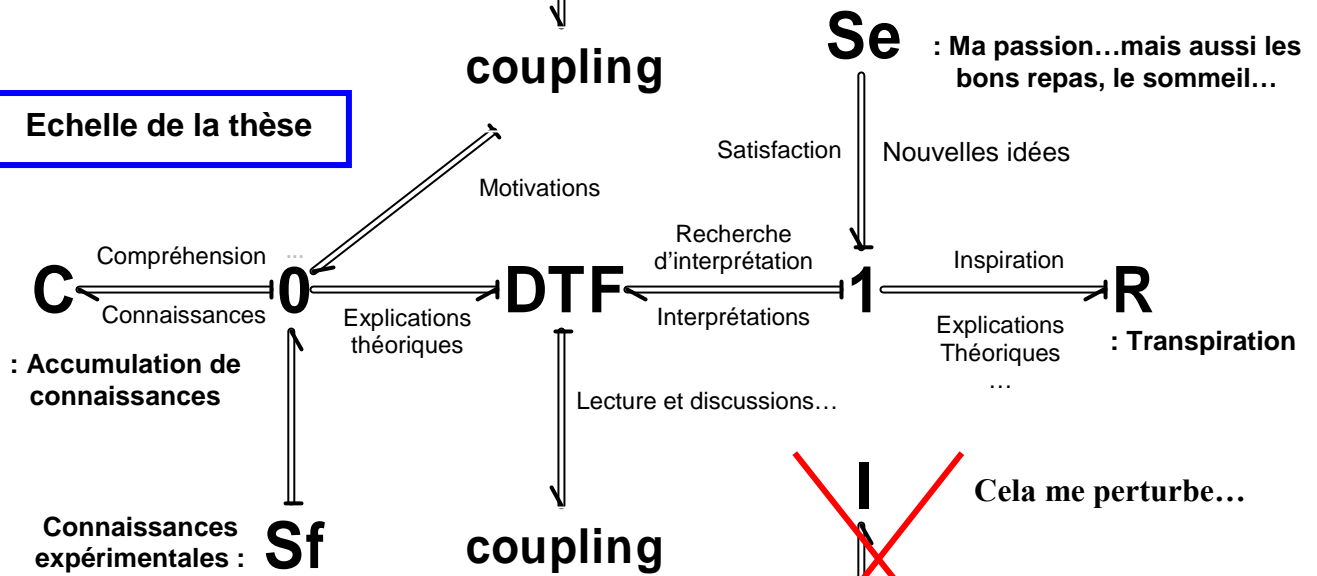
Alejandro A. FRANCO

A mes parents Beatriz et Antonio...Dedicado a mis padres...
A ma princesse Maud...Dedicado a mi princesa...
A ma famille et mes amis tous...para ustedes Abu Azu, tío Ruben, Chofi...
A mis abuelitos que me acompañan de alla arriba...
A Scoobycito y Franita...

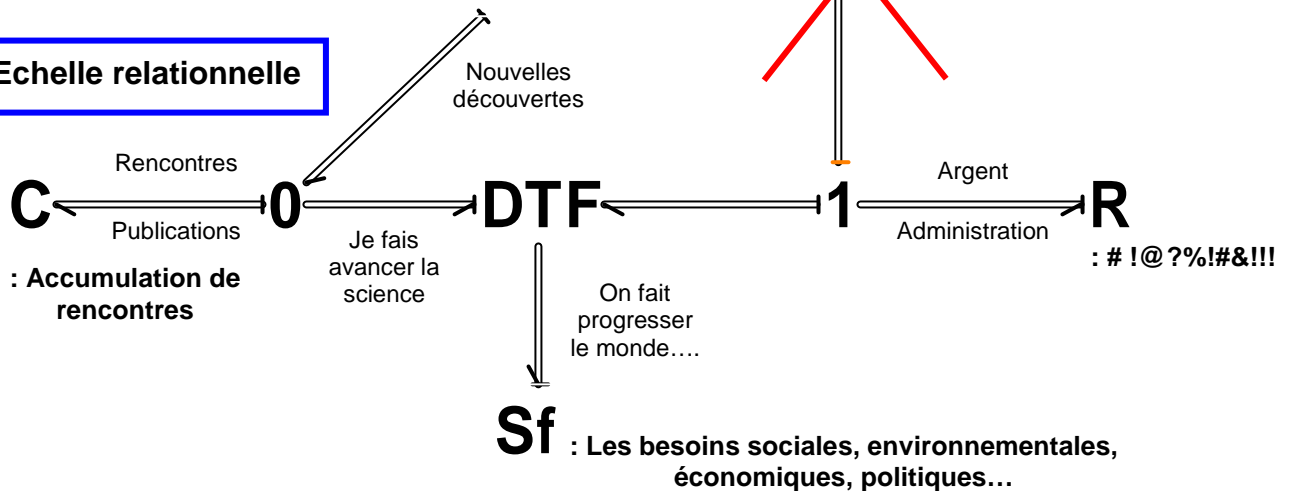
Echelle de la VIE



Echelle de la thèse



Echelle relationnelle



Bond Graph multiéchelle représentant mon travail de conception du Bond Graph multiéchelle représentant le modèle physique multiéchelle de l'électrochimie au cœur d'une PEFC (la discussion sur si les différentes variables concernées sont des flux ou des efforts est laissée pour une prochaine thèse ...).

« Dans la vie, tout est question des proportions. Si l'on était des fourmis, un caniveau nous semblerait l'embouchure du Rio de La Plata... »

Extrait de la bande dessinée *Mafalda*.
Quino, dessinateur argentin, 1932-.

« Soit A un succès dans la vie. Alors $A = x + y + z$, où $x = \text{travailler}$, $y = \text{s'amuser}$, $z = \text{se taire}$ »

Extrait du magazine *The Observer*.
Albert Einstein, physicien allemand, 1879-1955.

TABLE DE MATIERES

Liste de notations.....	17
Prologue.....	19
0-1. L'énergie et l'avenir de l'homme.....	19
0-2. Pour quoi l'hydrogène ?	20
0-3. Les convertisseurs pile à combustible.....	21
Chapitre I. Une approche physique multi-échelle de la dynamique électrochimique dans une PEFC.....	27
I-1. La pile à combustible PEFC : des phénomènes physiques multiples.....	28
I-1-a) La structure d'une cellule.....	28
I-1-b) Principe de fonctionnement.....	33
I-2. La spectroscopie d'impédance électrochimique dans une PEFC et les modèles électrochimiques analogiques.....	36
I-3. La modélisation mécanistique de l'électrochimie dans les électrodes d'une PEFC.....	43
I-3-a) La modélisation mécanistique de la dynamique électrochimique : bref état de l'art	43
I-3-b) Signification de C_{dc} : structure de la double couche électrochimique.....	46
I-3-c) Les transferts de charge au cœur d'une PEFC : le « paradoxe » des potentiels électriques.....	48
I-4. Objectifs de notre travail : conception d'un modèle électrochimique multiéchelle	51
I-5. Structure de notre modèle physique multiéchelle	53
I-5-a) Aspect géométrique	53
I-5-b) Les hypothèses physiques « globales » du modèle.....	57
I-6. Conclusions.....	59
Chapitre II. Les modèles à l'échelle microscopique.....	61
II-1. L'hydrogène et l'oxygène dans les couches de diffusion et dans les pores des électrodes.....	64
II-2. L'hydrogène et l'oxygène dans le milieu Nafion [®] des électrodes.....	64

II-3. Le sous-modèle du micro-transport électronique dans les couches de diffusion et dans les électrodes.....	70
II-4. Les sous-modeles du micro-transport protonique dans la membrane et dans le milieu Nafion [®] des électrodes.....	74
II-6. Conclusions.....	79
Chapitre III. Les modèles à l'échelle nanoscopique.....	81
III-1. Le sous-modèle de couche diffuse.....	82
III-1-a) La modélisation du milieu électrolyte Nafion [®]	83
III-1-b) Le transport de l'hydrogène et de l'oxygène.....	84
III-1-c) Le transport protonique.....	86
III-2. Le sous-modèle de couche compacte.....	96
III-2-a) Le modèle d'adsorption de l'eau.....	96
III-2-b) Le couplage avec les réactions électrochimiques.....	105
III-2-c) Représentation Bond Graph de la couche compacte et de sa connexion avec le modèle de couche diffuse.....	111
III-3. Conclusions.....	122
Chapitre IV. L'algorithme MEMEPHYS: simulations et études de comportement.....	123
IV-1. La structure de l'algorithme MEMEPHYS et ses paramètres.....	124
IV-2. Etude de comportement du modèle d'EME en régime stationnaire.....	130
IV-2-a) Sensibilité aux conditions de fonctionnement.....	130
IV-2-b) Etude de sensibilité de l'EME simulé aux paramètres géométriques.....	143
IV-3. Comportement du modèle d'EME en régime dynamique.....	146
IV-3-a) Sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement.....	146
IV-3-b) Etude de sensibilité des SIE à quelques paramètres.....	153
IV-4. Conclusions.....	163
Chapitre V. Validation expérimentale et identification paramétrique.....	165
V-1. La cellule et le banc de tests « PAC-MAILLE ». Dispositifs d'acquisition.....	166
V-1-a) La cellule PAC-Maille.....	166
V-1-b) Le banc de tests PAC-Maille et les dispositifs d'acquisition.....	169

V-2. Réponse stationnaire de la cellule: courbes de polarisation.....	176
V-3. Réponse dynamique de la cellule : spectroscopie d'impédance	177
V-3-a) Etude de stabilité.....	177
V-3-b) Etude de sensibilité du SIE au courant nominal.....	179
V-3-c) Etude de sensibilité du SIE à la température	184
V-3-d) Etude de sensibilité du SIE aux pressions imposées.....	187
V-3-e) La pile à combustible « idéale » existe-elle ? : Sensibilité des spectres au chargement en Pt dans les électrodes.....	189
V-4. Identification paramétrique de notre modèle : étude préliminaire.....	195
V-5. Conclusions.....	199
Chapitre VI. Conclusions générales et perspectives.....	201
Annexe I : Théorie Bond Graph en dimension infinie.....	209
AI-1. Les Bond Graphs : de Paynter aux chercheurs actuels	209
AI-2. Les Bond Graphs en dimension infinie.....	212
AI-2-a) Les systèmes « diffusion-réaction ».....	212
AI-2-b) Deux lois de conservation en interaction canonique.....	216
AI-2-c) Représentation de la décomposition du modèle du champ électrique dans la variable potentiel électrique.....	221
AI-2-d) Le couplage entre échelles: Elément « coupling ».....	224
Annexe II : Extension de notre approche à d'autres systèmes électrochimiques.....	227
AII-1. Les « demi-piles » : les cellules électrochimiques et les perturbations laser..	227
AII-1-a) Les demi-piles : électrodes à disque tournant.....	227
AII-1-b) La double couche électrochimique en régime transitoire : vers une validation expérimentale.....	228
AII-2. Les batteries Plomb-acide et Lithium-ion.....	229
AII-2-a) La batterie Pb-Acide.....	229
AII-2-b) La batterie Li-Ion.....	230
AII-3. D'autres piles a combustible : la SOFC et l'APEFC.....	231
AII-3-a) La pile à combustible SOFC.....	231
AII-3-b) La pile à combustible APEFC.....	234
Annexe III : Formulation quantique des équations cinétiques: obtention de $\alpha = \alpha(\eta)$...	237
AIII-1. Calcul du coefficient de symétrie sur la base de la théorie de Marcus.....	237

AIII-1-a) Approche quantique : pourquoi est-il valable de le faire ?.....	238
AIII-1-b) Electrons dans le métal : la distribution de Fermi-Dirac.....	239
AIII-1-c) Vitesse de réaction REDOX selon l'approche quantique.....	242
AIII-1-d) Les calculs.....	244
AIII-2. Lien entre la théorie de Marcus, la théorie d'Eyring du complexe activé et notre approche.....	249
AIII-3. Les approches Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire.....	254
Annexe IV : Notre modélisation de la double couche électrochimique : discussions sur nos hypothèses.....	257
AIV-1. Les permittivités électriques.....	257
AIV-2. Couche compacte : le modèle à deux états.....	258
Annexe V : Quelques considérations thermodynamiques.....	261
AV-1. Thermodynamique irréversible de premier ordre.....	261
AV-2. Thermodynamique irréversible élargie.....	262
AV-3. La présence de l'eau et son rôle dans les modèles microscopiques.....	263
AV-4. La longueur de Debye dans le cas des électrolytes liquides.....	266
Annexe VI : Sur l'électrodynamique dans notre modèle.....	269
AVI-1. Couches de charges et couches dipolaires.....	269
AVI-1-a) Potentiel et champ électrique d'un dipôle.....	269
AVI-1-b) Couche dipolaire : différence avec une couche de charges.....	271
AVI-2. Les équations de Maxwell : les ciments de l'électrodynamique classique....	275
AVI-2-a) Sur la signification physique du courant de déplacement.....	276
AVI-2-b) La loi de conservation de charge à partir des équations de Maxwell.....	276
AVI-2-c) Continuité du courant entre les échelles nano et microscopiques...	277
AVI-2-d) Inclusion d'une accumulation dans la dynamique électronique.....	278
Annexe VII : Le squelette de l'algorithme MEMEPHYS.....	281
AVII-1. Le « visage » de MEMEPHYS.....	281
AVII-2. Le logiciel commercial Femlab®.....	283
AVII-3. Le logiciel commercial 20-Sim®.....	284

Références Bibliographiques.....	287
Publications personnelles.....	287
Références bibliographiques.....	288

LISTE DE NOTATIONS

- \vec{D} Vecteur déplacement électrique ($C.m^{-2}$)
 \vec{E} Vecteur champ électrique ($N.C^{-1}$)
 \vec{B} Vecteur champ magnétique ($Volt.s.m^{-2}$)
 \vec{H} Vecteur intensité magnétique ($A.m^{-1}$)
 d Epaisseur de la couche compacte
 \vec{n}^{\rightarrow} Numéro de dipôles opposés à la phase métallique par unité de surface (m^{-2})
 \vec{n}^{\leftarrow} Numéro de dipôles dirigés vers la phase métallique par unité de surface (m^{-2})
 n_s Numéro de sites libres par unité de surface de phase métallique (m^{-2})
 n_{Hs} Numéro de sites recouverts par l'espèce intermédiaire de réaction Hs par unité de surface de phase métallique (m^{-2})
 n^* Somme de sites libres et de sites recouverts par des espèces intermédiaires de réaction par unité de surface de phase métallique (m^{-2})
 n^{\max} Numéro maximum de sites libres par unité de surface de phase métallique (m^{-2})
 T Température absolue de la cellule (K)
 R Constante idéale des gaz ($8.34 J.K^{-1}.mole^{-1}$)
 ΔG^0 Energie libre de Gibbs de l'adsorption dipolaire ($J.mole^{-1}$)
 ΔG_C^0 Energie chimique de l'adsorption dipolaire ($J.mole^{-1}$)
 ΔG_e^0 Energie électrostatique d'adsorption dipolaire ($J.mole^{-1}$)
 ΔG_i^0 Energie d'interaction interdipolaire ($J.mole^{-1}$)
 $a = 2 \exp(-\Delta G_C^0 / RT)$
 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Constante de Boltzman ($J.K^{-1}$)
 $F = 96485$ Constante de Faraday ($C.mole^{-1}$)
 $f = F/RT$
 v_i Vitesse de réaction électrochimique ($mole.s^{-1}.m^{-2}$)
 k_i Constante de réaction standard ($m.s^{-1}$)
 J_{Far} Courant faradique ($A.m^{-2}$)
 $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$ Nombre d'Avogadro ($mole^{-1}$)
 C_i Concentration d'hydrogène ou d'oxygène ($mole.m^{-3}$)
 C_{H^+} Concentration protonique ($mole.m^{-3}$)
 C_{FIX^-} Concentration de charges fixes (sites sulfonés du Nafion[®]) ($mole.m^{-3}$)
 D_i Coefficient de diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène dans la phase Nafion[®] ($m^2.s^{-1}$)
 D_{H^+} Coefficient de diffusion des protons dans la phase Nafion[®] ($m^2.s^{-1}$)
 J_i Flux molaire de l'hydrogène ou de l'oxygène dans la phase Nafion[®] ($mole.s^{-1}.m^{-2}$)
 J_{H^+} Flux molaire des protons ($mole.s^{-1}.m^{-2}$)
 I Courant total demandé à la pile à combustible (A)

J Densité de courant électronique locale à l'interface Pt/C-Nafion[®] (modèle nanoscopique) (A.m⁻²)
 p_i Pression partielle de l'hydrogène ou de l'oxygène dans la phase pores (pascal)
 P_A Pression anodique totale
 P_C Pression cathodique totale
 S_{EME} Surface géométrique de l'assemblage Electrodes-Membrane (EME)
 e_{CA} Epaisseur de la couche active (électrode)
 e_{NI} Epaisseur de la couche de Nafion[®] imprégné
 L_M ou e_M Epaisseur de la membrane Nafion[®]
 U_{cell} Potentiel de cellule

Lettres grecques

η Surtension de Frumkin à l'interface métal/électrolyte (à travers la couche compacte) (V)
 ψ Potentiel électrique dans la phase métallique (Pt/C) (V)
 ϕ Potentiel électrique dans la phase électrolyte (V)
 σ Densité électronique de surface (C.m⁻²)
 ϵ_0 Permittivité électrique du vide 8.85×10^{-12} C².N⁻¹.m⁻²
 ϵ_{CC} Permittivité électrique de la couche compacte (C².J⁻¹.m⁻¹)
 ϵ_{CD} Permittivité électrique de la couche diffuse (phase électrolyte) (C².J⁻¹.m⁻¹)
 Γ Densité dipolaire de surface (debye.m⁻²)
 μ Moment dipolaire de la molécule d'eau (0.62×10^{-29} C.m)
 $\overset{\rightarrow}{\theta}$ Taux de recouvrement par des dipôles opposés à la phase métallique
 $\overset{\leftarrow}{\theta}$ Taux de recouvrement par des dipôles dirigés vers la phase métallique
 θ_s Taux de recouvrement par des sites libres
 θ_{H_s} Taux de recouvrement de la surface métallique par l'espèce intermédiaire de réaction H_s
 $\theta_{O_2H_s}$ Taux de recouvrement de la surface métallique par l'espèce intermédiaire de réaction O_2H_s
 θ_{OH_s} Taux de recouvrement de la surface métallique par l'espèce intermédiaire de réaction OH_s
 Θ_{H_2O} Fraction d'eau surfacique (surface métallique)
 α_i Coefficient de transfert électronique
 γ Surface active spécifique (m²/m³)

PROLOGUE

POURQUOI L'HYDROGENE ?

0-1. L'ENERGIE ET L'AVENIR DE L'HOMME

L'homme a toujours voulu maîtriser l'énergie : des découvertes de la préhistoire comme le feu, aux idées les plus inimaginables il y a seulement un siècle, comme l'imitation de la puissance solaire dans les réacteurs de fusion. Mais aujourd'hui, deux faits s'imposent : (1) les réserves de combustibles fossiles commencent à diminuer et (2) les combustibles fossiles et leur produits de combustion sont des causes majeures des problèmes d'environnement à l'échelle mondiale.

Le premier point est une conséquence du fait que la demande d'énergie continue de monter, et ceci pour deux raisons principales: (a) l'augmentation continue de la population mondiale, et (b) les demandes croissantes des pays en voie de développement afin d'améliorer leur qualité de vie. À l'heure actuelle, une grande partie (environ 65%) de la demande énergétique mondiale est tournée vers les combustibles fossiles (pétrole et gaz naturel), en raison de leur disponibilité et de la facilité de leur utilisation. Cependant, on s'attend à ce que la production de combustible fossile mondiale atteigne bientôt son apogée, et commence ensuite à diminuer. La Figure 0-1, bien que discutée [Vezirouglu (2005)], montre un exemple d'estimation des taux de production des combustibles fossiles et de la demande mondiale. On peut voir que la production liquide de combustible fossile dans le monde entier continuera à augmenter dans les 15 années à venir, et puis commencera à diminuer. Bien évidemment cela pourrait être à l'origine de nouvelles tensions internationales au cours du XXIème siècle...

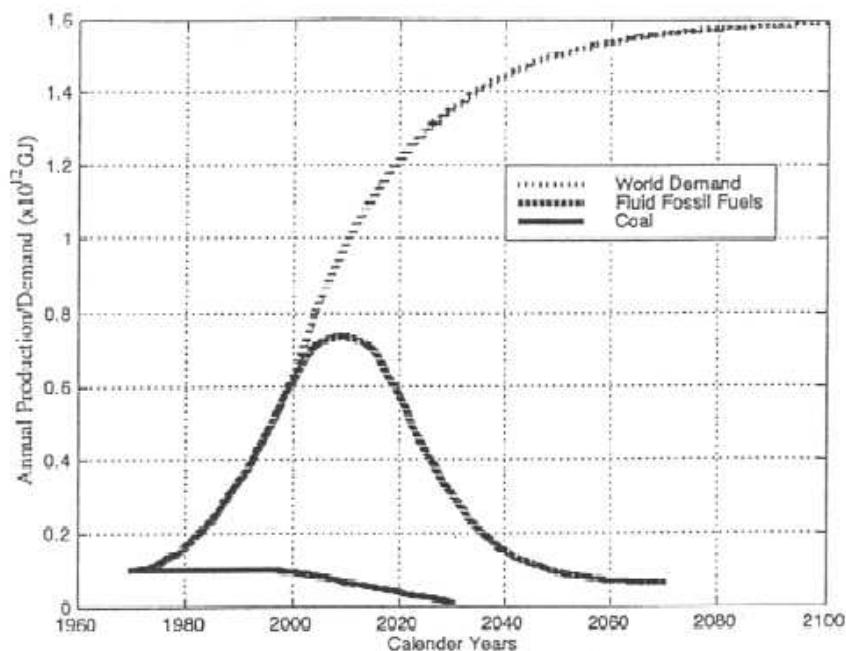


Figure 0-1 : Estimation de la production mondiale de combustible fossile (source : [Veziroglu (2005)]).

Le deuxième point préoccupant est le dommage environnemental provoqué par les combustibles fossiles et par leurs produits de combustion. Les technologies permettant l'extraction de ces combustibles, leur transport, leur traitement et en particulier leur utilisation finale (combustion), ont des impacts nocifs sur l'environnement, et par conséquent des effets négatifs directs et indirects sur l'économie. Leur combustion produit divers gaz (CO_x , SO_x , NO_x), de la suie et de la cendre, des gouttelettes du goudron, et d'autres composés organiques, qui sont tous déchargés dans l'atmosphère. Déclenchée par la lumière du soleil ou par le mélange à l'eau et à d'autres composés atmosphériques, les polluants peuvent subir une réaction chimique et devenir des polluants secondaires (comme l'ozone), ou produire des pluies acides ainsi que l'effet de serre

0-2. POURQUOI L'HYDROGENE ?

Pour toutes ces raisons, l'homme étudie la possibilité d'utiliser des sources d'énergie alternatives, plus durables et moins polluantes. Un certain nombre de sources d'énergie primaire sont à présent disponibles, comme l'énergie thermonucléaire, l'énergie solaire,

l'énergie éolienne, l'hydro-électricité, l'énergie géothermique, les courants océaniques, les marées, les vagues et la biomasse.

Du côté des consommateurs, environ un quart de l'énergie primaire est employée comme électricité et trois quarts comme carburant dans le monde. Mais, contrairement aux combustibles fossiles, aucune de ces nouvelles sources d'énergie primaire ne peut être directement employée comme carburant, par exemple, pour le transport aérien ou terrestre. Cependant, elles peuvent être employées pour fabriquer des carburants alternatifs, ou bien pour produire de l'électricité.

Parmi les carburants alternatifs, il y a beaucoup de candidats : l'essence synthétique, le gaz naturel synthétique (méthane), le méthanol, l'éthanol, l'hydrogène...

Le carburant à choisir doit être facile à transporter, facile à convertir en d'autres formes d'énergie pour les utilisateurs (électricité par exemple), il doit avoir une efficacité élevée d'utilisation, et doit être sûr à l'emploi. En outre, le système d'énergie résultant doit être compatible avec l'environnement et l'économie.

L'hydrogène paraît avoir certains avantages : meilleure efficacité d'utilisation (environ 39% supérieur aux combustibles fossiles et autres combustibles alternatifs [Bossel (2005)]), propreté (le seul produit de sa réaction électrochimique ou combustion est de l'eau, cf. Paragraphe 0-3), souplesse pour se convertir en d'autres formes d'énergie (les combustibles fossiles ne peuvent se convertir qu'à travers leur flamme). Quand les risques d'incendie et la toxicité sont pris en considération, l'hydrogène devient le combustible le plus sûr [Veziroglu (2005)]. Par ailleurs, les compagnies pétrolières ont plusieurs décennies d'expérience dans l'utilisation de l'hydrogène dans les raffineries (Shell, par exemple, manipule plus de 7.000 tonnes d'hydrogène par jour ! [Veziroglu (2005)]).

Pourtant, on se demande toujours si les technologies basées sur l'hydrogène sont une réalité ou une utopie, et les points de vues sont nombreux [Bossel (2005) Winter (2005) Shinnar (2005) Scheer (2005)]. Mais une chose est certaine : bien qu'il reste beaucoup à faire en termes techniques et financiers, l'hydrogène jouera un rôle dans notre futur proche, pour contribuer à combler le manque prévisible de combustibles fossiles.

0-3. LES CONVERTISSEURS PILE À COMBUSTIBLE

En 1806, H. Davy réalisait l'électrolyse de l'eau distillée pour la première fois, en obtenant de l'hydrogène et de l'oxygène. Après lui, C.F. Schoenbein, en 1838, a été le premier à observer

le principe des piles. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il est parvenu à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. Mais en coupant ce courant (circuit ouvert), il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier.

W. R. Grove (à qui on l'attribue couramment l'invention de la pile à combustible) n'aurait sans doute pas « redécouvert » les piles à combustible s'il n'avait pas rencontré Schoenbein lors d'un meeting à Birmingham en 1839. A cette époque, il travaillait plutôt sur les batteries électriques et exerçait la profession de juge. Les deux hommes sympathisèrent, dans leurs correspondances ils se tenaient au courant de leurs recherches. Comme conséquence, en 1839, Grove réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible : il s'agissait d'une cellule hydrogène/oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schoenbein, qui revendiqua la découverte en 1845. Il est aussi le concepteur d'une batterie de 50 cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène à partir de courant et d'eau. Cependant, cette technique tomba ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques (avec le charbon et ensuite le pétrole !), les accumulateurs et les piles électriques. Pourtant des chercheurs continuèrent de s'intéresser à cette technologie:

- en 1889, L. Mond et C. Langer introduisent les catalyseurs (platine) et perfectionnent l'électrolyte,
- en 1921, E. Baur découvrant l'importance de la cinétique construit une cellule fonctionnant à haute température (1000°C),
- au début du siècle, l'électrolyte est amélioré: l'introduction de nouveaux matériaux: (carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique) qui seront la base des différents types de piles d'aujourd'hui [Candusso (2002)].

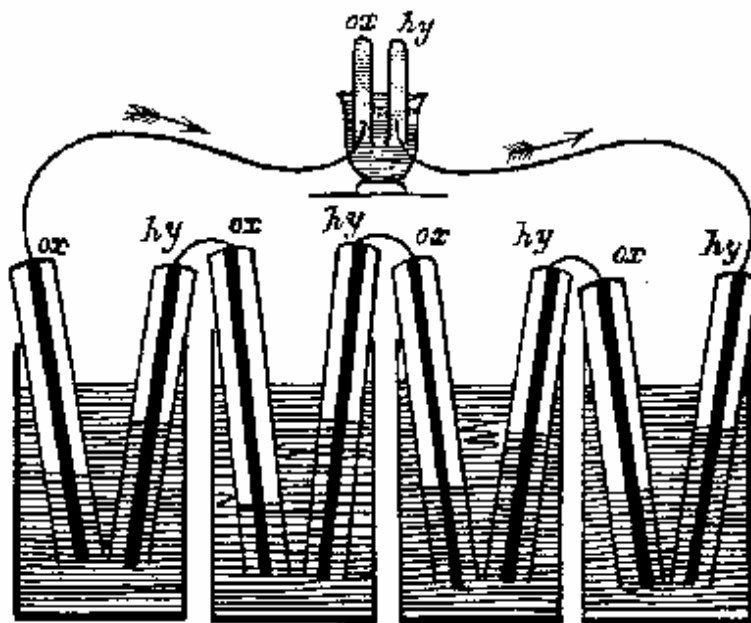


Figure 0-2 : La pile à combustible de Grove.

Après un silence de plus de 50 ans, F. T. Bacon réalisa des progrès essentiels: en 1953, il construisit une pile hydrogène/oxygène ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel. Elle fonctionnait entre 80 et 200°C à une pression de 40 atmosphères. Ce principe a été adapté dans les années 60 pour les missions spatiales Gemini et Apollo, pour convertir l'hydrogène disponible dans les réservoirs des vaisseaux en électricité. La première génération de piles à combustible modernes était née.

L'apparition des membranes conductrices de protons Nafion[®] dans les années 1980, a produit une révolution dans les piles, en permettant de gagner en compacité. Cela a donné naissance aux piles protoniques à électrolyte polymère (ou PEFC de l'anglais *Polymer Electrolyte Fuel Cell*) (Figure 0-3). Ces piles fonctionnent avec de l'hydrogène et de l'oxygène (réagissant dans les électrodes composés par le catalyseur platine, du carbone et du Nafion[®] pour conduire les électrons et les protons respectivement), en produisant de l'électricité et de l'eau comme seul « résidu » (nous reviendrons sur le principe dans le Chapitre I).

Aujourd'hui, il existe des prototypes de PEFC de toutes les tailles et puissances (quelques mW à 100 kW) et elles peuvent être utilisées dans une large gamme d'application et de puissance (de la voiture ou stationnaire au téléphone ou ordinateur portable) (Figure 0-4).

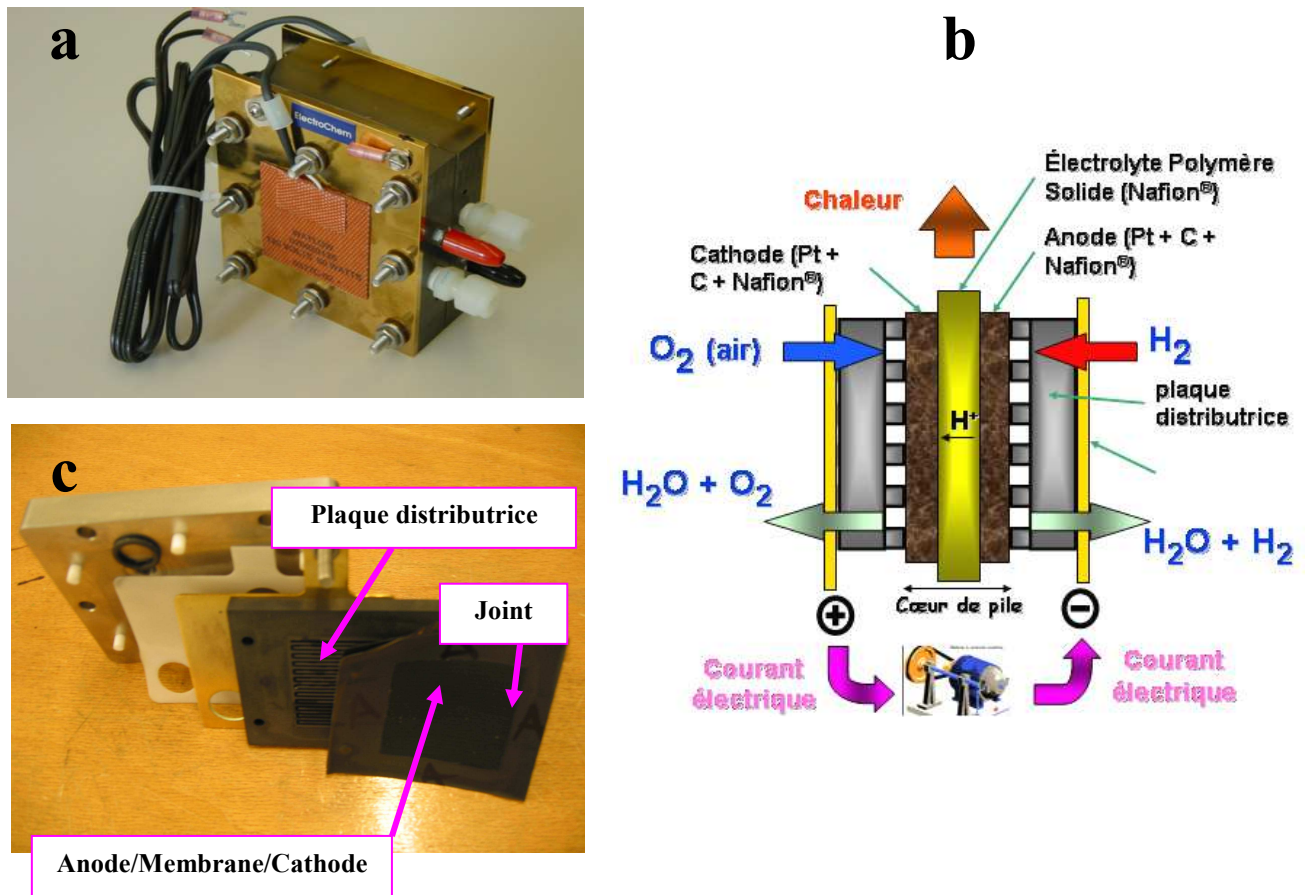


Figure 0-3 : (a) Pile à combustible PEFC standard. (b) Schéma de ses composants. (c) PEFC démontée.

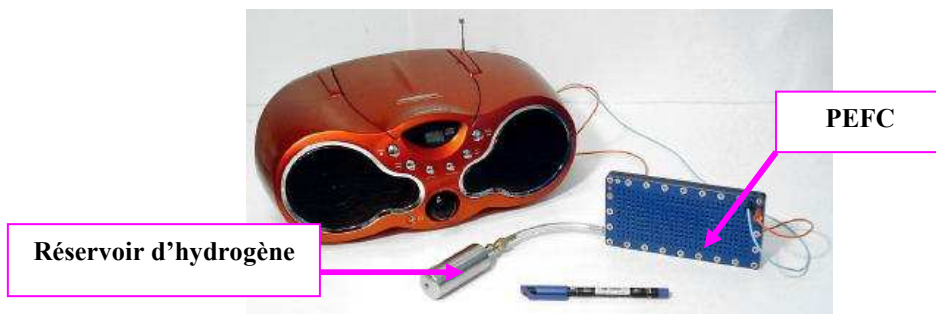
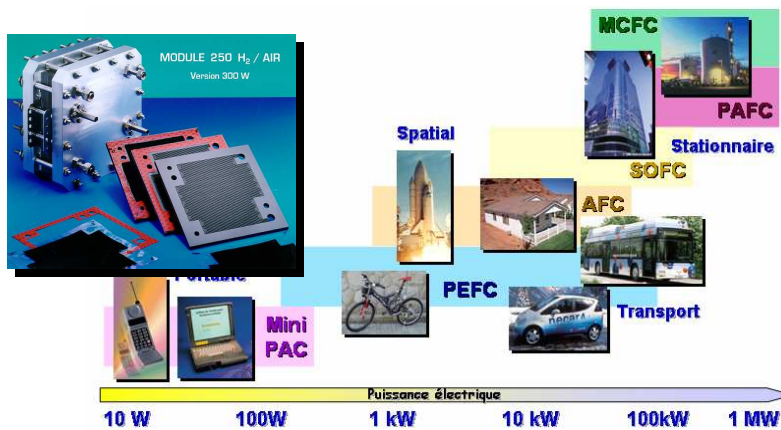


Figure 0-4 : Différents types de piles à combustible et leur gamme de puissance électrique (Photo : [Paxitech]).

La pile à combustible PEFC est un dispositif qui fonctionne. Il y a quelques années elle paraissait même être la solution miracle au problème énergétique futur... Mais des problèmes fondamentaux ont été identifiés freinant encore sa commercialisation à grande échelle : à cause de l'utilisation de matériaux comme le platine et le Nafion[®], la PEFC coûte chère (environ entre 6000 et 8000 €/kW alors que les prix du marché sont systématiquement inférieurs : 750 à 1500 €/kW pour les applications stationnaires, 150 €/kW pour les transports en commun, 30 à 50 €/kW pour le véhicule individuel). De plus, ses composants se dégradent au cours du temps.

Pour tenter de réduire l'utilisation de ces matériaux coûteux et d'améliorer la durée de vie des PEFC, la compréhension des phénomènes électrochimiques ayant lieu dans les électrodes est essentielle. Ce sont ces phénomènes, modulés par les phénomènes de transport de chaleur, de réactifs, d'électricité et d'eau qui convertissent l'énergie chimique des gaz en énergie électrique. En quelques années, les fabricants sont parvenus à diminuer fortement la quantité de platine, tout en conservant ou en améliorant leur rendement [Escribano (1995)]. Cependant à ce jour, il n'existe pas de modèle physique/mathématique suffisamment précis et général pour relier les caractéristiques d'une électrode à ses performances.

Pour aider au diagnostic et à la conception des électrodes, nous avons développé un nouveau modèle de compréhension du comportement dynamique des phénomènes électrochimiques. Ce modèle, de nature multiéchelle et mécanistique, est basé sur la thermodynamique irréversible et l'électrodynamique (cf. Chapitre I). Il dépend des paramètres physiques internes, tels que la surface active spécifique, les permittivités électriques des matériaux, les constantes cinétiques et les coefficients de diffusion des réactifs.

Le modèle réalise le couplage d'une description des phénomènes de transport de charges (électronique et protonique) à travers l'épaisseur des électrodes et de la membrane, avec des modèles spatialement distribués de l'interface nanoscopique Nafion[®]-Pt/C et de la diffusion des réactifs (hydrogène et oxygène) à travers la couche de Nafion[®] recouvrant les particules de Pt/C (cf. Chapitre II). Le modèle interfacial nanoscopique est basé sur une nouvelle description interne de la dynamique de la double couche électrochimique prenant en compte à la fois les phénomènes de transport dans la couche diffuse et les réactions électrochimiques et l'adsorption d'eau dans la couche compacte (cf. Chapitre III).

En vue des nombreux phénomènes couplés, une approche unifiée a été indispensable : l'écriture du Bond Graph en dimension infinie de ce modèle nous a permis de déterminer les

causalités de ces différents couplages et de le doter d'une structure modulaire et modulable (pour l'incorporation future d'autres phénomènes physico-chimiques, ou sa réutilisation dans d'autres systèmes électrochimiques).

La réponse dynamique d'une cellule de PEFC, dépendant du courant, de la température, des pressions de réactifs et de la composition structurale des électrodes, peut être simulée. En particulier, le modèle permet d'évaluer la sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement et à la composition des électrodes, ainsi que d'évaluer les contributions des différents phénomènes et couches constitutives (cf. Chapitre IV).

Ce travail de modélisation est associé à un travail expérimental sur une cellule PEFC de petite taille permettant d'identifier et de valider le modèle développé (cf. Chapitre V).

L'hydrogène a peut être un rôle à jouer dans le futur de l'homme...il reste à savoir lequel ...Nous espérons que cette thèse fournira quelques outils pour aider à répondre à ces questions : nous proposons un modèle multiéchelle, qui s'inscrit dans la problématique multiéchelle de la viabilité et de l'optimisation des PEFC.

Cette thèse a eu lieu dans le **Laboratoire de Pile à Combustible à la Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-Grenoble)** qui travaille depuis environ 15 ans sur les piles à combustible.

CHAPITRE I

UNE APPROCHE PHYSIQUE MULTI-ECHELLE DE LA DYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE DANS UNE PEFC

Nous proposons un modèle qui se fixe trois objectifs principaux [Franco et al. (2003-2005)] : la compréhension des mécanismes électrochimiques ayant lieu dans le cœur d'une PEFC en fonctionnement dynamique, le diagnostic d'une PEFC en fonctionnement dynamique (à partir de l'analyse par simulation des spectres d'impédance) et l'étude de sensibilité du comportement à la composition et la structure des électrodes (aide à la conception).

Dans ce premier chapitre nous mettons en évidence les points principaux du développement de notre modèle. Plus précisément, nous commençons par présenter, avec un certain détail, les composants fondamentaux et le principe de fonctionnement d'une pile PEFC. Ensuite, nous identifions les limites des approches électrochimiques classiques généralement utilisées pour la modélisation de l'électrochimie dans les électrodes. Cette démarche nous amène à esquisser notre approche personnelle, alternative, consistant en **un modèle dynamique basé sur la physique (thermodynamique irréversible et électrodynamique)**. Nous montrons en quoi la structure du modèle que nous proposons est multi-échelle, puis nous discutons le concept de Bond Graphs en dimension infinie, sur lequel le modèle a été construit, afin de lui donner un caractère modulaire et modulable. Enfin nous présentons la structure géométrique ainsi que les hypothèses réalisées et les phénomènes physico-chimiques pris en compte de notre modèle.

I-1. LA PILE À COMBUSTIBLE PEFC : DES PHENOMENES PHYSIQUES MULTIPLES

I-1-a) La structure d'une cellule

Une pile à combustible de type PEFC est un réacteur catalytique qui convertit l'énergie chimique des gaz hydrogène et oxygène en énergie électrique. La structure d'une cellule peut être typiquement divisée en 7 zones, chacune d'elles assurant des fonctions différentes. De la couche la plus extérieure à la plus intérieure, on trouve (Figure I-1) :

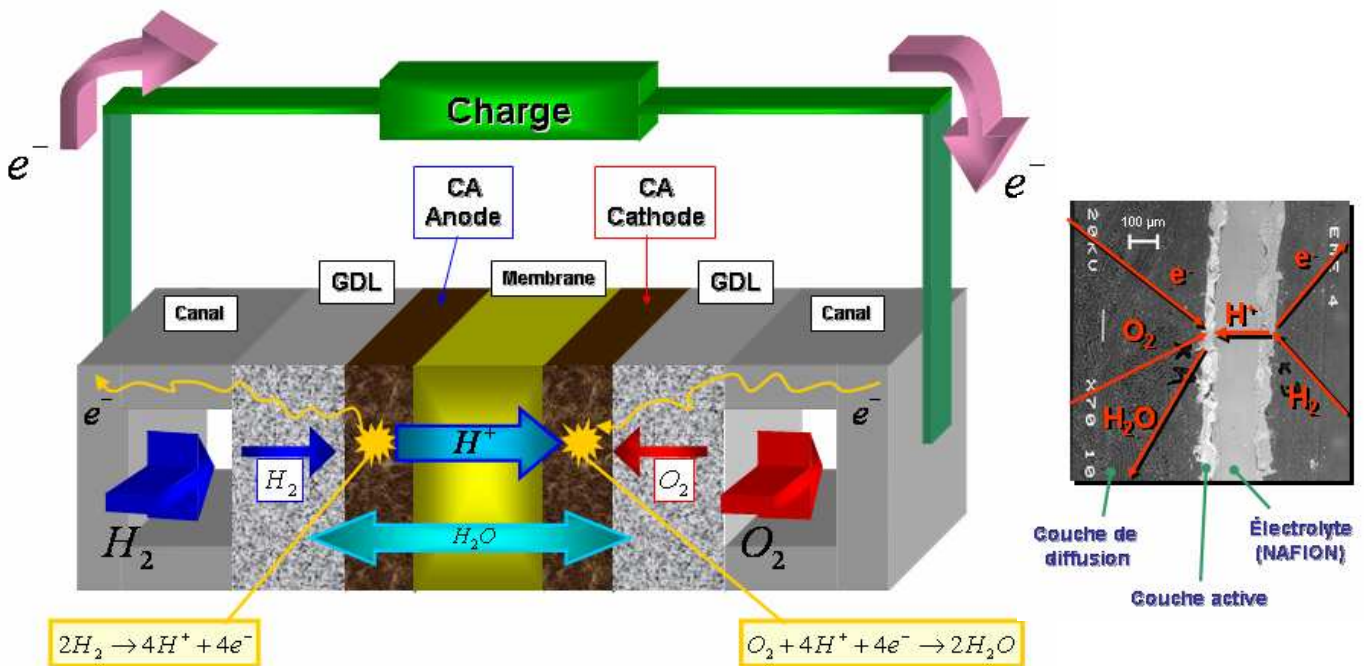


Figure I-1 : Emplacement du cœur de pile (pour une meilleure lisibilité, les épaisseurs des couches ne sont pas représentées à l'échelle). A droite, photo de MEB (microscopie électronique à balayage) d'un assemblage électrodes membrane standard (vue en coupe).

- Les deux *plaques de distribution* permettent l'alimentation en gaz réactifs, la collection du courant électronique, la tenue mécanique et l'évacuation de la chaleur produite. Les *canaux* assurent la distribution du combustible (l'hydrogène) et du comburant (l'oxygène, par exemple de l'air). La composition à l'entrée est imposée par la source du gaz et la consommation par la réaction chimique (cf. sous-Paragraphe I-1-b). Le gaz non consommé et l'eau produite par la réaction sont évacués par le

canal. Les plaques sont typiquement conçues en graphite non poreux ou en acier inoxydable, avec des conductivités électroniques supérieures à 10 S/m (Figure I-2). On utilise aussi les plaques pour imposer la température de pile à l'aide, par exemple, de résistances électriques (cf. Chapitre V).



Figure I-2 : Plaques et canaux percés pour le transport du gaz réactif.

- Les *couches de diffusion* (ou GDL, de l'anglais *Gas Diffusion Layer*) (Figure I-3) constituées de matériaux poreux, hydrophobe (typiquement PolyTétraFluoroEthylène) et conducteur électronique et thermique (carbone), permettent d'une part l'alimentation en gaz des électrodes sur toute la surface active et d'autre part, en étant comprimées, assurent le contact électrique et thermique entre la couche réactive et la plaque. Grâce à leur caractère hydrophobe elles assurent une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction, en particulier la réaction à la cathode (pour éviter ainsi le *noyage*).

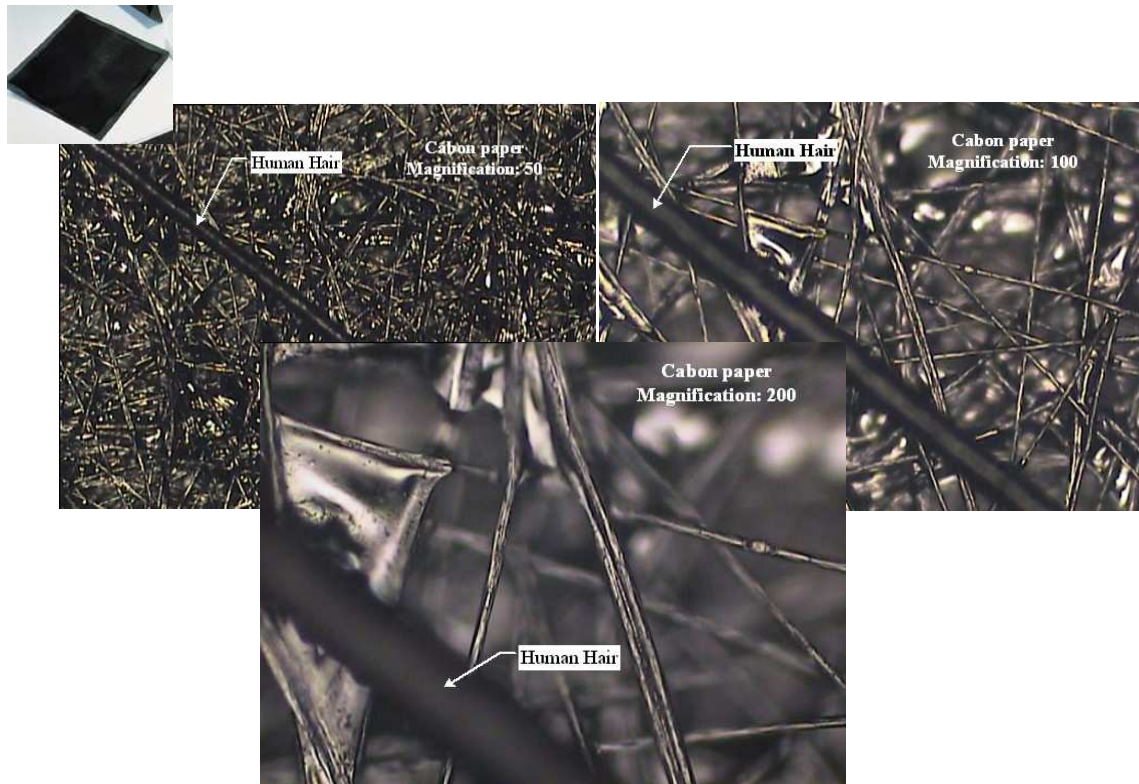


Figure I-3 : Photo de MEB d'une couche de diffusion (Source : [Zhao]).

- Disposées directement sur la membrane, les *couches réactives (ou électrodes ou couches actives)* assurent les transformations de l'énergie chimique des gaz en énergie électrique (*réactions électrochimiques*) (Figure I-4). A cet effet, elles contiennent le catalyseur (nano-particules de platine supportées par des particules de carbone assurant la conduction électronique, que nous noterons dans la suite Pt/C), du polymère Nafion[®] assurant la conduction protonique (voir ci-dessous), et du vide (phase pore) pour permettre l'accès des gaz et l'évacuation de l'eau. Ce polymère doit entourer les grains de Pt/C pour pouvoir collecter et amener les protons aux sites catalytiques¹. Après fabrication (typiquement déposition de la poudre catalytique par frittage sur la membrane ou les couches de diffusion), elles ne sont plus détachables.

¹ Ce n'est pas le cas dans une nouvelle génération de PEFC récemment étudiée dans laquelle la cathode est faite de Pt et d'un matériel composite fait de polymère conducteur/polyanion qui conduit à la fois les électrons et les protons (voir par exemple [Qi et al. (1998)]).

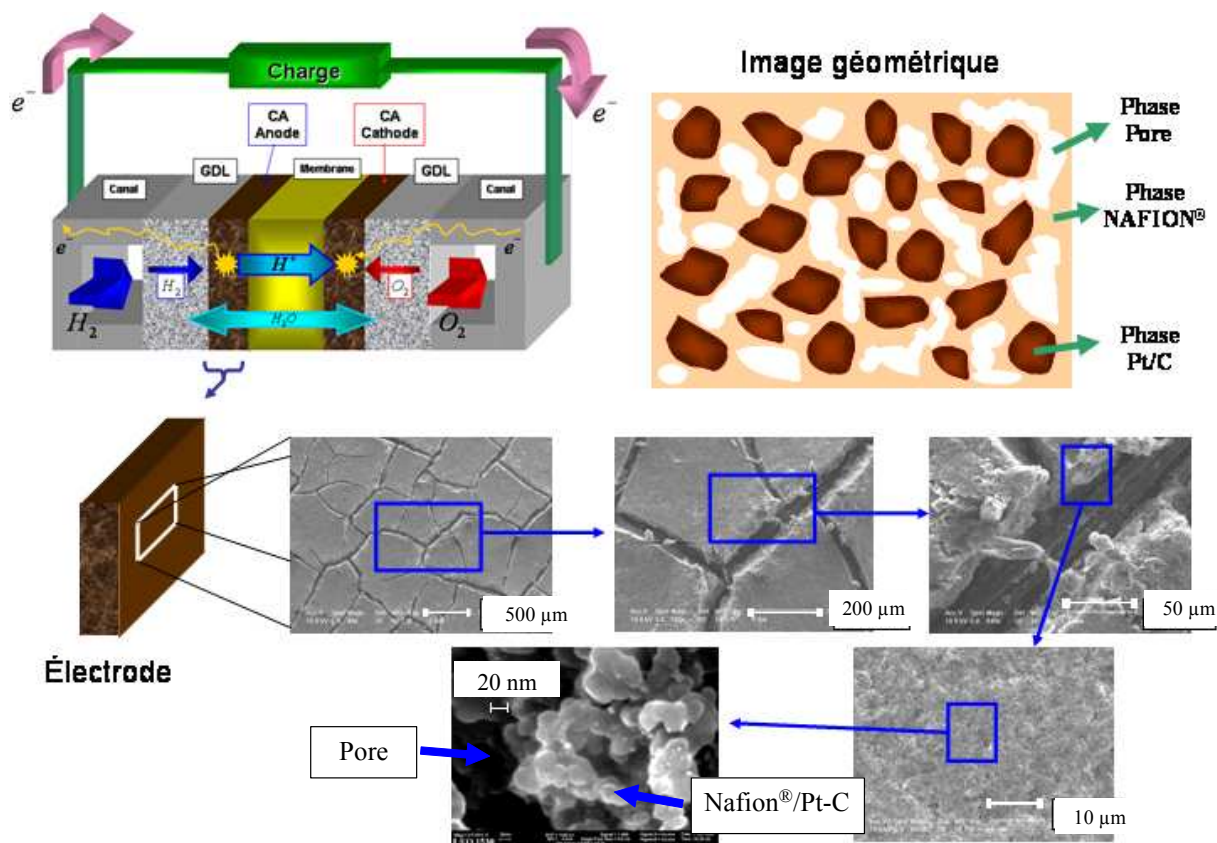


Figure I-4 : Photo d'une couche active volumique à différents agrandissements (les 4 premières : MEB, la dernière : microscopie électronique à transmission -TEB-) ainsi que l'image géométrique que nous nous faisons (Photos : K. Benyettou, S. Escribano (CEA/DRT)).

- L'électrolyte *membrane* (au centre du cœur de pile) est constitué d'un matériau polymère assurant la conduction protonique. Généralement on utilise le polymère Nafion[®] (de Dupont de Nemours, USA, 1962). Il est composé d'une chaîne fluoro-carbonée (polytétrafluoroéthylène PTFE, type Teflon[®]) sur laquelle sont régulièrement espacées des chaînes pendantes (perfluorovinyléther), chacune terminée par une fonction acide sulfonique (cf. Figure I-5) [Rubatat (2003)]. Il est composé par des parties hydrophobes (parties apolaires, dont aucune liaison ne possède de moment dipolaire ni de charge) et hydrophiles (parties polaires qui peuvent former des liaisons H avec les molécules d'eau). La conductivité protonique dépend fortement de la quantité d'eau absorbée (à 353 K on considère que la membrane est bien hydratée quand sa conductivité est de l'ordre de 11 S/cm). La concentration de sites sulfonés par unité de volume est estimée entre 1000 et 3000 mole/m³, dépendant de l'hydratation [Bernardi et Verbrugge (1992)] [Gerbaux (1996)] [Berning et al. (2002)] [Duan et al. (2002)] [Friede (2003)] [Meier et Eigenberger (2004)] [Spohr (2005)] [Gordeliy et al. (2005)].

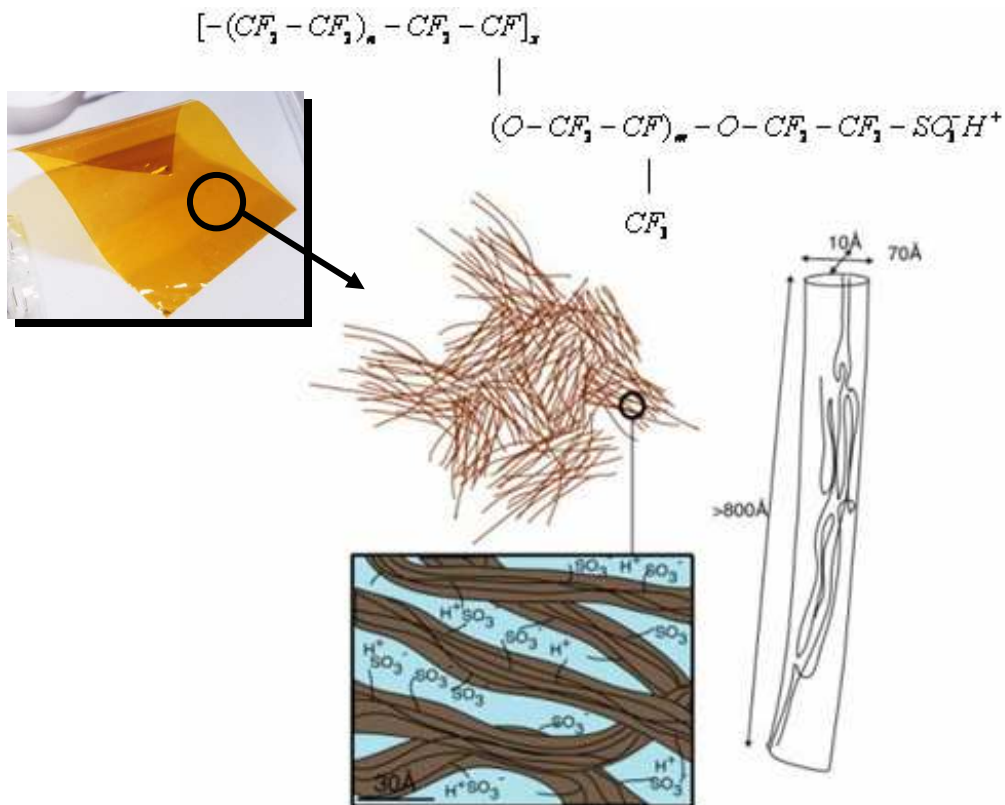


Figure I-5 : Composition chimique et structure chimique du Nafion® [DRFMC].

Les épaisseurs typiques des sept couches fonctionnelles que nous venons de présenter sont montrées dans le Tableau I-1.

Composant	Epaisseur caractéristique
Canal	1 mm
GDL	100 - 400 μm
Electrodes	5-10 μm
Membrane	20 -150 μm

Tableau I-1 : Epaisseurs caractéristiques des différents composants d'une PEFC [Gerbaux (1996)] [Friede (2003)] [Paxitech].

D'autres données caractéristiques d'une PEFC sont :

- $S_{electrode}$: la surface frontale de la couche active
- e_{CA} : l'épaisseur de la couche active (anode ou cathode)
- e_M : l'épaisseur de la membrane polymère
- ϕ : la porosité de chacun des milieux

- e_{NI} : épaisseur moyenne du Nafion[®] recouvrant la phase Pt/C (Nafion[®] imprégné)
- γ : la surface de contact spécifique (en $m^2 \cdot m^{-3}$) de l'électrode entre les parties métalliques (Pt/C) et les fractions de milieu électrolyte (Nafion[®]). Elle peut être calculée à partir de [Wang et Savinell (1992)] [Escribano (1995)] [Gerbaux (1996)]

$$\gamma = \frac{3}{r_{particule}} \frac{W_{Pt}}{\rho_{Pt} R_{AL}} \quad (I-1)$$

où $r_{particule}$ est le rayon de la particule de Pt/C (1 nm – 50 nm), ρ_{Pt} est la densité du Pt ($2,145 \times 10^7 \text{ g/m}^3$) et W_{Pt} est le taux de chargement surfacique de l'électrode en platine (de l'ordre de 1 mg/cm^2).

I-1-b) Principe de fonctionnement

Dans l'anode, l'hydrogène quitte le canal et diffuse à travers la couche de diffusion pour arriver à la couche catalytique anodique. Dans cette zone, l'hydrogène s'oxyde (à travers plusieurs étapes élémentaires que nous détaillons dans le Chapitre III) en donnant des protons et des électrons selon la réaction globale :



Mis en mouvement par le champ électrique, l'ion H^+ migre à travers l'électrolyte membrane polymère pour être consommé dans la cathode. Les électrons sont transportés par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur jusqu'à la cathode où ils vont participer à la réaction de réduction de l'oxygène.

Dans la cathode, l'oxygène diffuse à travers la couche de diffusion à partir du canal jusqu'à la couche catalytique cathodique, où il est réduit par les protons et les électrons (par un mécanisme complexe de plusieurs étapes élémentaires que nous expliquons dans le Chapitre III) pour donner finalement de l'eau selon la réaction globale :



La réaction globale au niveau de la pile est alors :



L'ensemble de la chaîne produit de la chaleur (réactions exothermiques et pertes ohmiques), de l'eau et un courant d'électrons (*courant électronique*) à travers la charge.

Comme nous l'expliquons tout au long de cette thèse, comprendre les mécanismes des réactions (I-2) et (I-3) est un élément clé pour comprendre le fonctionnement dynamique de la PEFC lors de son couplage avec un *système* demandeur de puissance, type moteur automobile [Poirot-Crouvezier (2002)] (Figure I-6) ou téléphone portable [Franco (2002)] [Latour et al. (2005)].

A des fins expérimentales, la cellule est intégrée à un banc de tests qui permet de gérer la pression des gaz, leur humidification, leur température, ainsi que de récupérer l'eau produite en excès. Comme nous l'expliquons dans le Chapitre V, nous avons utilisé un tel banc pour fixer des conditions qui permettent de se rapprocher des hypothèses de notre modèle (cf. Paragraphe I-5, Chapitres II et III). **En effet, notre travail a consisté en la modélisation du cœur de pile (l'assemblage anode/membrane/cathode), et non en l'analyse de l'interaction dynamique de ce cœur de pile avec un système.**

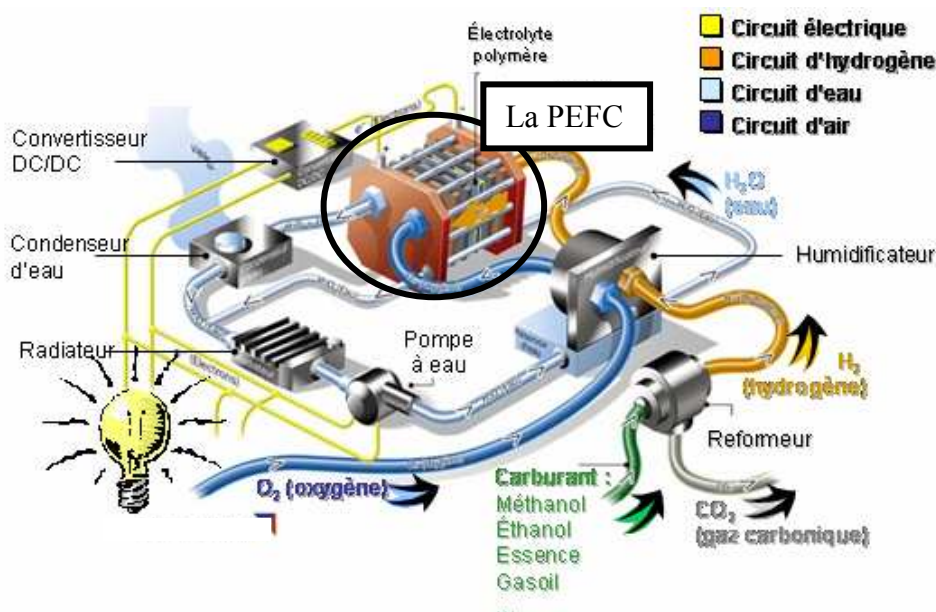


Figure I-6 : Pile à combustible de type PEFC couplée à un système.

Couramment, en vue de caractériser le fonctionnement d'une PEFC, on trace expérimentalement sa *courbe de polarisation* (ou *caractéristique de polarisation* [Besson

(1984)). Cette courbe est la représentation graphique de la différence de potentiel électrique de la cellule en fonction du courant demandé en régime stationnaire. Elle a typiquement le profil montré dans la Figure I-7 : à chaque courant on fait correspondre le potentiel de cellule une fois l'état stationnaire atteint.

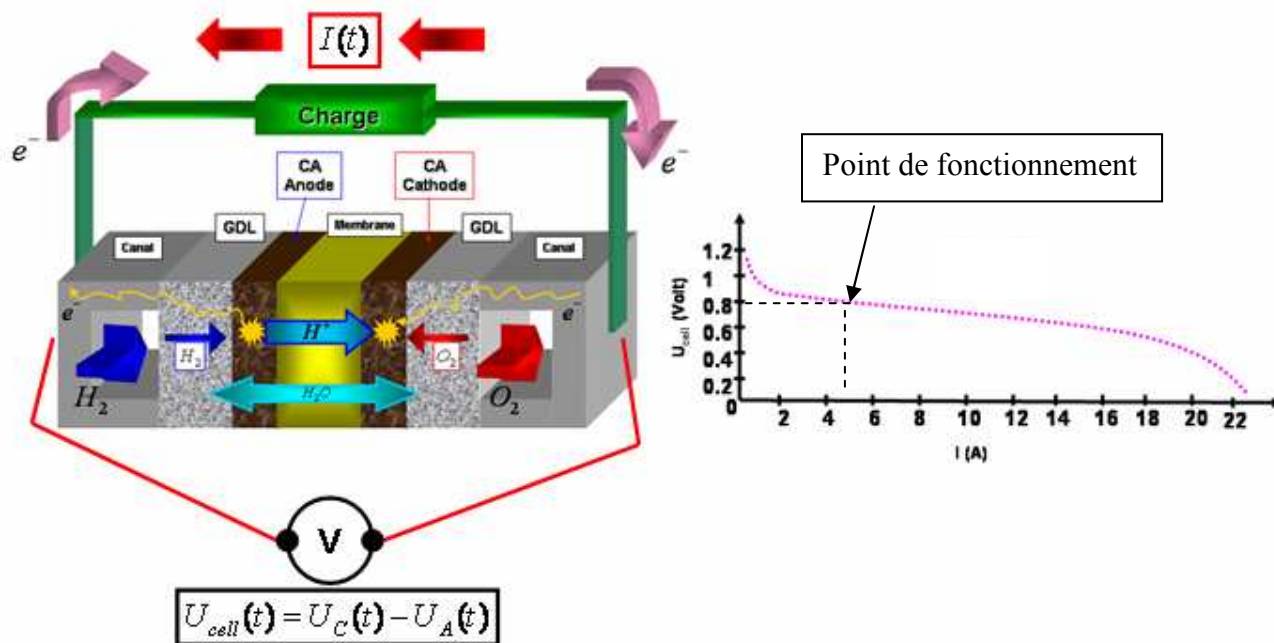


Figure I-7 : Le potentiel de cellule en fonction du courant demandé (ou *courbe de polarisation*).

Comme nous venons de le voir, le cœur d'une PEFC est le lieu de phénomènes physiques différents fortement couplés : transport électronique, thermique, hydraulique biphasique dans des milieux poreux, diffusion gazeuse, réactions électrochimiques, migration électrique, diffusion dans des milieux polymères, équilibres d'adsorption, etc (Figure I-8). Le comportement de ces phénomènes, et donc, de celui de la pile, dépend fortement du courant nominal demandé, des pressions partielles de gaz réactifs, de leur humidité, de la température, de la composition et de la structure des électrodes. **La courbe de polarisation est une mesure globale qui ne permet pas de discerner l'importance relative de ces différents phénomènes physiques. Pour distinguer la contribution de ces différents phénomènes, on se propose d'utiliser la technique expérimentale de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), que nous détaillons dans le Paragraphe suivant.**

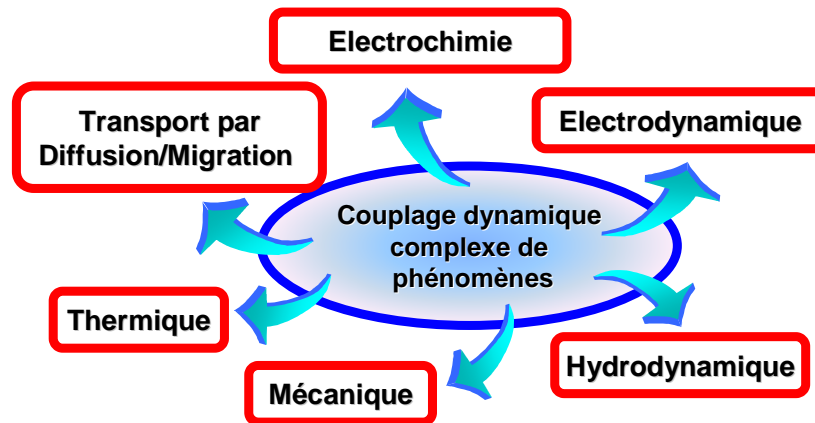


Figure I-8 : Domaines physiques fortement couplés au cœur des électrodes d'une PEFC.

I-2. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DANS UNE PEFC ET LES MODELES ELECTROCHIMIQUES ANALOGIQUES

Le comportement d'une PEFC en régime transitoire, résulte du couplage fort entre de nombreux phénomènes (Figure I-8). Un moyen de distinguer les phénomènes d'intérêt (par exemple, une cinétique de réaction dans une électrode) des effets annexes est d'utiliser une fonction d'excitation couvrant une large gamme d'échelles de temps. La plus courante de ces techniques est la *spectroscopie d'impédance électrochimique* (SIE) où la fonction d'excitation en potentiel ou en courant est le plus souvent de type sinusoïdal avec variation de fréquence [MacDonald (1987)] [Diard et Montella (1996)]. Si l'amplitude du signal est petite (typiquement on prend des perturbations entre 1 et 10% de la valeur nominale), nous parlons de spectroscopie d'impédance *linéaire* (Figure I-9). La SIE est aussi une technique expérimentale très utilisée pour l'analyse du comportement transitoire des électrodes dans d'autres dispositifs électrochimiques (comme les batteries et les cellules de l'électrochimie fondamentale, cf. Annexe II).

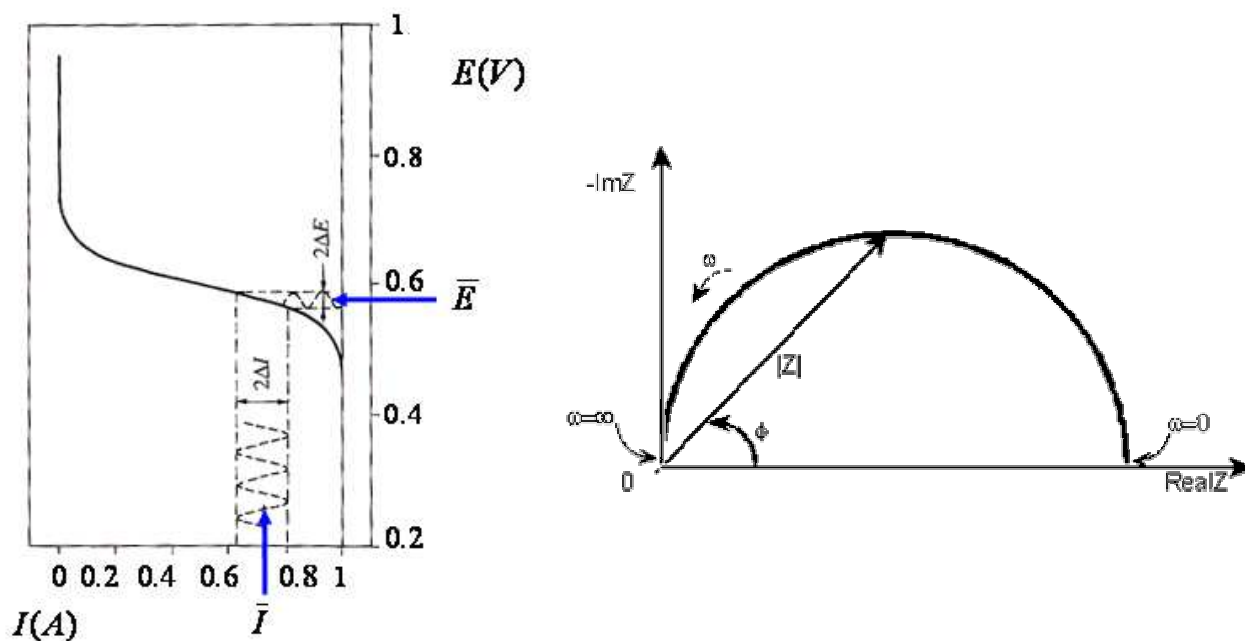


Figure I-9 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique linéaire et sa représentation dans le plan de Nyquist : réponse linéaire en potentiel à une excitation sinusoïdale en courant de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire \bar{I} .

Nous nous concentrons ici sur des spectres tracés sur des PEFC fonctionnant en conditions normales, ou *en régime électrochimique* (bonne hydratation de la membrane, non appauvrissement des gaz réactifs, température constante). Les SIE linéaires tracés sur une PEFC dans ces conditions -sous control du courant-, ont les formes typiques montrées sur les Figures I-10 et I-11 : leurs caractéristiques dépendent fortement des conditions de fonctionnement de la pile, données par le courant nominal, la température, les pressions de gaz réactifs, mais aussi de la composition et de la structure des électrodes (taux de chargement en Pt/C et Nafion®).

Les spectres ont des allures d'arcs dont la taille diminue lorsque le courant nominal augmente [Friede (2003)] (nous y reviendrons dans le Chapitre V) (Figure I-10), jusqu'à atteindre un diamètre minimum. Si on continue encore à augmenter le courant, le sens de ce comportement est inversé, et l'amplitude des arcs augmente.

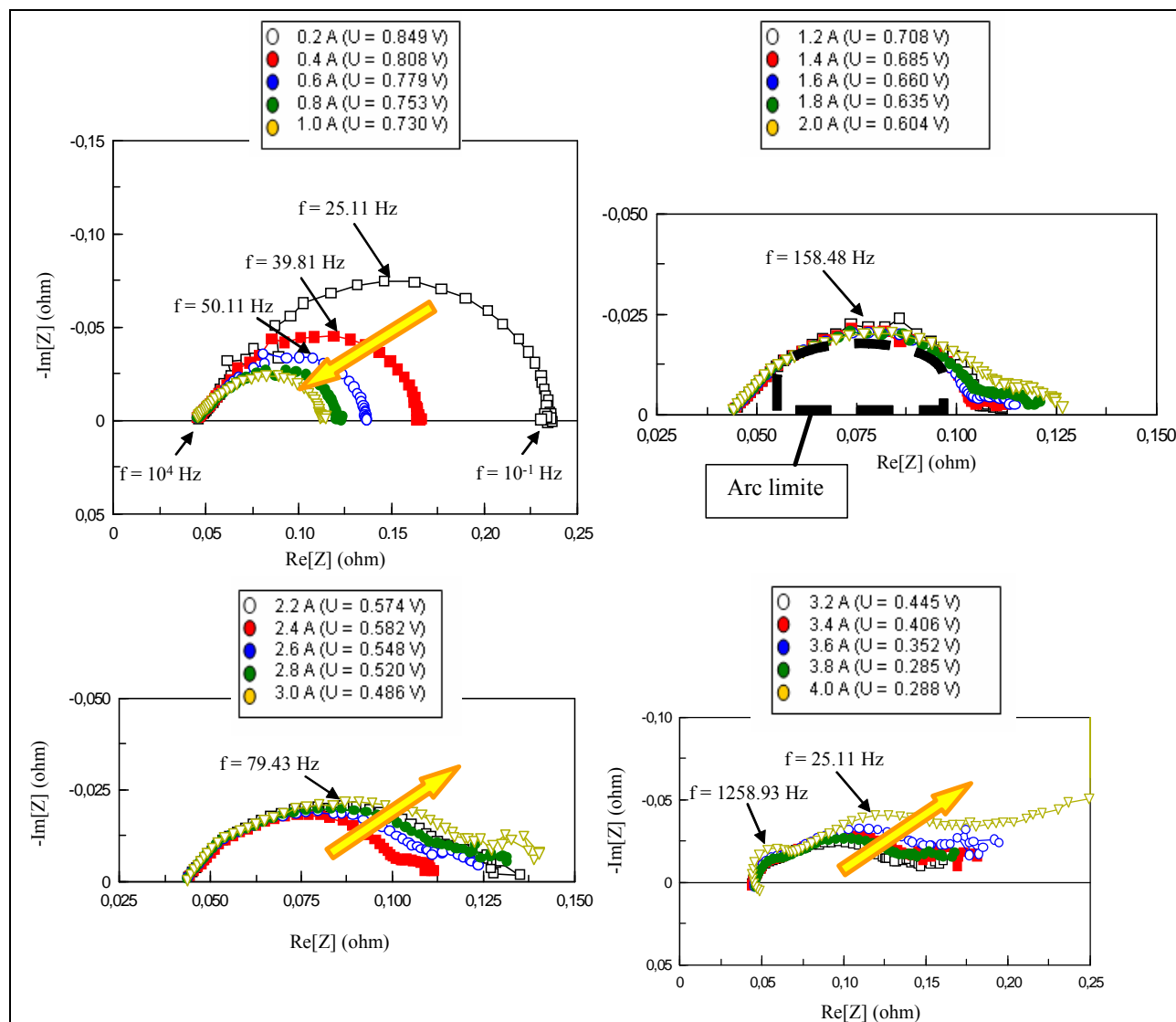


Figure I-10 : Spectres d'impédance électrochimique typiques tracés sur une PEFC (PAC-Maille, $S_{EME} = 2.1 \text{ cm}^2$, $T = 353 \text{ K}$, $P_A = P_C = 1.5 \text{ bar}$, EME 40%, cf. Chapitre V) : sensibilité au courant nominal. L'amplitude d'excitation est de 5% de la valeur nominale, 10 points par décade, intervalle de fréquence : 10 kHz - 0.07 Hz (source : [Franco (2004-2005)]).

Sur la Figure I-11 nous montrons quelques exemples de la sensibilité des spectres à la pression des gaz réactifs, à la température et à la composition (taux de chargement en Pt). La taille des spectres diminue lorsqu'on augmente la pression et la température à hautes fréquences, et il s'accroît lorsqu'on augmente la température à basses fréquences. La dépendance à la composition semble obéir à un comportement plus complexe.

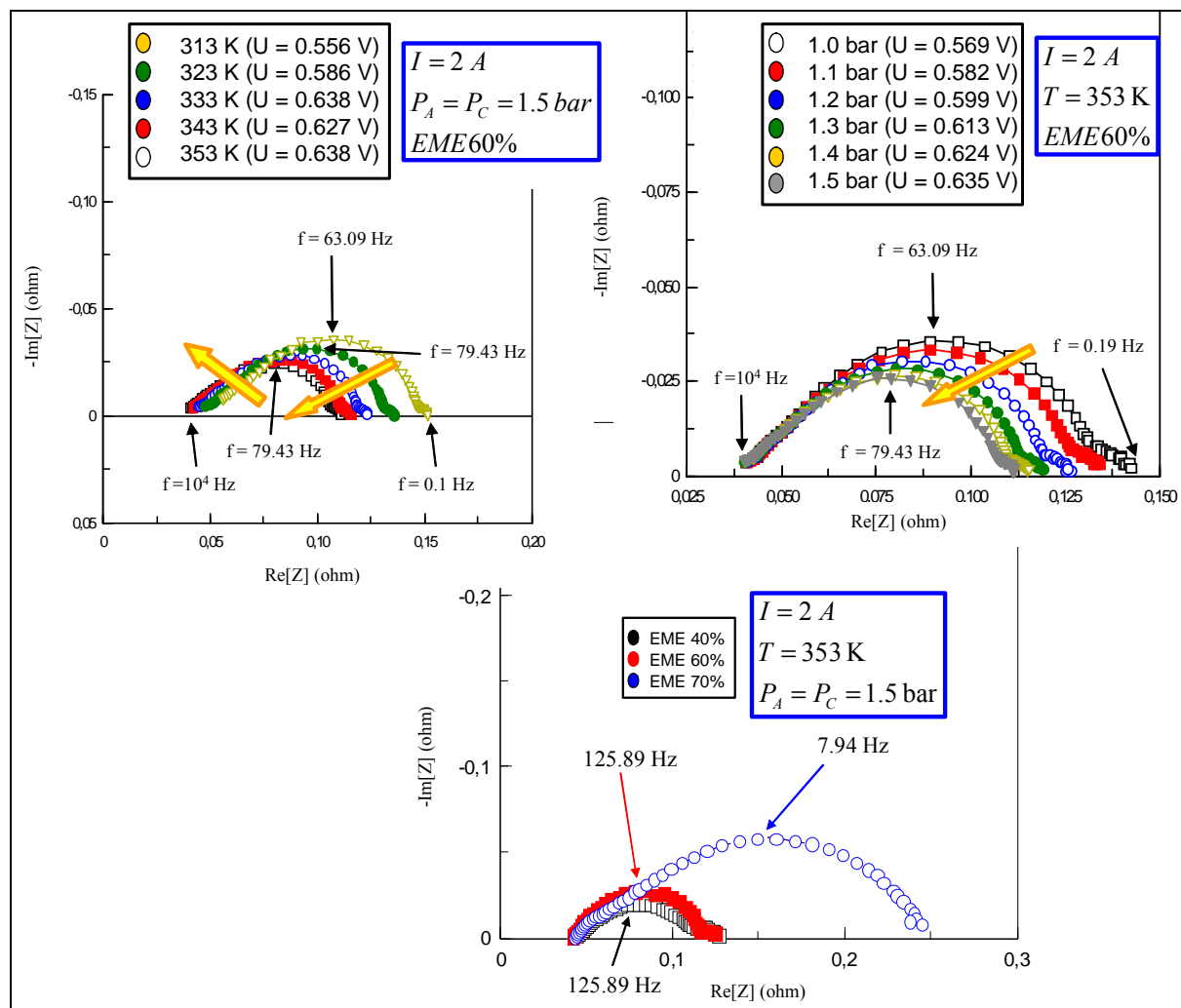


Figure I-11 : Spectres d'impédance électrochimique typiques tracés sur une PEFC (PAC-Maille, $S_{EME} = 2.1 \text{ cm}^2$, cf. Chapitre V) : sensibilité aux pressions ($P_A = P_C$), la température et la composition des électrodes. L'amplitude d'excitation est de 5% de la valeur nominale, 10 point par décade, range 10 kHz - 0.07 Hz (source [Franco (2004-2005)]).

Couramment, les SIE expérimentaux sont analysés à l'aide de modèles analogiques (constitués par des circuits électriques AC), afin de corréliser ces résultats à quelques phénomènes physiques et chimiques [Paganin et al. (1998)] [Harrington et Conway (1987)] [Fleig et Maier (1997)] [Antoine et al. (1998)] [Eikerling et Kornyshev (1999)] [Paasch (2001)] [Hitz et Lasia (2002)] [Bultel et al. (2002)] [Diard et al. (2002)] [Maier (2004)]. Dans ces modèles, les transferts de charge (protons dans le Nafion[®] et électrons dans le carbone) et la production/consommation d'électrons dans les réactions électrochimiques, sont représentés par des résistances. Le transport des réactifs est représenté par des impédances complexes prenant en compte la diffusion. L'accumulation d'espèces intermédiaires de réaction et la *double couche électrochimique* à l'interface Pt/Nafion[®] (cf. Paragraphe I-3) sont représentées

par des éléments capacitifs (Figure I-12) (pour une description détaillée des différents éléments, le lecteur est invité à consulter par exemple [MacDonald (1987)] [Diard et Montella (1996)] [Girault (2001)]). Une expression analytique de l'impédance de la cellule est déduite du circuit proposé, puis ajustée aux spectres expérimentaux.

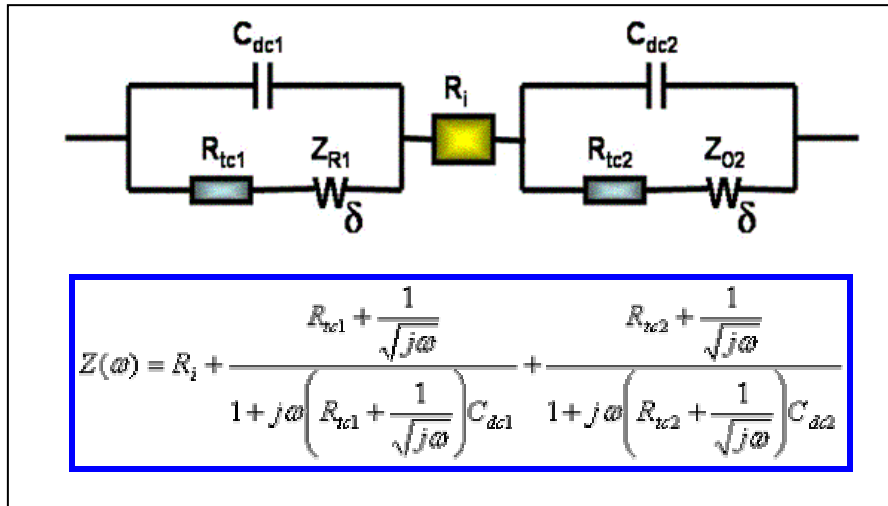


Figure I-12 : Circuit électrique analogique et expression analytique de l'impédance équivalente représentant le comportement dynamique d'un cœur de PEFC [Walkiewicz (2001)]. Les éléments notés par **W**, expriment les impédances complexes de Warburg [Girault (2001)] [Bautista et al. (2002)], description de la limitation par diffusion.

Cette méthode d'analyse est très bien développée dans le contexte du génie électrique, et l'analogie entre systèmes électrochimiques et électriques constitue une pratique courante. Pourtant, il existe plusieurs différences importantes entre les systèmes électrochimiques et électriques [MacDonald (1998)] :

- Les systèmes électriques sont couramment composés d'éléments passifs, tandis que les interfaces électrochimiques contiennent des éléments actifs.
- Les systèmes électrochimiques sont en général non linéaires, avec une relation exponentielle entre courant et tension (*équation de Butler-Volmer*), au lieu d'être linéaires (loi d'Ohm) comme le sont en général les systèmes électriques.
- Les systèmes électrochimiques ont tendance à dériver avec le temps. Cette instabilité n'apparaît pas dans les systèmes électriques passifs.

De part leur nature, les modèles de type circuit analogique ne peuvent pas prédire les effets du courant nominal, de la température, des concentrations de réactifs et du caractère volumique

et de la composition des électrodes (quantité de Pt et de Nafion[®]). Les valeurs de leurs paramètres doivent être ajustées pour chaque point de fonctionnement [Ciureanu et al. (2003)] [Friede (2003)]. Sur la Figure I-13 nous montrons à titre d'exemple le SIE tracé pour quatre courants nominaux différents, et l'ajustement des paramètres d'un circuit analogique comportant trois éléments : une résistance, associée aux phénomènes résistifs dans les électrodes, une capacité associée aux phénomènes d'accumulation dans les électrodes, et une résistance associée au transport protonique dans l'électrolyte membrane.

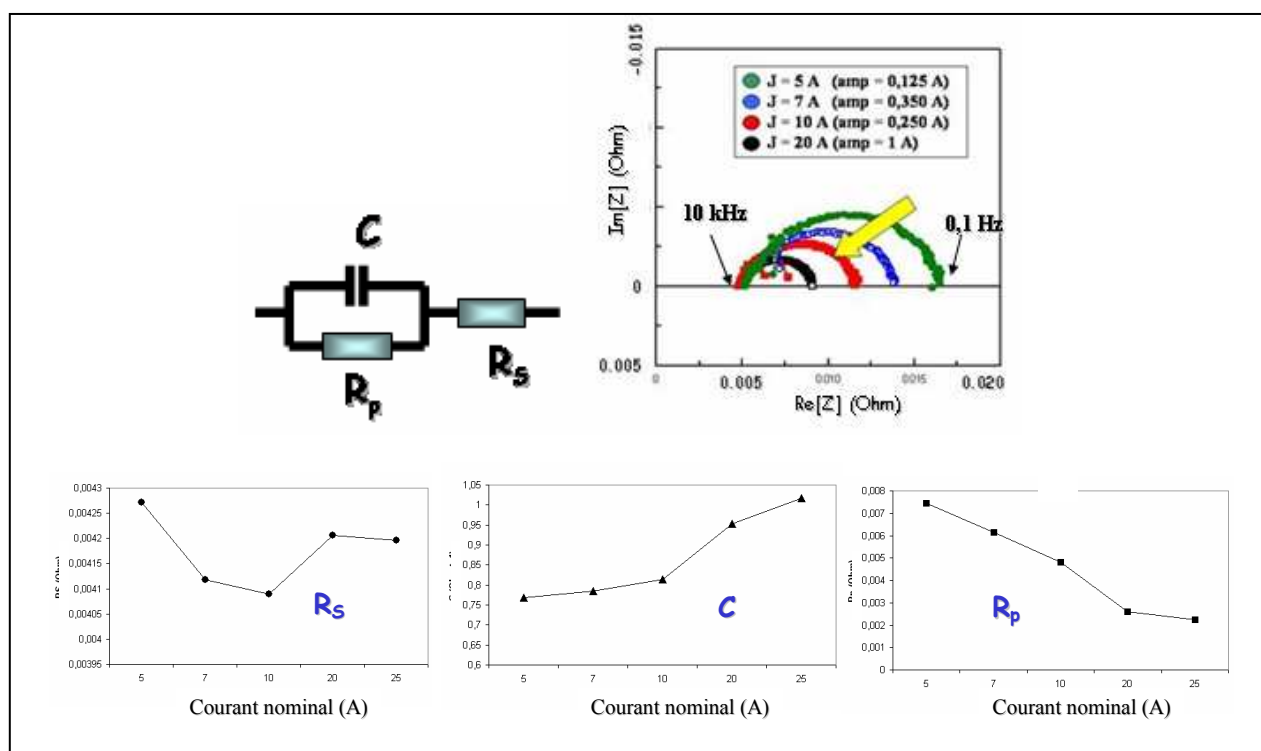


Figure I-13 : Calage des paramètres d'un circuit analogique aux points de courant nominal (cellule de 25 cm², $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar) [Source : Franco et al. (2004)].

Les approches de type circuit électrique les plus détaillées trouvées dans la littérature [Bai et al. (1987)] [Conway et al. (1987)] [Harrington et Conway (1987)] [Gu et al. (1992)] [Antoine et al. (2001)] [Bultel et al. (2002)] [Marozzi et al. (2005)] calculent des expressions analytiques d'impédances en modélisant les mécanismes d'adsorption des espèces intermédiaires intervenant dans les réactions électrochimiques, ou à partir de mécanismes simplifiés [Walkiewicz (2001)]. Il est argumenté que ces approches permettent de modéliser la sensibilité des spectres à la *tension d'électrode*, le courant ou les concentrations en espèces réactives, mais la capacité de double couche est **supposée découplée** des phénomènes d'adsorption (Figure I-14). Par ailleurs, ces modèles **ne sont pas réutilisables** (le changement

d'un mécanisme amène à recalculer analytiquement les impédances, ce qui dans la plupart de cas est impossible si on considère les couplages entre différents phénomènes physico-chimiques).

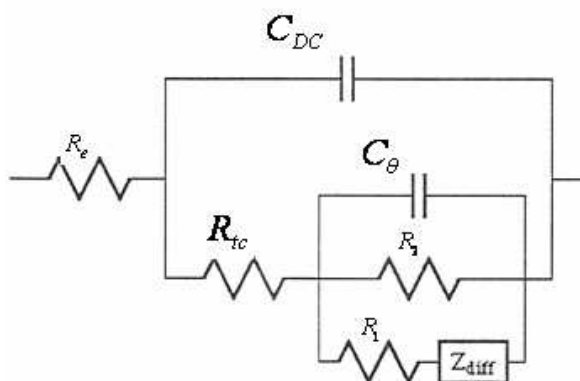


Figure I-14 : Exemple de circuit analogique intégrant une pseudo-capacité décrivant l'adsorption des intermédiaires de la réaction électrochimique de réduction de l'hydrogénosulfate de potassium à 493 K sur une électrode de platine (Source : [Sanchez (1990)]) : cette pseudo-capacité apparaît découplée de la capacité de double couche.

Enfin, du fait que les composants du circuit AC sont une représentation globale des mécanismes physiques nanoscopiques concernés, un circuit analogique à trois éléments ou plus peut souvent être constitué de plusieurs façons tout en donnant des réponses d'impédance similaires [Jiang et al. (1997)] (Figure I-15).

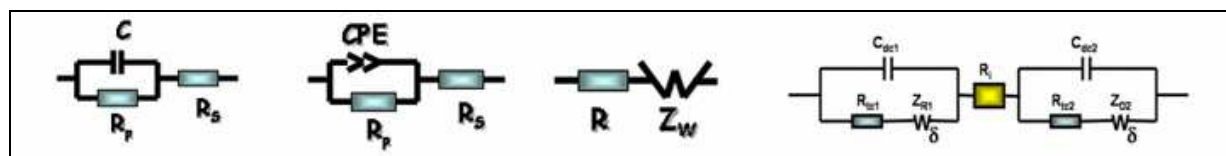


Figure I-15 : Différents modèles analogiques d'un cœur de PEFC ($S_{EME} = 2.1 \text{ cm}^2$) fonctionnant à des courants inférieurs à 2 A : tous ces circuits donnent une réponse spectrale similaire. L'élément noté par **CPE** (de l'anglais *Constant Phase Element*) est couramment associé à la rugosité des électrodes [MacDonald (1987)].

Dans notre travail de thèse nous cherchons développer un **modèle mécanistique** des électrodes basé sur des paramètres physiques et non linéaire, capable de simuler la sensibilité des SIE aux conditions de fonctionnement. Pour cela nous allons utiliser un langage de type **réseau de flux de puissance** [Ksenzhek (1996)] [Van der Schaft et Maschke (2004)] qui fait la **synthèse** entre la **théorie des circuits** et les principes de la **thermodynamique irréversible** et de l'**électrodynamique** : le formalisme *Bond Graph*. Ce formalisme a été défini par Paynter en 1961 [Paynter (1961)], et développé par Karnopp, Rosenberg [Rosenberg et Karnopp (1983)] et Breedveld [Breedveld (1984)]. Il a été plus récemment

prolongé aux systèmes continus (ou à paramètres repartis) par van der Schaft et Maschke [van der Shaft et Maschke (2004)] donnant naissance aux *Bond Graphs en dimension infinie* (cf. Annexe I).

Tout comme la théorie des circuits, ce formalisme apporte une approche unifiée qui met en évidence la nature physique et la localisation des variables d'état, la structure et l'organisation du modèle mathématique. Un modèle Bond Graph représente les propriétés thermodynamiques de base, les lois de conservation et les lois constitutives en termes d'un réseau d'éléments multiports (dissipatifs et accumulatifs d'énergie) liés par des liens en indiquant les paires de variables de puissance conjuguées (intensives et variation des variables extensives) à travers une structure d'interconnexion conservatrice de puissance connue sous le nom de *Structure de Stokes-Dirac* (cf. Annexe I) (Figure I-16). Cette approche conduit à une description simple et réutilisable du système modélisé (où le couplage entre différents phénomènes physico-chimiques a lieu), en la donnant un caractère modulaire et modulable.

Nous y reviendrons dans le Paragraphe I-4, dans les Chapitres II et III et dans l'Annexe I.

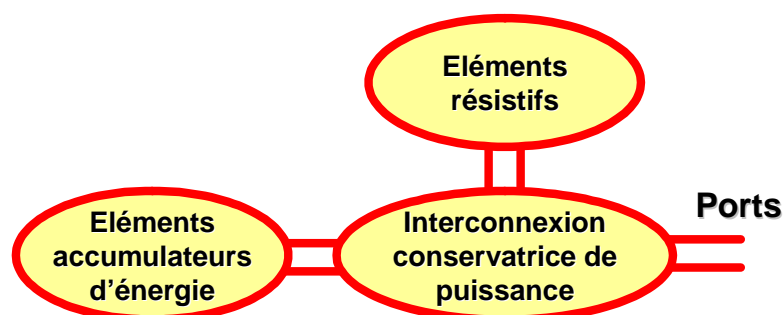


Figure I-16 : Représentation Bond Graph en dimension infinie, comme un ensemble d'éléments accumulatifs et dissipatifs d'énergie liés par une structure d'interconnexion conservatrice de puissance et connectée à l'environnement par de ports (cf. Annexe I).

I-3. LA MODELISATION MECANISTIQUE DE L'ELECTROCHIMIE DANS LES ELECTRODES D'UNE PEFC

I-3-a) La modélisation mécanistique de la dynamique électrochimique : bref état de l'art

L'EME (*Electrode/Membrane/Electrode*) de la PEFC peut être représentée par la *chaîne électrochimique* montrée dans la Figure I-17. A travers une charge externe, un courant électronique s'établit entre les phases Pt/C de l'anode et de la cathode. Le transport protonique a lieu entre les phases Nafion[®] de l'anode et de la cathode à travers l'électrolyte (membrane). Le transport des réactifs (hydrogène et oxygène) se fait localement selon la direction perpendiculaire, à travers l'épaisseur des phases Nafion[®] des électrodes. Aux « interfaces » Pt/C-Nafion[®] ont lieu l'oxydation de l'hydrogène (anode) et la réduction de l'oxygène (cathode).

Pour la suite, nous définissons le *potentiel électrique scalaire en un point dans une phase*, comme le travail nécessaire pour amener une charge électrique positive unité, sans interaction de matière, de l'infini au point considéré [Panofsky (1962)] [Reitz et al. (1996)].

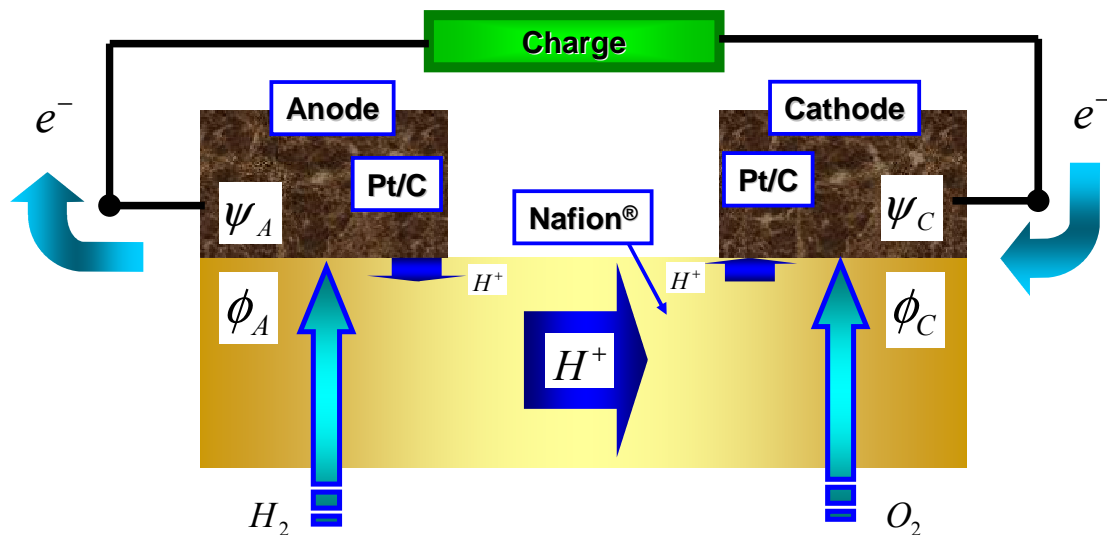


Figure I-17 : Chaîne électrochimique représentant l'EME d'une PEFC. Nous indiquons les potentiels électriques électroniques ψ et protoniques ϕ .

Pour une réaction électrochimique ou étape élémentaire des réactions globales (I-2) ou (I-3),



la vitesse "nette" de réaction qui correspond par convention internationale (IUPAC) [Besson (1984)] au sens positif du courant électrique, est égale à la différence entre la vitesse d'oxydation et la vitesse de réduction :

$$v = \vec{v}_o - \vec{v}_r \quad (I-6)$$

La vitesse de réduction (et respectivement d'oxydation) est égale au nombre de moles de OX (et respectivement de RED) qui réagissent par unité de temps et de surface. En multipliant les vitesses d'oxydation et de réduction par la quantité de charges F échangée par mole, on obtient la densité du courant d'oxydation (et respectivement de réduction). Leur somme algébrique donne la densité de courant à l'interface électrode/électrolyte, classiquement écrite en fonction du *potentiel électrochimique* E (ou *potentiel d'électrode*). Ce potentiel est une quantité macroscopique qui exprime la différence de potentiels électriques entre l'électrode ψ et l'électrolyte ϕ (Figure I-17). Le courant produit par (I-5) s'écrit² :

$$i = Fv = F(\vec{v}_O - \vec{v}_r) = i_O - i_r \quad i = F\vec{k}C_{RED}e^{(1-\alpha)nFE/RT} - F\vec{k}C_{OX}^n e^{-\alpha nFE/RT} \quad (\text{I-7})$$

où k_i sont les constantes cinétiques dépendantes de la température (par exemple à travers des lois de type Arrhenius [Prigogine et Kondepudi (1999)]), C_i représentent les concentrations à l'endroit où la réaction a lieu et α est le coefficient de transfert électronique apparent (dont nous reparlerons dans le Chapitre III et dans l'Annexe III au sujet d'une approche par mécanique quantique).

A l'équilibre, sans connexion à une charge externe, le courant donné par (I-7) est nul. S'il existe un déséquilibre à l'interface (c'est à dire du point de vue thermodynamique une différence de potentiel électrochimique) un transfert de charge aura lieu. Le champ électrique créé augmente alors le travail électrique d'activation jusqu'à ce que l'interface retrouve son point d'équilibre. Cet équilibre est atteint pour un potentiel d'électrode E_{eq} différent de zéro qui vérifie :

$$i = 0 \Rightarrow i_O = i_r = i^0 \Rightarrow i^0 = F\vec{k}C_{RED}^* e^{(1-\alpha)nFE_{eq}/RT} = F\vec{k}C_{OX}^{*n} e^{-\alpha nFE_{eq}/RT} \quad (\text{I-8})$$

où i^0 est la *densité de courant d'échange* à l'équilibre, C_{RED}^* et C_{OX}^* les concentrations à l'équilibre. En utilisant (I-8), la relation (I-7) peut aussi se mettre sous la forme (*équation de Butler-Volmer*) :

² Lorsqu'on écrit les vitesses REDOX associées à une étape intermédiaire de réaction, un couplage avec le taux de recouvrement en espèce intermédiaire apparaît (cf. Paragraphe III-2).

$$i = i^0 \left[\frac{C_{RED}}{C_{RED}^*} e^{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})/RT} - \frac{C_{OX}^n}{C_{OX}^{*n}} e^{-\alpha nF(E-E_{eq})/RT} \right] \quad (I-9)$$

Dans la littérature [Berning et al. (2001)] [Pisani et al. (2002)] [Katsaounis et al. (2005)], il est habituel d'appeler « surtension » l'écart du potentiel par rapport à l'équilibre $E - E_{eq}$.

Afin de modéliser les régimes transitoires du courant observés expérimentalement, on établit un bilan de charge donné par :

$$i_T = i + C_{dc} \frac{dE}{dt} \quad (I-10)$$

où i_T est le courant total (sortant ou entrant à l'électrode), C est une capacité, associée couramment au concept de *double couche électrochimique* et que nous notons dans la suite C_{dc} (cf. sous-Paragraphe I-3-b).

Cette équation repose sur l'hypothèse que la capacité est placée en parallèle à la résistance associée à la réaction électrochimique (tout comme le circuit électrique de la Figure I-12). Dans cette approche la capacité de double couche électrochimique est donc supposée découplée des réactions électrochimiques, tel comme nous l'avons déjà vu dans notre discussion sur les approches de type circuit électrique analogique.

I-3-b) Signification de C_{dc} : structure de la double couche électrochimique

L'interface électrode/électrolyte ou double couche électrochimique présente en réalité une structure très complexe. Cette structure a été beaucoup étudiée dans les interfaces électrode/électrolyte liquide, et **dans les domaines de tensions où ne se produit aucune réaction électrochimique (soit, à l'équilibre)**, depuis les travaux de [Helmholtz (1853)] [Helmholtz (1879)] [Gouy (1910)] [Chapman (1913)] [Stern (1924)]. Des études expérimentales ont eu lieu [Climent et al. (2002)] [Berdinskii et Vitchenko (1982)], ainsi que des études de modélisation basée sur la Mécanique Statistique [Grahame (1947)] [Mott et Watts-Tobin (1961)] [Bockris et al. (1963)] [Bockris (1965)] [Gao et White (1995)], et sur la Dynamique Moléculaire et méthodes de Monte Carlo [Guidelli et Schmickler (2000)] [Schmickler (1985)] [Amokrane (1996)] (cf. Annexe III). Dans ces conditions, elle est composée de deux couches (d'où son nom) (Figure I-18) [Besson (1984)] :

1) Couche de Stern ou couche « compacte » : sur la surface métallique il existe normalement une couche de molécules de solvant (par exemple l'eau) avec leurs dipôles orientés selon des angles dépendants des charges portées par l'électrode. Certains ions peuvent également s'adsorber au contact immédiat de l'électrode (phénomène que l'on appelle *adsorption spécifique*). On appelle *plan de Helmholtz interne (PHI)* le lieu des centres des ions ainsi adsorbés. Ce plan coïncide approximativement avec celui des pôles extérieurs des dipôles adsorbés.

2) Couche « diffuse » : c'est seulement au-delà de la première couche de solvation et d'adsorption de l'électrode que l'on rencontre les cations et anions solvatés. Les plus rapprochés de l'électrode sont situés dans un plan parallèle à celle-ci et constituent le *plan de Helmholtz externe (PHE)*. D'autres sont répartis dans la masse de l'électrolyte en même temps que les autres ions et des molécules de solvant non orientées ; ils forment la *couche diffuse de Gouy - Chapman*. Un certain nombre de molécules du solvant peuvent également exister entre le PHE et la couche de Stern. Elles sont peu orientées et constituent une deuxième couche de solvation, faiblement liée, de l'électrode.

En réalité, on peut donc parler d'une triple couche dont les charges sont portées respectivement par l'électrode et les plans de Helmholtz interne et externe, et qui se prolonge par la couche diffuse.

Par ailleurs, bien que toujours discuté, une quatrième région est identifiée par certains auteurs [Berdernskii et Velichko (1982)] [Kornyshev et Vilfan (1995)] [Climent et al. (2004)].

Les électrons libres au sein d'un métal sont soumis à un champ de forces provenant des atomes fixes constituant un réseau cristallin plus ou moins symétrique (*modèle de Jellium* [Climent (2004)] [Climent et al. (2004)]). Lorsqu'une nouvelle surface est créée, les électrons et les atomes à la surface subissent des forces déséquilibrées. Les électrons sont attirés vers l'extérieur du réseau cristallin (vers l'électrolyte), car une expansion du gaz d'électrons vers l'extérieur induit un abaissement de leur énergie cinétique. Ils deviennent alors soumis à une force coulombienne de rappel par le métal. Ce débordement électronique (ou *spill over* en anglais) se traduit par la formation d'une région surfacique électronique dipolaire, plus ou moins superposée à la couche de Stern. Il en découle un comportement capacitif produit de l'anisotropie des forces exercées sur les électrons.

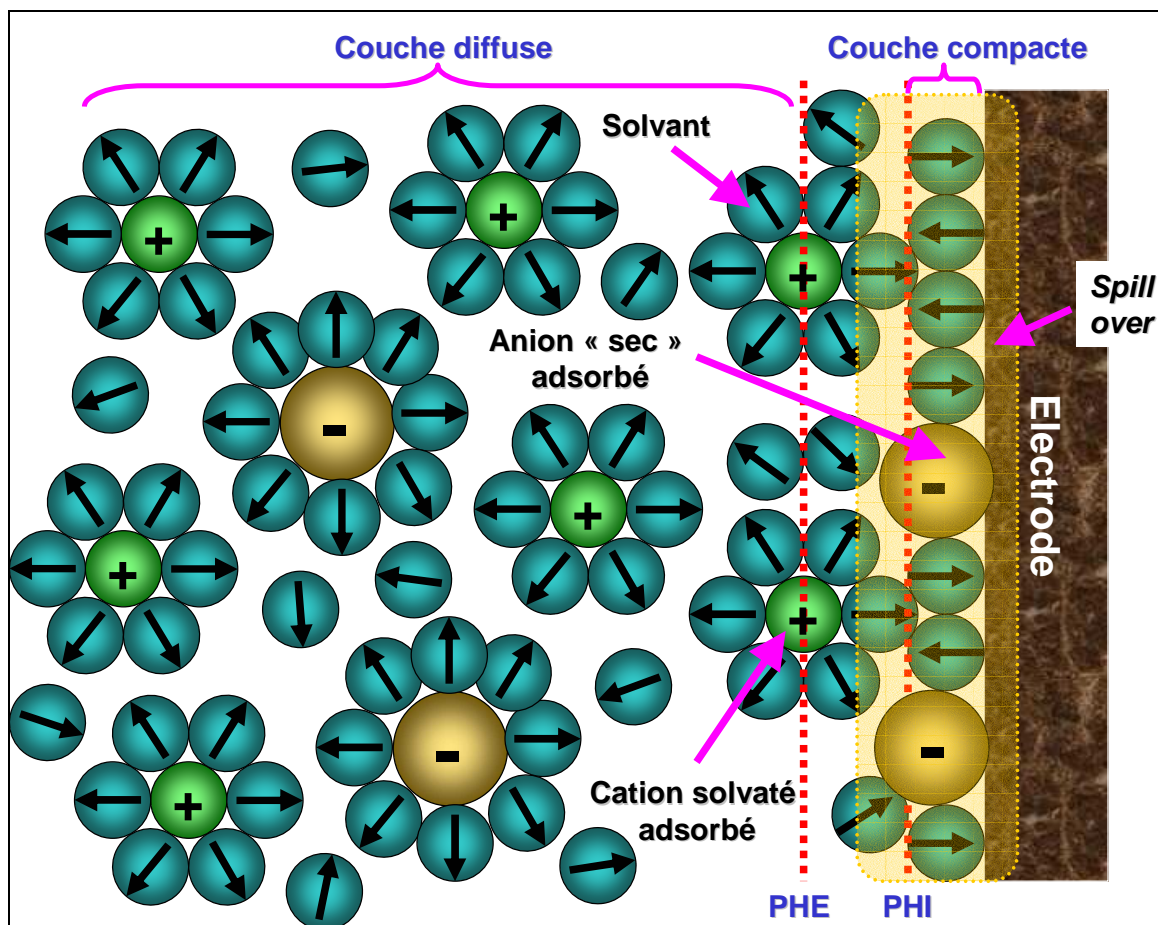


Figure I-18 : Structure de la double couche en absence de réactions électrochimiques.

Les interfaces électrifiées sont les lieux où s'opèrent les réactions de transfert de charge. Il est donc important de connaître la distribution spatiale des charges ioniques et la forme du potentiel électrique à travers l'interface, car cette forme contribue au transfert.

I-3-c) Les transferts de charge au cœur d'une PEFC : le « paradoxe » des potentiels électriques

Prenons comme référence le potentiel électrique dans le milieu électrolytique ϕ_A , (Figure I-19). Si on décrit les transferts des électrons et des protons à partir de ce potentiel, on aboutit à un paradoxe.

Supposons que le potentiel électrique de l'électron dans l'électrolyte participant à la réaction REDOX est celui de l'ion. Si on se place à l'interface Pt/C-Nafion® anodique, pour que l'électron puisse passer de l'électrolyte où il est produit au milieu Pt/C, il faut que $\phi_A < \psi_A$ (d'un point de vue électrodynamique, l'électron se dirige toujours du potentiel électrique le

plus bas au plus élevé)³. Pour que l'électron puisse ensuite aller du milieu Pt/C anodique au milieu cathodique à travers la charge, il faut que $\psi_A < \psi_C$. Pour qu'enfin, l'électron puisse passer du milieu Pt/C cathodique à l'électrolyte il faut que $\psi_C < \phi_C$. Nous obtenons donc les inégalités de potentiel suivantes :

$$\phi_A < \psi_A < \psi_C < \phi_C \quad (\text{I-11})$$

Cette inégalité implique $\phi_A < \phi_C$, et est en contradiction avec le sens du transport MICROscopique des protons dans l'électrolyte, qui a seulement lieu par migration électrique (à cause de l'électroneutralité (cf. Chapitre II)) : contrairement à l'électron, le proton est une particule chargée positivement, et il est donc transporté du potentiel électrique le plus élevé au plus bas.

Cela met en évidence la nécessité de prendre en compte les phénomènes interfaciaux entre les milieux Pt/C et Nafion[®]. Nous définissons pour cela un « objet » interfacial ou modèle NANOscopique (Figure I-19), qui représente la double couche électrochimique (cf. sous-Paragraphe I-3-b). Son introduction permet de résoudre le paradoxe, car dans la double couche les protons sont soumis à une force de diffusion qui les fait remonter le potentiel électrique (comme nous allons l'expliquer dans les Chapitres III et IV, les parties de diffusion et de migration du flux protonique sont opposées). Nous avons (Figure I-20) :

$$\phi_A^{\text{int}} < \psi_A < \psi_C < \phi_C^{\text{int}} \quad (\text{I-12})$$

mais il est possible d'avoir $\phi_A > \phi_A^{\text{int}}$ et $\phi_C < \phi_C^{\text{int}}$ et donc $\phi_C < \phi_A$. Le transport des protons à travers l'électrolyte et donc possible.

³ La force de Lorentz s'écrit (en absence de champ magnétique) : $\vec{F} = -q\nabla\phi$.

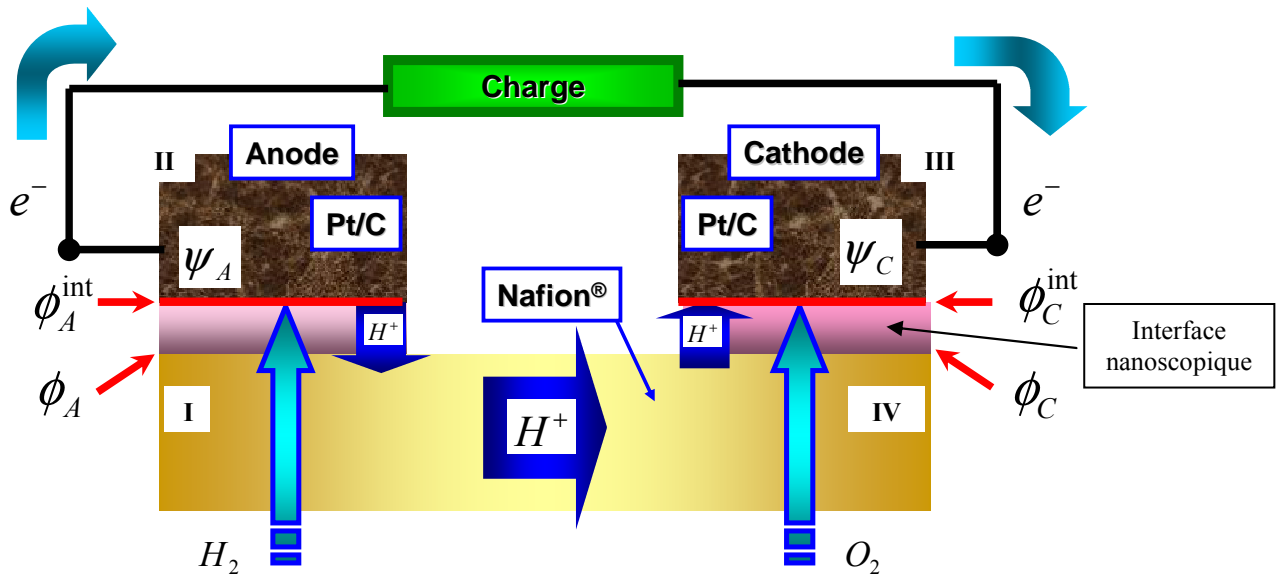


Figure I-19 : Chaîne électrochimique représentant l'EME d'une PEFC, avec les objets « interface ». Nous indiquons les potentiels électriques électroniques ψ et protoniques ϕ (dans le milieu électrolytique et aux interfaces).

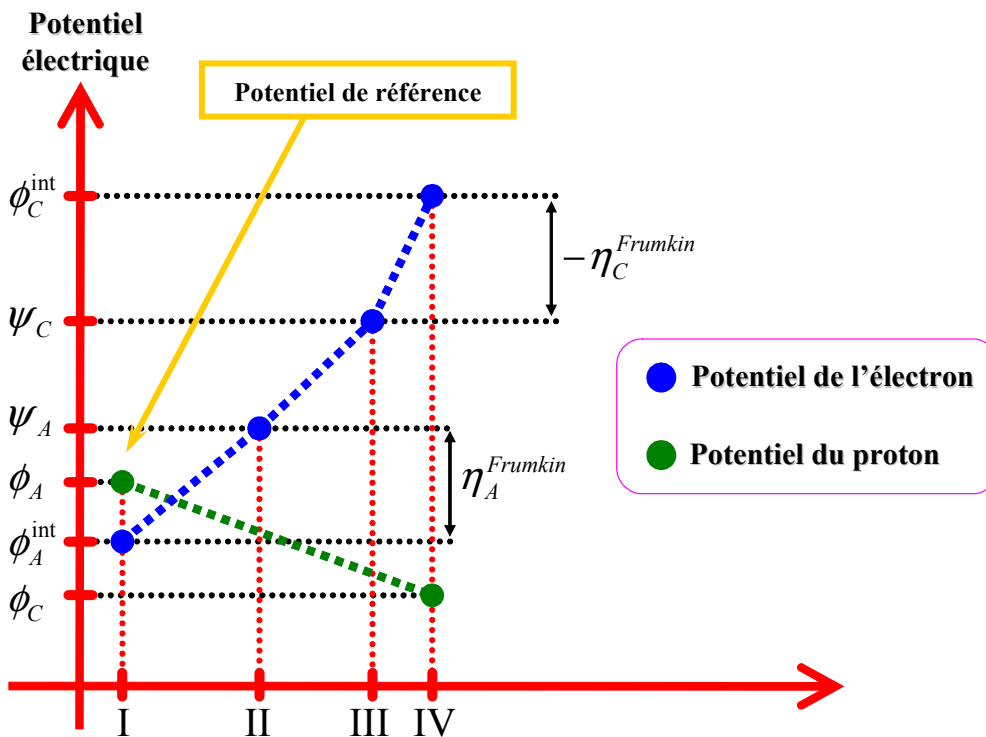


Figure I-20 : Potentiels électriques aux différents points de la chaîne électrochimique de la Figure I-19.

La différence de potentiel électrique entre la phase Pt/C et Nafion[®] où le transfert d'électron a lieu, définit la *surtension de Frumkin* [Bockris (1966)] [Bockris et Khan (1979)] [Bockris et Khan (1993)] [Franco et al. (2004-2005)] :

$$\boxed{\eta^{Frumkin} = \psi - \phi^{int}} \quad (I-13)$$

Dans notre approche, nous écrivons les équations cinétiques électrochimiques en fonction de cette quantité (cf. Paragraphe III-2). La surtension de Frumkin est positive à l'anode et négative à la cathode (pour respecter les sens du transfert électronique interfacial) (un lien peut être fait entre ce modèle, le modèle du complexe activé d'Eyring et le modèle quantique de Marcus (cf. Annexe III)).

Commentaire : Les travaux de Frumkin (1933) sur la réduction des protons sur des électrodes de mercure [Frumkin (1933)] [Bockris (1966)], ont démontré que la distribution de potentiel électrique dans une solution électrolytique peut affecter considérablement la cinétique de réaction électrochimique aux électrodes dans le cas où l'*électrolyte support* [Diard et Montella (1996)] n'est pas suffisamment concentré (il n'y a pas d'électrolyte support dans le système proton/Nafion[®] dans une PEFC). Il a constaté que ces phénomènes sont attribués au fait que la réaction électrochimique se déroule dans une zone interfaciale hétérogène (la double couche électrochimique).

I-4. OBJECTIFS DE NOTRE TRAVAIL : CONCEPTION D'UN MODELE ELECTROCHIMIQUE MULTI-ECHELLE

Le premier axe de nos recherches est de proposer un **modèle de connaissance ou de compréhension** de la dynamique électrochimique dans les électrodes d'une PEFC, basée sur la physique, intermédiaire entre les approches de type Dynamique Moléculaire/Monte Carlo et les approches empiriques de type circuit analogique. Cela fait de la thermodynamique irréversible le cadre théorique le plus adapté pour développer ce modèle.

Nous nous interrogeons en particulier sur la signification physique du concept de double couche électrochimique dans le cas d'une électrode **où des réactions électrochimiques sont présentes** et en **régime transitoire** (en réponse à un changement de courant, de température ou de concentration des réactifs), et en particulier dans l'interface Pt/Nafion[®] dans les électrodes d'une PEFC. Nous voulons donc construire un **modèle mécanistique** et **multiéchelle** [Lakatos (2001)], pour tenir en compte du couplage entre cette double couche (échelle NANOscopique) et les phénomènes de transport dans les échelles MICROscopiques (le transport protonique dans l'épaisseur des électrodes, par exemple).

Deuxièmement nous voulons construire un modèle qui soit adapté à la simulation des expériences et à l'**interprétation** du comportement **dynamique** des électrodes (spectres d'impédance linéaire et non linéaire, interruption de courant, diagramme de Lissajous). Nous voulons en particulier un modèle qui soit capable d'expliquer, avec un temps de calcul raisonnable, la sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement de la pile (données par le courant nominal, les pressions des gaz réactifs, la température du cœur de pile). Nous voulons donc un modèle **non linéaire** et adapté au **diagnostic**.

Nous voulons que le modèle soit aussi capable de simuler les états d'équilibre et stationnaires. Troisièmement, nous voulons un modèle qui soit capable d'évaluer l'effet de la composition et de la structure des électrodes (taux de chargement en Pt et Nafion[®], épaisseur des électrodes, épaisseur d'électrolyte membrane). Nous cherchons ainsi à identifier les causes des pertes de rendement des électrodes et à évaluer leurs limites théoriques, pour proposer des voies d'amélioration pour leur réalisation. Donc nous voulons un modèle qui soit aussi **sensible aux paramètres du constructeur** pour aider ainsi à la **conception**.

Quatrièmement, nous voulons construire ce modèle à l'aide de la **théorie de type réseau Bond Graph**, de façon que la structure du modèle apparaisse et qu'il soit **modulaire** et **modulable**. Le modèle doit avoir une structure facilement couplable avec d'autres phénomènes physico-chimiques (transferts d'eau et thermiques, changement de cinétiques, mécanismes de dégradation catalytique -oxydation/dissolution de Pt, poison par CO...-, potentiels mixtes, gonflement de de l'électrolyte Nafion[®] avec la teneur en eau...) et ses parties doivent être réutilisables dans d'autres contextes (autres types de piles à combustible ou systèmes électrochimiques).

Le deuxième axe de notre travail est d'étudier la réponse dynamique de ce modèle ainsi que la contribution des différents phénomènes pris en compte.

Enfin, le troisième axe est la mise en œuvre d'un protocole expérimental en vue de l'étude du comportement dynamique d'une PEFC de petite taille (PAC-Maille). Notamment, nous nous centrons sur la spectroscopie d'impédance, et nous voulons comparer les prédictions du modèle, pour tester sa validité, et pour faire l'estimation de certains de ses paramètres.

Dans le Paragraphe suivant, nous présentons les aspects géométriques sur lesquels notre modèle est construit, ainsi que les hypothèses réalisées et les phénomènes physiques pris en compte.

I-5 STRUCTURE DE NOTRE MODELE PHYSIQUE MULTIECHELLE

I-5-a) Aspect géométrique

Comme nous l'avons vu (cf. Paragraphe I-1), l'électrode est un objet géométrique tridimensionnel complexe, formée par trois constituants : le Pt/C, le Nafion[®] et les pores.

Pour pouvoir construire le modèle mathématique d'une électrode, il faut d'abord définir une *image géométrique simplifiée*, sur laquelle nous placerons le système de coordonnées et nous définirons le système d'équations composant le modèle. Dans les modèles qu'on peut trouver dans la littérature, l'électrode est soit définie comme une interface, soit comme une structure volumique.

Dans le premier cas, l'électrode est considérée comme en ayant une épaisseur nulle. Cela implique que les équations cinétiques de type Butler-Volmer (cf. Paragraphe I-3) décrivant les réactions (I-2) et (I-3) ne sont définies que dans l'ensemble de points constituant cette interface (voir par exemple [Singh et al. (1999)]).

Dans le cas des approches volumiques, nous retrouvons deux types approches :

- a) les modèles de type « continu » : ce sont des modèles de type macroscopique. Chacune des phases et chacun des constituants sont uniformément dispersés en tout

point de la couche active. Ces modèles font appel au concept de « point triple » (voir par exemple [Gloaguen et al. (1998)]).

- b) les modèles de type « à pores » : ils sont basés sur l'idée que dans la réalité le *point triple* n'existe pas car l'existence d'une interface n'est possible que si le milieu électrolyte recouvre les grains de Pt/C (voir par exemple [Eikerling et Kornyshev (1999)] [Siegel et al. (2003)]). Le gaz doit donc diffuser à travers l'électrolyte afin d'atteindre les sites catalytiques et céder ou recevoir ses électrons (Figure I-21). Le Nafion[®] entourant les sites catalytiques est nécessaire pour récupérer (respectivement amener) les protons produits (respectivement consommés) sur les sites catalytiques.

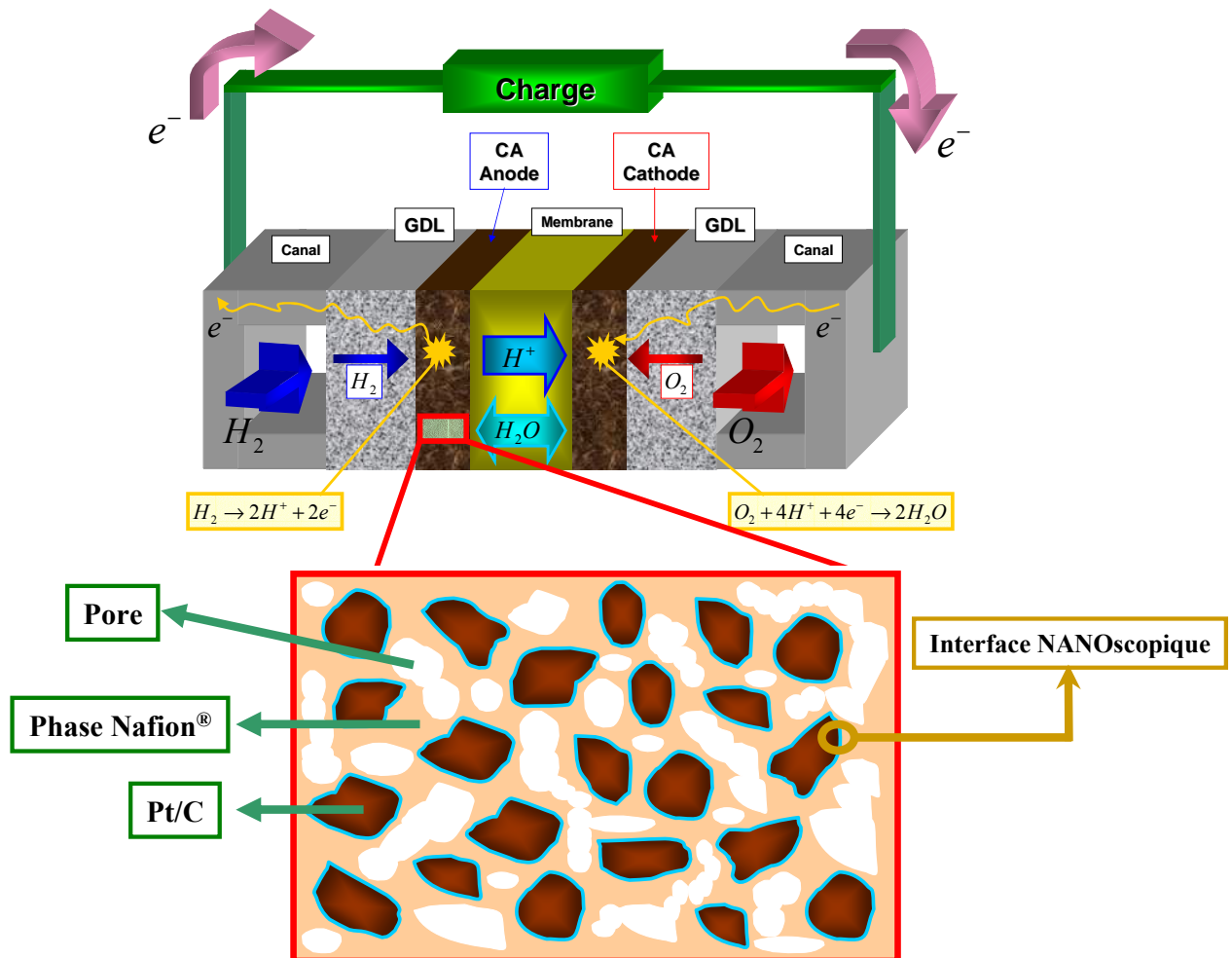


Figure I-21 : Modèle de l'électrode de type « à pores ».

Les conducteurs électronique et ionique doivent tous les deux constituer un lien continu pour conduire les électrons et les protons à travers l'épaisseur des électrodes (cf. Figure I-1). Nous avons choisi de représenter les électrodes à l'aide d'un modèle de type à pores cylindriques (Figure I-22). Ces cylindres sont constitués de trois couches : le pore, le Nafion[®], et le Pt/C. L'axe de ces cylindres est supposé perpendiculaire à la membrane et aux couches de diffusion. La conduction des électrons (dans le milieu Pt/C) et des protons (dans le milieu Nafion[®]) et le transport de gaz et de vapeur d'eau (dans le milieu pore) est ainsi axial.

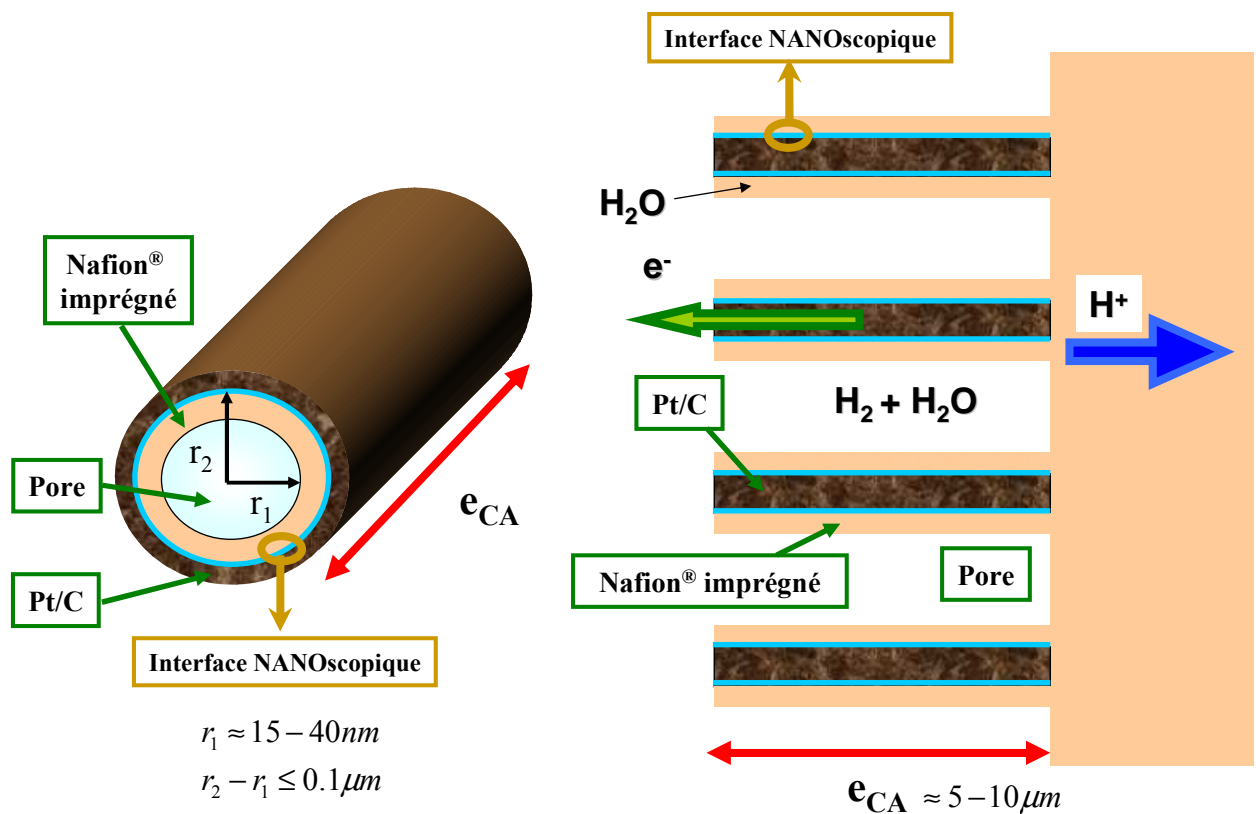


Figure I-22 : Modèle à pores cylindriques. Nous indiquons les épaisseurs typiques des différentes sous-parties (rayons r_1 et r_2 selon [Inaba et al. (1996)]).

La Figure I-23 montre la forme géométrique choisie pour la construction du modèle d'électrode constitué pour l'assemblage de deux modèles MICROscopiques 1D (un premier décrivant le transport de protons et d'électrons dans l'épaisseur de l'électrode, un deuxième décrivant le transport de réactif à travers l'épaisseur du Nafion[®] imprégné) et un modèle NANoscopique 1D (décrivant les phénomènes de double couche, Figure I-24). La surface

spécifique γ (cf. Paragraphe I-1) permet de faire le lien entre la structure réelle de l'électrode et cette image que nous nous faisons.

Tous les milieux sont supposés isotropes et homogènes selon l'épaisseur des électrodes.

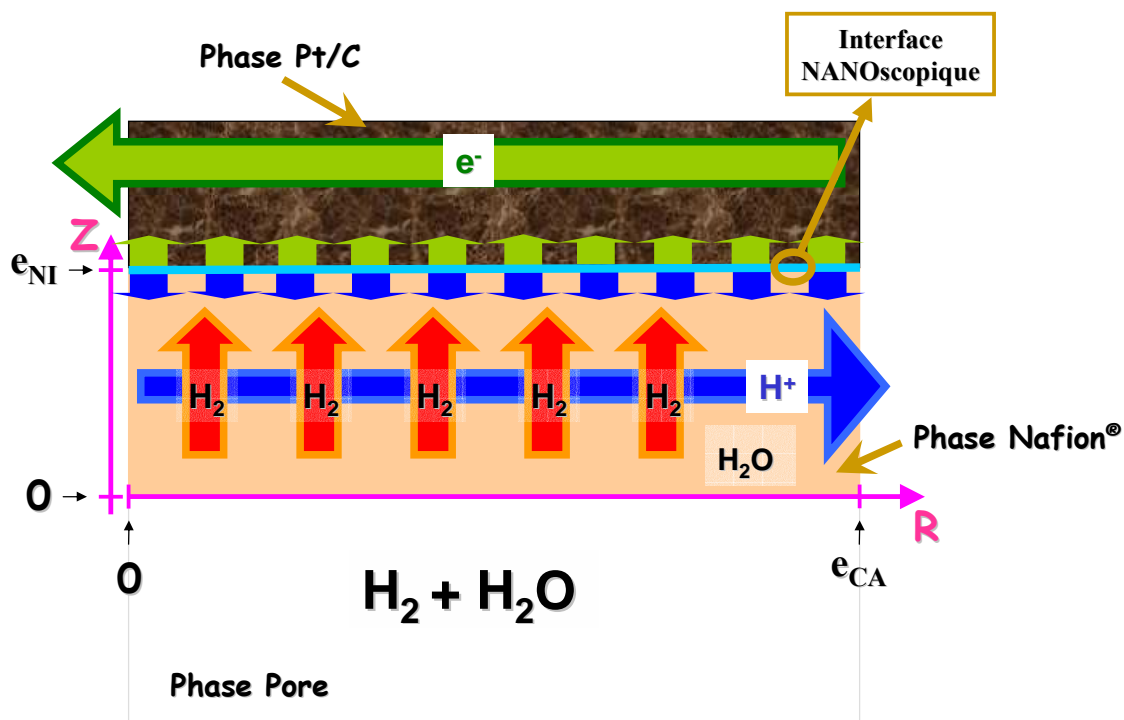


Figure I-23 : Les échelles MICROscopiques de notre modèle et l'emplacement du modèle NANOScopique décrivant la double couche électrochimique (**distribué dans l'épaisseur, en bleu clair**).

La forme géométrique (1D) de la partie NANOScopique de notre modèle est montrée dans la Figure I-24. Elle est constituée par l'assemblage d'un modèle 1D (décrivant les transports des réactifs et des protons selon l'épaisseur de la couche diffuse) et d'un modèle 0D (la couche compacte, décrivant le couplage entre l'adsorption de molécules d'eau sur la surface catalytique, l'adsorption des espèces intermédiaires des réactions électrochimiques ainsi que le transfert d'électrons entre les phases électrolyte et Pt/C).

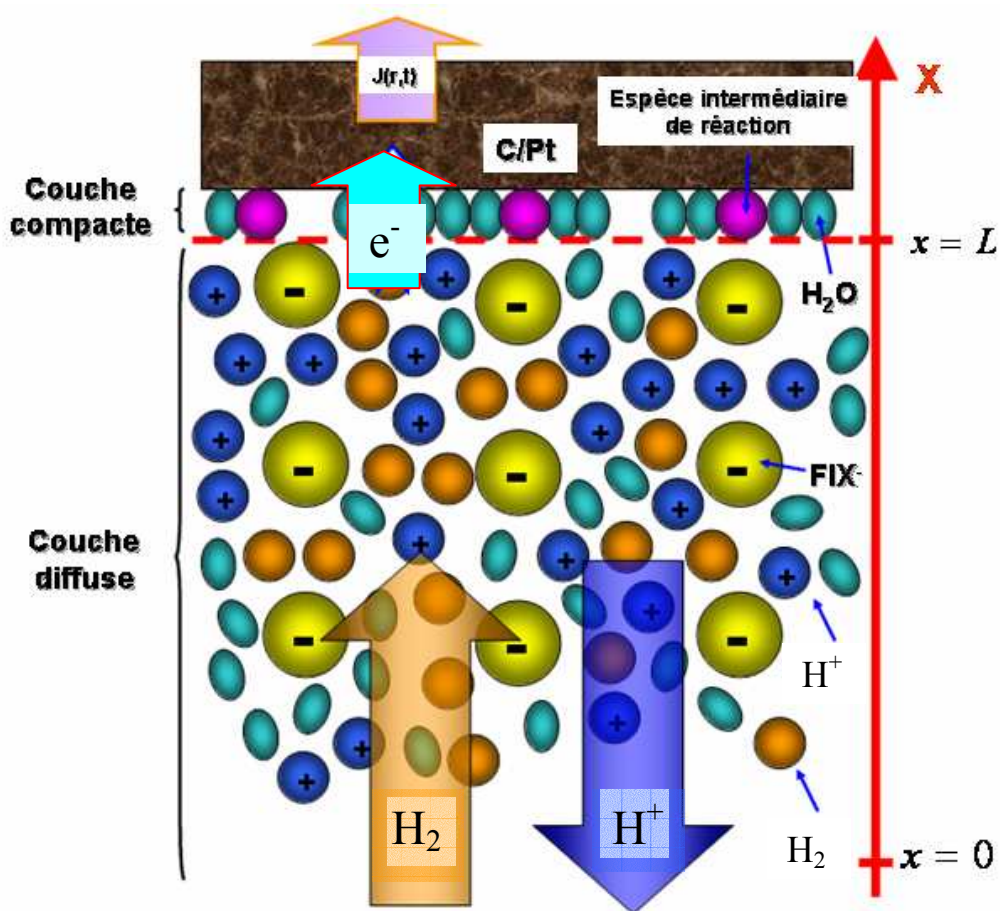


Figure I-24 : L'échelle NANOScopique de notre modèle (cas anodique). Les charges représentent des sites sulfonés (cf. Chapitre III).

I-5-b) Les hypothèses physiques « globales » du modèle

Notre modèle multiéchelle et son implémentation mathématique sont basés sur les hypothèses simplificatrices suivantes, valables dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées (cf. Chapitre V) :

- Nous supposons un cœur de pile fonctionnant avec de l'hydrogène et de l'oxygène purs, saturés avec de la vapeur d'eau. Nous ne décrivons pas la diffusion de ces gaz réactifs et du transport de la vapeur d'eau dans les pores.
- Nous supposons que les mélanges gaz réactif/vapeur d'eau anodiques et cathodiques se comportent comme des gaz parfaits.

- c) Dans son état actuel, le modèle ne tient pas compte de la présence d'eau liquide dans les couches de diffusion, qui peut aussi gêner le passage des gaz vers les sites de réaction (ce qui se traduit comme une variation de la porosité du matériau avec la quantité d'eau liquide présente). Vu la faible température de la pile et la quantité d'eau produite et introduite par des gaz humides, la condensation dans les pores ne peut pas être évitée dans des conditions réelles. Nous pouvons cependant supposer que à H_2/O_2 purs la présence d'eau liquide n'est pas un frein à la diffusion suffisant pour affecter la réponse électrochimique.
- d) Nous supposons que le Nafion[®] est bien hydratée (l'eau est supposée en équilibre dans tous les milieux), pour assurer un bon transport protonique (nous ne traitons pas les régimes d'assèchement du polymère). Nous assimilons les propriétés physico-chimiques du Nafion[®] à celles de l'eau (permittivité électrique, coefficient de diffusion de réactifs).
- e) La concentration des protons est supposée constante à l'échelle MICROscopique. Cette hypothèse est commune aux sources de la littérature (voir par exemple [Gerbaux (1996)] [Maggio et al. (2001)] [Friede (2003)]). Le transport protonique par diffusion peut donc être négligé, car le nombre de protons disponibles est constant et égal au nombre de sites sulfonés du Nafion[®] (*électroneutralité*). Cette hypothèse n'est plus forcément vraie dans le cas d'un assèchement de la membrane polymère [Spohr (2005)] et n'est pas valable près de surfaces électrisées (échelle NANOscopique de notre modèle) (cf. Chapitre III).
- f) Les transferts thermiques ne sont pas traités dans le modèle. Le cœur de pile est supposé être à la même température que les plaques avec lesquelles il en contact (modèle isotherme). Des calculs et essais menés par ailleurs ont montré que l'écart selon l'épaisseur est faible pour les conditions expérimentales qui nous intéressent [Schott (2004)].

Remarque : Nous insistons sur le fait que ces hypothèses ne sont pas restrictives, car, à partir de la théorie Bond Graph, le modèle a été doté d'une structure modulaire et modulable, ce qui veut dire qu'on peut le coupler facilement avec d'autres phénomènes physico-chimiques, ou réutiliser quelques unes de ses « briques » élémentaires dans un autre contexte (un autre type de pile à combustible, par exemple).

I-6. CONCLUSIONS

Motivés par la modélisation physique des phénomènes électrochimiques au cœur d'une PEFC, nous proposons un modèle dynamique, en vue de la simulation de la sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement, à la composition et aux caractéristiques géométriques des électrodes.

Nous avons montré qu'un modèle d'interface est nécessaire dès qu'un potentiel électrique de référence commun est défini pour les deux électrodes.

Du fait que trois échelles géométriques très différentes sont impliquées, comme conséquence de la prise d'une référence de potentiel électrique commune pour les deux électrodes, l'EME est représentée par un **modèle multiéchelle** : une description **MICROscopique** des phénomènes de transport dans l'épaisseur des électrodes et de la membrane et un modèle **MICROscopique**, distribué dans l'espace, de la diffusion de réactif à travers de la couche de Nafion[®] recouvrant les particules de Pt/C (cf. Chapitre II), sont couplés à un modèle **NANOscopique** distribué dans l'espace de l'interface électrolyte/métal (cf. Chapitre III). Ce dernier décrit le comportement dynamique de la double couche électrochimique, à travers la prise en compte des transports protoniques et des gaz réactifs à travers la couche diffuse, et l'adsorption d'eau et d'intermédiaires couplés avec les réactions électrochimiques dans la couche compacte.

L'utilisation de la théorie des Bond Graphs permet de doter le modèle d'une structure modulaire. Les Bond Graphs en dimension infinie que nous allons montrer dans les Chapitres II et III constituent une application nouvelle de cette théorie pour décrire les couplages électrochimiques dans l'EME de PEFC.

CHAPITRE II

LES MODELES A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE

Les modèles MICROscopiques présentés dans ce chapitre constituent les échelles les plus grandes de notre modèle multiéchelle. Ils décrivent le transport :

- des électrons dans les réseaux de C des couches de diffusion et dans les réseaux de Pt/C des couches actives,
- des protons dans la phase polymère recouvrant les réseaux de Pt/C des couches actives et dans la membrane,
- de l'hydrogène (respectivement oxygène) dans la phase polymère recouvrant les réseaux de Pt/C à l'anode (respectivement à la cathode).

Pour représenter les variations de composition des espèces (concentrations d'oxygène, d'hydrogène, d'électrons et de protons), nous réalisons un maillage monodimensionnel selon les directions du transport des espèces. Pour une description symétrique, les coordonnées ont leurs origines comme nous le montrons sur la Figure II-1. Dans les électrodes, cette convention compte positivement les flux vers la membrane et négativement les flux vers les couches de diffusion.

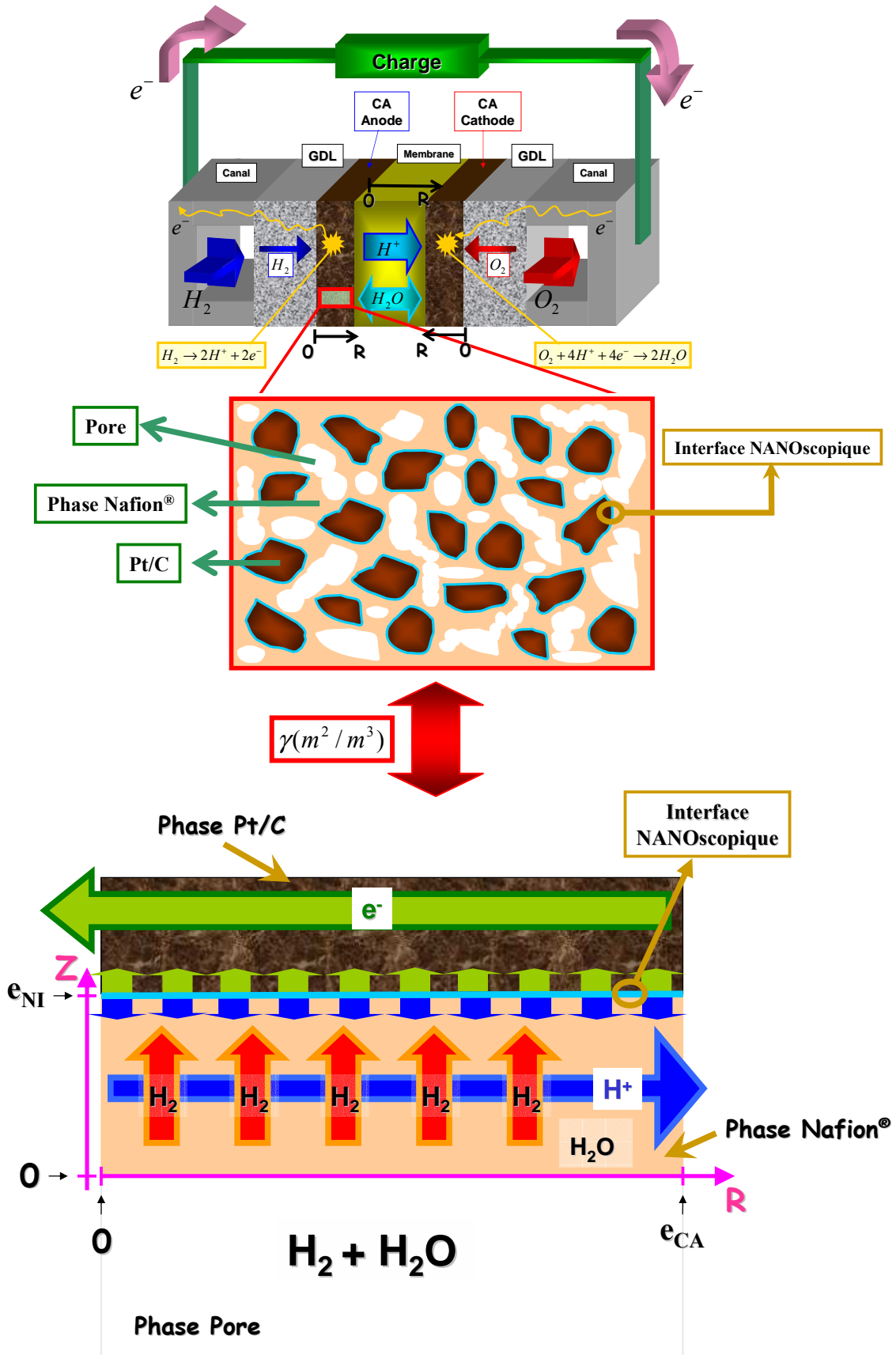


Figure II-1 : Coordonnées établies pour les modèles MICROscopiques (cas de l'anode) : R pour décrire les transports dans l'épaisseur de l'électrode, et Z pour décrire le transport de gaz dans l'épaisseur du Nafion® recouvrant la phase Pt/C.

Chapitre II : Les Modèles à l'Échelle MICROscopique

Afin de souligner le caractère multiéchelle de notre modèle, une vision simplifiée de l'architecture complexe des électrodes est montrée sur la Figure II-2 : les conditions de frontière des phénomènes de transport ayant lieu dans l'interface NANOscopique (région située près des sites catalytiques) (cf. Chapitre III) constituent les termes sources des lois de conservation des modèles décrivant le transport des réactifs et des produits de réaction à l'échelle MICROscopique.

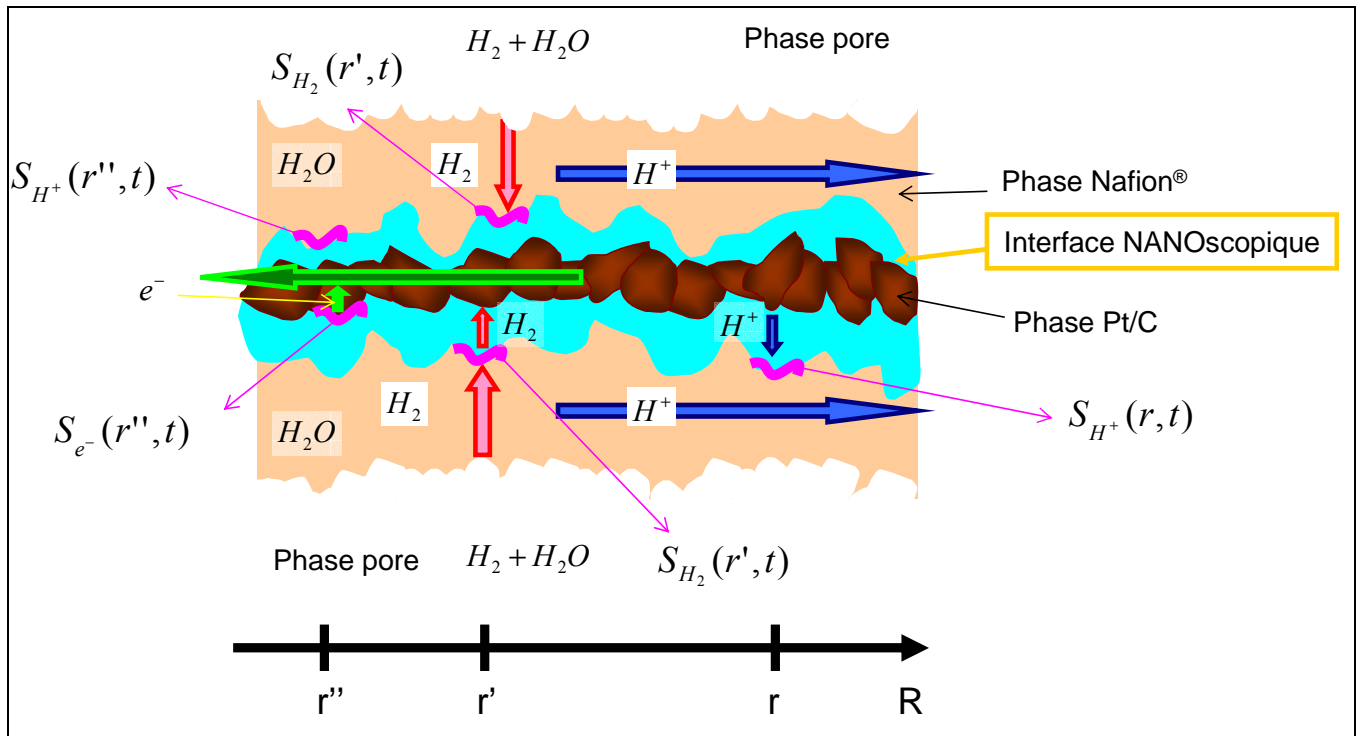


Figure II-2 : Image simplifiée de l'architecture de l'électrode anode. Les termes sources de protons et électrons, et le terme puits d'hydrogène aux échelles de transport MICROscopiques, sont constitués par les conditions de frontière du modèle à l'échelle NANOscopique (cf. Chapitre III).

Notre modèle multiéchelle établit une relation entre le courant $I(t)$ demandé au cœur de pile et la différence des potentiels entre l'anode et la cathode ou « potentiel » de cellule :

$$U_{cell}(t) = \psi_C(r=0, t) - \psi_A(r=0, t) \quad (II-1)$$

où $\psi_C(r=0, t)$ et $\psi_A(r=0, t)$ sont les potentiels électroniques dans le milieu Pt/C à la frontière électrode/couche de diffusion (car nous supposons une conductivité électronique infinie pour les couches de diffusion). La valeur distribuée dans l'épaisseur de l'électrode de ces potentiels, est calculée par les modèles NANOscopiques que nous présentons dans le Chapitre III.

Dans la suite, nous détaillons les différents sous-modèles MICROscopiques.

II-1. L'HYDROGENE ET L'OXYGENE DANS LES COUCHES DE DIFFUSION ET DANS LES PORES DES ELECTRODES

Les pressions totales anodique et cathodique sont supposées constantes dans l'épaisseur de la couche de diffusion et des pores des électrodes (Figure II-3). Cette hypothèse est justifiée par les travaux de modélisation des phénomènes de transport dans les couches de diffusion réalisées par [Schott (2003)]. Les pressions partielles des gaz réactifs dans la phase pore sont données par :

$$p_{H_2} = P_A - p_{sat} \quad (\text{en bars}) \quad (\text{II-2})$$

$$p_{O_2} = P_C - p_{sat} \quad (\text{en bars}) \quad (\text{II-3})$$

où P_A et P_C sont les pressions totales anodique et cathodique au niveau des couches de diffusion (contrôlées par le banc de tests, cf. Chapitre V) et p_{sat} est la pression de vapeur d'eau saturante qui est fonction de la température (exprimé en K par la suite). Plusieurs corrélations empiriques existent pour $p_{sat} = p_{sat}(T)$ [Haar et al. (1984)] [Gerbaux (1996)]. Dans ce travail nous adoptons la relation empirique connue sous le nom de « corrélation d'Antoine » :

$$p_{sat} = 10^{-5} \times \exp\left(23.1961 - \frac{3816.44}{T - 46.13}\right) \quad (\text{en bars}) \quad (\text{II-4})$$

II-2. L'HYDROGENE ET L'OXYGENE DANS LE MILIEU NAFION[®] DES ELECTRODES

Le bilan de matière (H_2 à l'anode et O_2 à la cathode, notés dans ce Paragraphe avec l'index i) dans l'épaisseur de Nafion[®] recouvrant la phase Pt/C des électrodes (Figure II-3), s'écrit

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla_z \cdot J_i \quad (\text{II-5})$$

où $C_i(r, z, t)$ est la concentration molaire (mole.m^{-3}), $J_i(r, z, t)$ la densité de flux molaire ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) (où nous explicitons leur dépendance avec la coordonnée r selon l'épaisseur de l'électrode) et ∇_z . l'opérateur divergence par rapport à la coordonnée z .

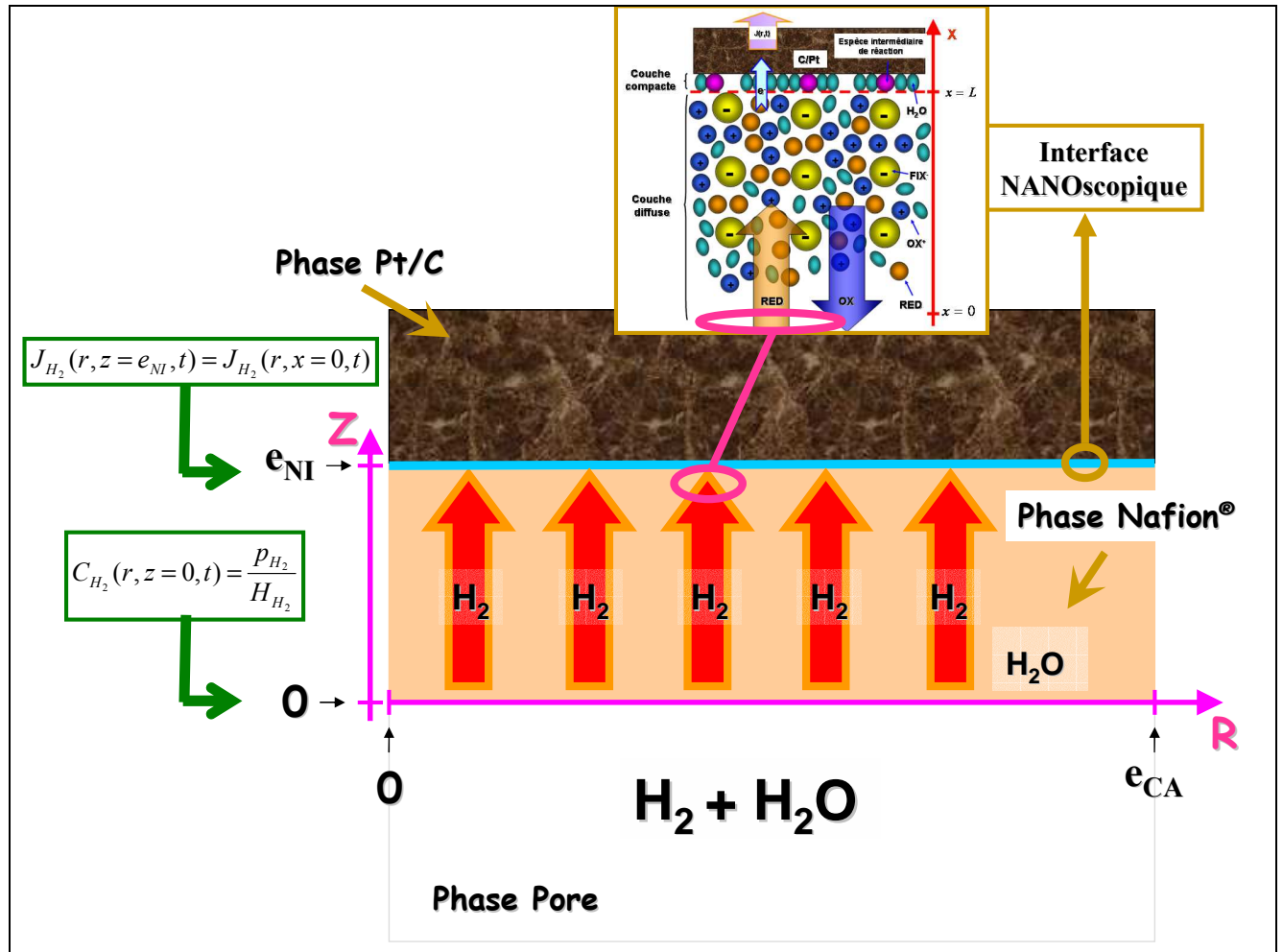


Figure II-3 : Le transport d'hydrogène à travers la couche de Nafion® imprégné (le transport d'oxygène dans la cathode est analogue).

Le transport est gouverné par la loi constitutive (flux proportionnel à l'effort thermodynamique [Prigogine et Kondepudi (1999)]) :

$$-\frac{C_i D_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = J_i \quad (\text{II-6})$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i , $\nabla_{T,P}\mu_i$ son gradient (selon la coordonnée z) à température T et pression P constantes et D_i le coefficient de diffusion de i dans le Nafion[®] imprégné (supposé dépendant seulement de la température).

Les valeurs des coefficients de diffusion des gaz hydrogène et oxygène dans le Nafion[®] sont mal connues, et les points de vue sont différents dans la littérature. Pour le cas de l'hydrogène, certaines références [Ogumi et al. (1985)] [Escribano (1995)] nous ont permis d'ajuster l'expression [Franco et al. (2003-2005)] :

$$D_{H_2} = 3.921 \times 10^{-14} \times \exp(0.02493 \times T) \quad (\text{II-7})$$

Pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase Nafion[®], nous avons pris celui dans l'eau proposée par [Bernardi et Verbrugge (1992)] :

$$D_{O_2} = 3.1 \times 10^{-7} \times \exp(-2768/T) \quad (\text{II-8})$$

Les propriétés thermodynamiques de ce modèle sont données par l'expression des potentiels chimiques des constituants i à une certaine température T et pression P , en termes de grandeurs mesurables. Selon Lewis [Besson (1984)] [Prigogine et Kondepudi (1999)] le potentiel chimique peut s'écrire :

$$\mu_i(p, T) = \mu_{i0}(T) + RT \ln a_i \quad (\text{II-9})$$

où a_i est l'activité. Pour les solutions idéales (pas d'interaction entre les particules) nous pouvons approximer l'activité par la concentration [Prigogine et Kondepudi (1999)] :

$$a_i \cong C_i \quad (\text{II-10})$$

En remplaçant (II-9) en (II-6), et en tenant en compte de (II-10), le modèle dynamique du processus de diffusion dans l'épaisseur de la couche de Nafion[®] imprégné est obtenu en insérant la relation de fermeture (II-6) dans l'équation de bilan (II-5). Ceci donne l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla_z \cdot J_i = -\nabla_z \cdot (-D_i \nabla_z C_i) = D_i \nabla_z^2 C_i \quad (\text{II-11})$$

Chapitre II : Les Modèles à l'Echelle MICROscopique

Nous faisons une **hypothèse d'équilibre** à l'interface Nafion[®]/pore ($z = 0$), entre le réactif sous forme gazeuse dans la phase pore et le réactif dissous dans la phase Nafion[®]. Nous exprimons cet équilibre sous la forme :

$$p_i = H_i C_i \quad (\text{II-12})$$

où H_i est la constante d'Henry de l'équilibre du réactif entre les phases pore et Nafion[®].

Comme nous l'avons dit dans le Chapitre I, nous assimilons les propriétés du Nafion[®] à celles de l'eau (cf. Paragraphe I-5). Les constantes d'Henry en (II-12) deviennent donc celles de l'équilibre entre le réactif sous forme gazeuse dans la phase pore et le réactif dissous dans l'eau.

La condition à la frontière à $z = 0$ pour l'hydrogène est alors :

$$C_{H_2}(z = 0, t) = \frac{P_{H_2}}{H_{H_2}} \quad (\text{indépendant de } r, \text{ car cf. Paragraphe II-1}) \quad (\text{II-13})$$

et pour l'oxygène :

$$C_{O_2}(z = 0, t) = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (\text{indépendant de } r, \text{ car cf. Paragraphe II-1}) \quad (\text{II-14})$$

avec

$$H_{H_2} = 1.09 \times 10^6 \times \exp(77/T) \quad (\text{II-15})$$

$$H_{O_2} = 5.08 \times 10^6 \times \exp(-498/T) \quad (\text{II-16})$$

Un premier couplage entre les échelles MICROscopique et NANOscopique a lieu à $z = e_{IN}$ (Figure II-3). Dans ce point, les flux d'hydrogène et d'oxygène sont donnés par les modèles NANOscopiques de couche diffuse que nous détaillons dans le Chapitre III. La continuité des flux dans cette frontière entre les deux échelles s'écrit :

$$J_i(r, z = e_{IN}, t) = J_i(r, x = 0, t) \quad (\text{II-17})$$

où $J_i(r, z = e_{IN}, t)$ est le flux relatif au modèle à l'échelle MICROscopique et $J_i(r, x = 0, t)$ est le flux calculé par le modèle à l'échelle NANOscopique (où nous explicitons aussi sa dépendance avec la coordonnée r , dans le sens de l'épaisseur de l'électrode).

Donnons maintenant la représentation Bond Graph du modèle dynamique du transport d'espèces réactives à travers le Nafion[®] imprégné, que nous détaillons pour cette première fois (cf. Annexe I).

Le Bond Graph en dimension infinie de la Figure II-4 représente ce modèle comme l'interconnexion de cinq éléments multi-port : **C**, **0**, **R**, **1** et **DTF**. Ces éléments représentent les phénomènes physiques fondamentaux (et correspondent aux relations présentées ci-dessus). Ils sont liés par des liens orientés appelés « bonds » qui sont associés à une paire de variables conjugués (flux thermodynamique, effort thermodynamique) et un produit dont l'unité est une puissance.

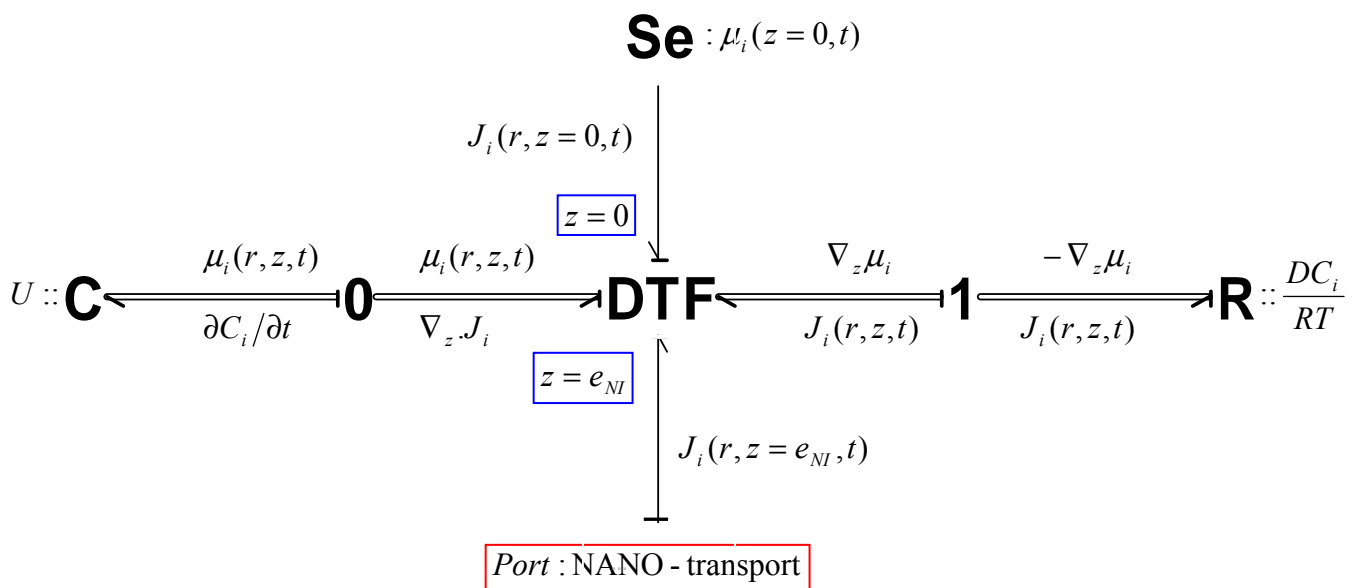


Figure II-4 : Bond Graph en dimension infinie du transport d'hydrogène (anode) ou oxygène (cathode) dans l'épaisseur de la couche de Nafion[®] recouvrant la phase Pt/C.

L'élément noté par le symbole **C** a, à son port, par paire de variables conjuguées, la variation de la concentration et le potentiel chimique de l'espèce réactive ($\partial C_i / \partial t, \mu_i$). Cet élément représente l'accumulation de matière (avec une énergie interne associée U).

Chapitre II : Les Modèles à l'Echelle MICROscopique

L'élément noté **0** représente l'équation de bilan (II-5) ainsi que l'hypothèse d'équilibre local de la thermodynamique irréversible [Van Rysselberghe (1963)] [Wisniewski et Reidel (1976)] [Keizer (1987)] [Prigogine et Kondepudi (1999)] (cf. Annexe I).

L'élément noté **R** représente le processus de diffusion d'espèce réactive dans le Nafion[®] à l'échelle MICROscopique. Il est défini par la relation dissipative d'énergie (II-6) liant les deux variables conjuguées flux et gradient du potentiel chimique de l'espèce réactive $(J_i, \nabla_{T,P}\mu_i)$. Le module associé à cet élément est ici DC_i/RT , mais d'autres expressions peuvent être utilisées.

L'élément dénoté par **1**, le dual de la jonction **0**, assure le respect de la convention de signe (on définit le flux comme l'opposé à la force thermodynamique).

L'élément central noté **DTF** représente l'interconnexion entre la partie accumulative (élément **C**) et la partie dissipative (élément **R**) du modèle. Il combine deux relations différentielles adjointes : la définition de la force thermodynamique comme le gradient du potentiel chimique $\nabla_{T,P}\mu_i$ et la loi de conservation par la divergence du flux $\nabla_z J_i$ (cf. Annexe I). En outre, le **DTF** définit les deux variables de frontière obtenues par le théorème de Stokes [Appel (2002)] appliqué au volume du système modélisé (cf. Annexe I) :

- à $z = 0$ (frontière Nafion[®]/pore), le potentiel chimique du réactif $\mu_i(z = 0, t)$ est imposé par l'élément **Se** (source d'effort thermodynamique). Ceci correspond aux relations d'Henry (II-13-14).
- à $z = e_{NI}$ (frontière MICROmodèle/NANOModèle du transport de réactif), le flux molaire du réactif $J_i(r, z = e_{NI}, t)$ est imposé (à travers un port) par le modèle de transport à l'échelle NANOScopique. Ceci correspond à la relation (II-17).

Les relations constitutives des éléments multiports de ce Bond Graph sont au départ (computationnellement) acausales : il y a seulement une relation entre les variables de puissance conjuguées, ce qui signifie qu'il est impossible de dire si une variable est la « cause » de l'autre. Pourtant, de façon analogue aux diagrammes-blocs, lorsque les relations

constitutives sont employées dans un algorithme pour calculer certaines sorties d'un modèle données les entrées, elles prennent la forme d'une « assignation ». L'effort (ou flux) pour lequel une certaine valeur est assignée, est une variable dépendante de l'assignation, tandis qu'un flux (ou effort) qui est utilisé pour calculer cette valeur, est une variable indépendante. La causalité computationnelle (ou plus simplement *causalité*) dans un Bond Graph, est représentée graphiquement par un trait, appelé *trait causal*, attaché perpendiculairement à l'extrémité du lien où l'effort est la variable indépendante.

La causalité permet d'une part d'assigner une structure de calcul au modèle, et d'autre part d'en faire l'analyse afin de détecter l'existence possible d'invariantes dynamiques et de contraintes (cf. Annexe I). Nous montrons dans le Bond Graph de la Figure II-4 la causalité que nous avons choisie pour nos simulations (cf. Chapitre IV).

Enfin, nous insistons sur le fait que cette représentation Bond Graph est modulaire. Les lois constitutives (associées aux éléments **C** et **R**) peuvent être changées, mais la structure du modèle de diffusion du réactif dans la phase Nafion[®] reste la même. Cette structure est aussi invariante face au changement d'échelle : à l'échelle NANOscopique (cf. Paragraphe III-1) nous retrouverons le même Bond Graph qu'à l'échelle MICROscopique présenté ici.

II-3. LE SOUS-MODELE DU MICRO-TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LES COUCHES DE DIFFUSION ET DANS LES ELECTRODES

Le transport électronique a lieu dans les réseaux de carbone des couches de diffusion et dans la phase Pt/C des électrodes. Ces milieux sont de très bons conducteurs électroniques (à 323 K leur conductivité moyenne se situe entre 0.1 et 1 S/cm environ [Suzuki et al. (2004)]). Dans cette thèse nous négligeons le transport électronique dans les couches de diffusion (elles sont supposées être équipotentielles électriques).

Le courant local $i(r, t)$ dans la phase Pt/C dans l'épaisseur de l'électrode obéit à l'équation de conservation (Figure II-5) :

$$\nabla_r \cdot \left(\frac{i}{S_{EME}} \right) = S_{e^-}(r, t) \quad (\text{II-18})$$

où nous négligeons l'accumulation électronique dans ce milieu (ce qui est raisonnable au vu de la rapidité du transport électronique⁴), où S_{EME} est la surface de l'électrode selon la direction R , et où $S_e(r,t)$ est la source locale électronique liée à $J(r,t)$, la densité de courant vue à l'échelle NANOsopique comme une condition de frontière (cf. Paragraphe III-2) imposée par l'échelle MICROscopique. Cette relation est donnée par

$$S_e(r,t) = J(r,t)\gamma \quad (\text{II-19})$$

où γ est la surface active spécifique (en $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) (cf. Paragraphe I-1). L'équation (II-19) constitue une **deuxième interconnexion** entre l'échelle MICROscopique et l'échelle NANOsopique.

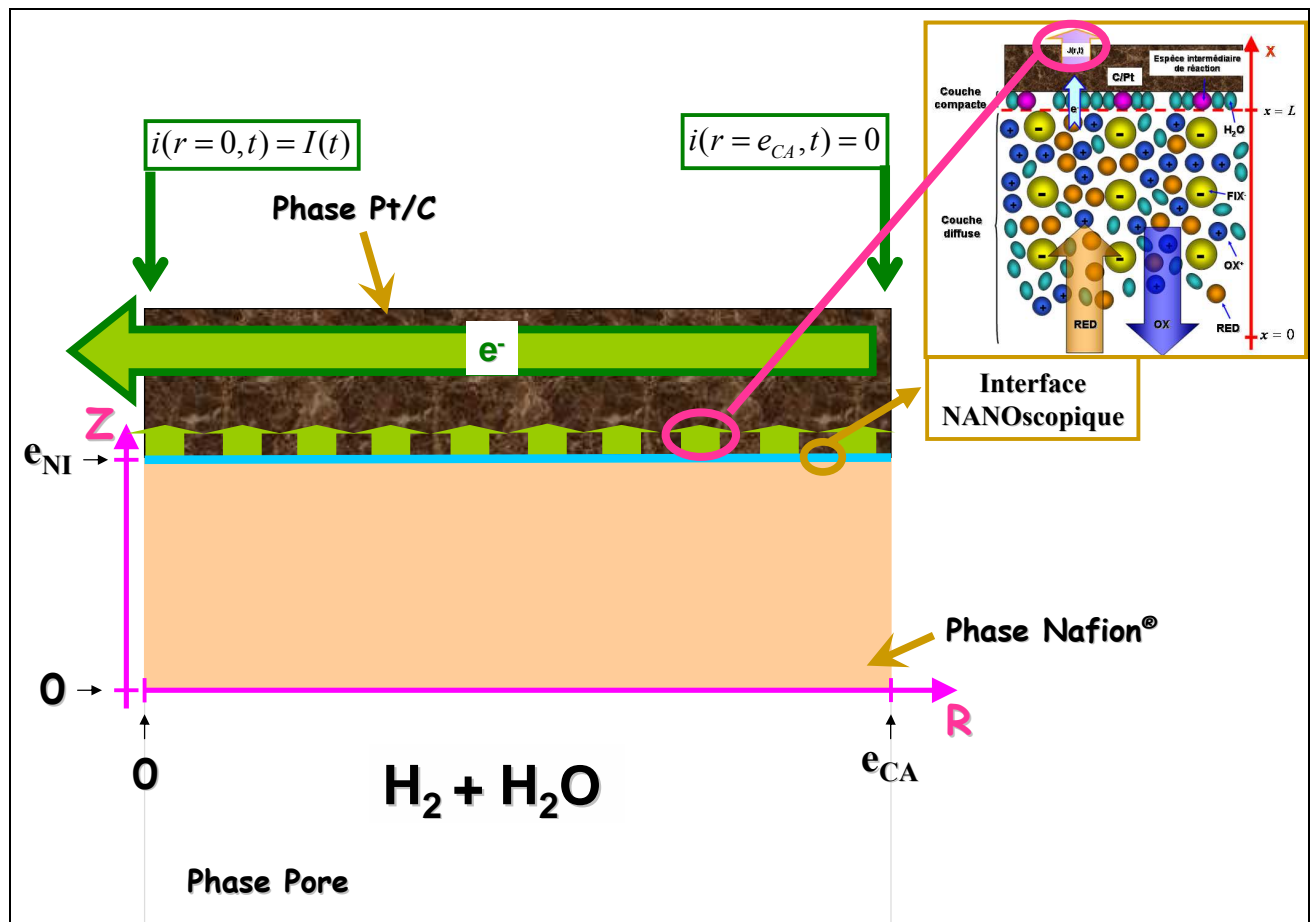


Figure II-5 : Le transport électronique dans l'épaisseur de l'électrode anode (le sens du courant est opposé dans la cathode).

⁴ Voir Annexe VI pour le cas où l'accumulation électronique n'est pas négligeable.

Chapitre II : Les Modèles à l'Echelle MICROscopique

La loi d'Ohm [Reitz et al. (1996)] nous permet d'écrire le courant $i(r, t)$ comme une fonction du champ électrique $E(r, t)$, selon :

$$i = S_{EME} g_{e^-} (E) E \quad (\text{II-20})$$

où g_{e^-} est la conductivité électronique du milieu Pt/C (en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) dépendant aussi, dans le cas général, du champ électrique. En supposant que le Pt/C est un milieu *linéaire isotrope* ou *ohmique*, g_{e^-} est constante et le courant devient proportionnel au gradient du potentiel électronique $\psi(r, t)$ (loi d'Ohm classique) :

$$i = S_{EME} g_{e^-} E = -S_{EME} g_{e^-} \nabla_r \psi \quad (\text{II-21})$$

Si on néglige la conductivité électronique de la membrane, nous avons à $r = e_{CA}$ la condition à la frontière :

$$i(r = e_{CA}, t) = 0 \quad (\text{II-22})$$

et à $r = 0$ nous avons :

$$\boxed{i(r = 0, t) = I(t)} \quad (\text{II-23})$$

où $I(t)$ est le **courant total demandé (cathode) ou introduit (anode) dans l'électrode**.

Représentons maintenant le modèle dynamique du transport électronique à travers l'épaisseur des électrodes par le Bond Graph en dimension infinie de la Figure II-6. Ce Bond Graph représente ce modèle comme l'interconnexion de quatre éléments multi-port représentant les phénomènes physiques fondamentaux décrits dans ce Paragraphe : **0**, **R**, **1** et **DTF** (du fait qu'ici nous avons négligé l'accumulation électronique, nous ne retrouvons pas d'accumulation d'énergie à travers un élément **C**).

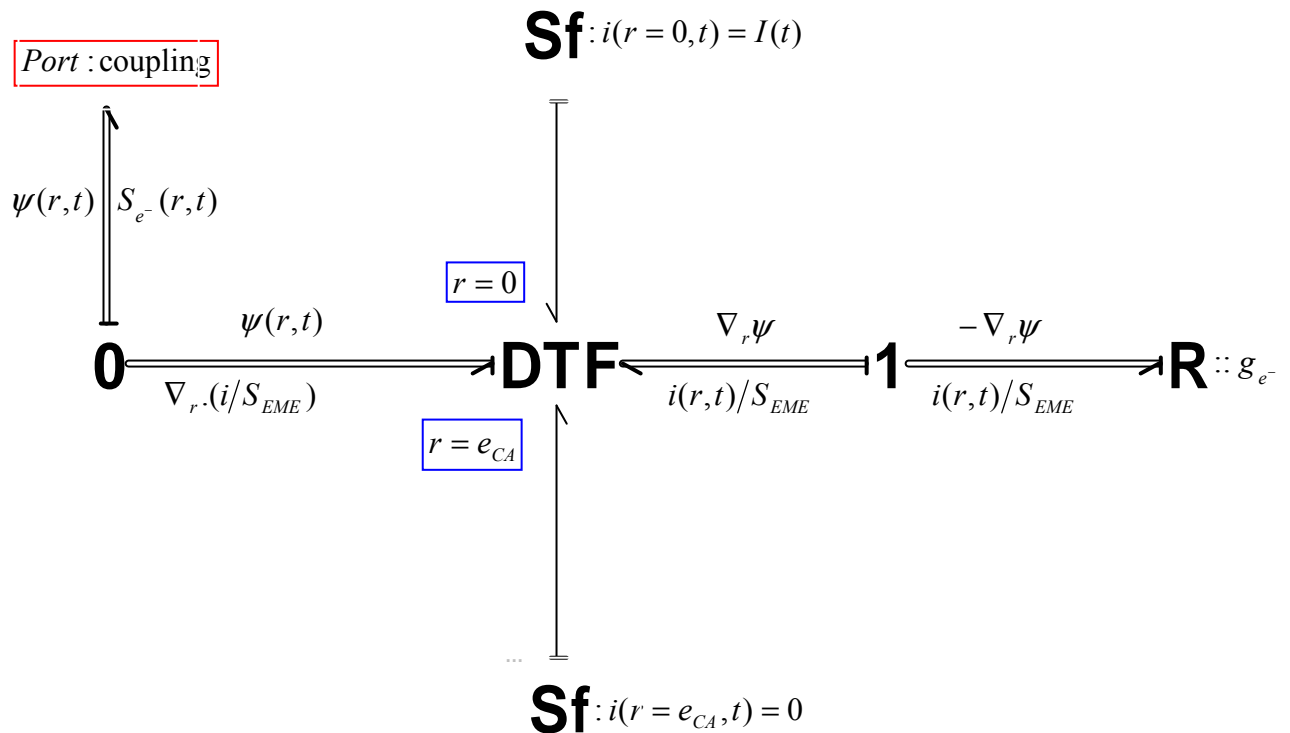


Figure II-6 : Bond Graph dimension infinie du transport électronique dans l'épaisseur de l'électrode (anode ou cathode).

De manière analogue au Bond Graph de la Figure II-4, l'élément noté **0** représente l'équation de bilan (II-18), liant la divergence de la densité de courant $\nabla_r \cdot (i/S_{EME})$ à la source $S_{e^-}(r, t)$. Il lie l'élément **DTF** par le port à un élément noté **coupling** (que nous présentons dans le Chapitre III et détaillons dans l'Annexe I) liant $S_{e^-}(r, t)$ avec la densité de courant $J(r, t)$, condition de frontière à l'échelle NANOsopique.

L'élément noté **R** représente le processus de transport électronique dans l'épaisseur de l'électrode. Il est défini par la relation dissipative (II-21) liant les deux variables conjuguées courant et gradient du potentiel électronique dans la phase Pt/C $(i, \nabla_r \psi)$. Le module associé à cet élément est ici g_{e^-} .

L'élément dénoté par **1**, le dual de la jonction **0**, assure le respect de la convention de signe (on définit le courant comme l'opposé à la force motrice).

L'élément central noté **DTF** représente l'interconnexion entre la partie connectée au modèle NANOscopique et la partie dissipative d'énergie du modèle (élément **R**). Il combine deux relations différentielles adjointes : la définition de la force thermodynamique comme le gradient du potentiel électronique $\nabla_r \psi$ et la loi de conservation par la divergence de la densité de courant $\nabla_r \cdot (i/S_{EME})$ (cf. Annexe I). En outre, le **DTF** définit les deux variables de frontière :

- à $r = 0$ (frontière électrode/couche de diffusion), le courant électronique $i(r = 0, t)$ est imposé par un premier élément **Sf** (source de flux thermodynamique). Ceci correspond à la relation (II-23).
- à $r = e_{CA}$ (frontière électrode/membrane), le courant électronique $i(r = e_{CA}, t)$ est imposé par un deuxième élément **Sf**. Ceci correspond à la relation (II-22).

Nous montrons dans ce Bond Graph la causalité que nous avons choisie afin de faire nos simulations (cf. Chapitre IV) : comme nous allons l'expliquer (cf. Chapitre III) le modèle à l'échelle NANOscopique calcule le potentiel électronique local $\psi(r, t)$ en ayant comme entrée $J(r, t)$, lui-même calculé par le modèle de transport électronique à l'échelle MICROscopique.

II-4. LES SOUS-MODELES DU MICRO-TRANSPORT PROTONIQUE DANS LA MEMBRANE ET DANS LE MILIEU NAFION[®] DES ELECTRODES

Ce sous-modèle microscopique décrit le transport des protons à travers l'épaisseur des électrodes et de la membrane (Figure II-7). Le formalisme mathématique de ce sous-modèle est analogue à celui du transport électronique. En effet, à cette échelle de description nous sommes loin de l'interface électrolysée Pt-C/électrolyte, et l'hypothèse d'électroneutralité, couramment admise dans les modèles traditionnels de PEFCs, est justifiée [Franco (2003-2005)]. Nous vérifions cette hypothèse dans le Chapitre IV, dans lequel nous calculons une longueur de Debye de l'ordre du nanomètre.

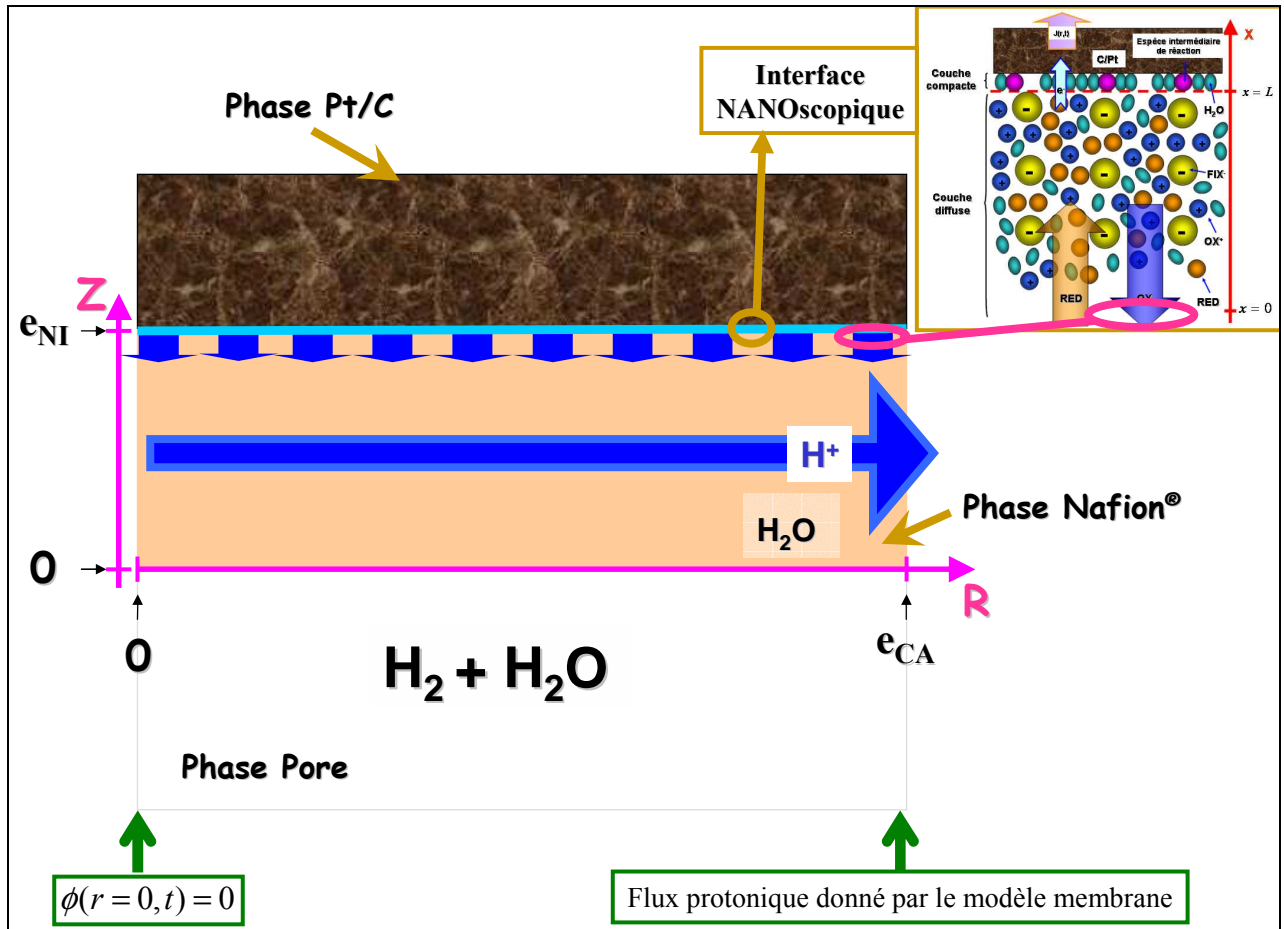


Figure II-7 : Le transport protonique dans l'épaisseur de l'électrode anode (le sens du courant est opposé dans la cathode).

En supposant que dans la membrane nous ne produisons et ne détruisons pas de protons, nous n'avons pas de terme source, et l'équation de conservation s'écrit :

$$\nabla_r \cdot \left(\frac{i_{H^+}}{S_{EME}} \right) = 0 \quad (\text{II-24})$$

Dans les électrodes nous produisons (consomons) des protons, et nous avons donc

$$\nabla_r \cdot \left(\frac{i_{H^+}}{S_{EME}} \right) = S_{H^+}(r, t) \quad (\text{II-25})$$

où la source locale protonique $S_{H^+}(r, t)$ est donnée par

$$S_{H^+}(r, t) = J(r, t)\gamma \quad (\text{II-26})$$

où $J(r, t)$ est la densité de courant protonique à l'interface entre les échelles MICROscopique et NANOscopique, maintenant calculée à l'échelle NANOscopique (cf. Chapitre III)⁵.

Dans les équations (II-24) et (II-25), la loi d'Ohm classique nous permet d'écrire le courant $i(r, t)$ proportionnel au gradient du potentiel protonique $\phi(r, t)$ selon :

$$i_{H^+}(r, t) = -S_{EME} g_{H^+} \nabla_r \phi(r, t) \quad (\text{II-27})$$

où la conductivité protonique dépend de $\lambda(r, t)$, le nombre de molécules d'eau par site sulfoné dans le Nafion[®] (variant environ entre 2 et 22) selon la relation [Meier et Eigenberger (2004)] :

$$g_{H^+} = (0.46\lambda - 0.25)e^{\left[-1190\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]} \quad (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (\text{II-28})$$

Concernant les conditions à la frontière, à $r = 0$ dans l'anode, nous imposons le potentiel ionique de référence (cf. Figure I-20) :

$$\phi(r = 0, t) = 0 \quad (\text{II-29})$$

et dans la cathode nous imposons un courant nul :

$$i_{H^+}(r = 0, t) = 0 \quad (\text{II-30})$$

A $r = e_{CA}$ le modèle de membrane calcule donc le courant protonique pour l'anode, et le potentiel ionique pour la cathode.

⁵ En effet, cette densité de courant est la même qu'en (II-19) ! (cf. équation (III-29) et Annexe VI).

Chapitre II : Les Modèles à l'Echelle MICROscopique

Le Bond Graph en dimension infinie représentant le modèle dynamique du transport protonique MICROscopique dans l'ensemble de l'EME est montré sur la Figure II-8. Ce Bond Graph est composé de la **connexion** de trois sous-modèles : le sous-modèle du transport protonique MICROscopique anodique (I), le sous-modèle du transport protonique MICROscopique cathodique (II), connectés par le sous-modèle de membrane (III).

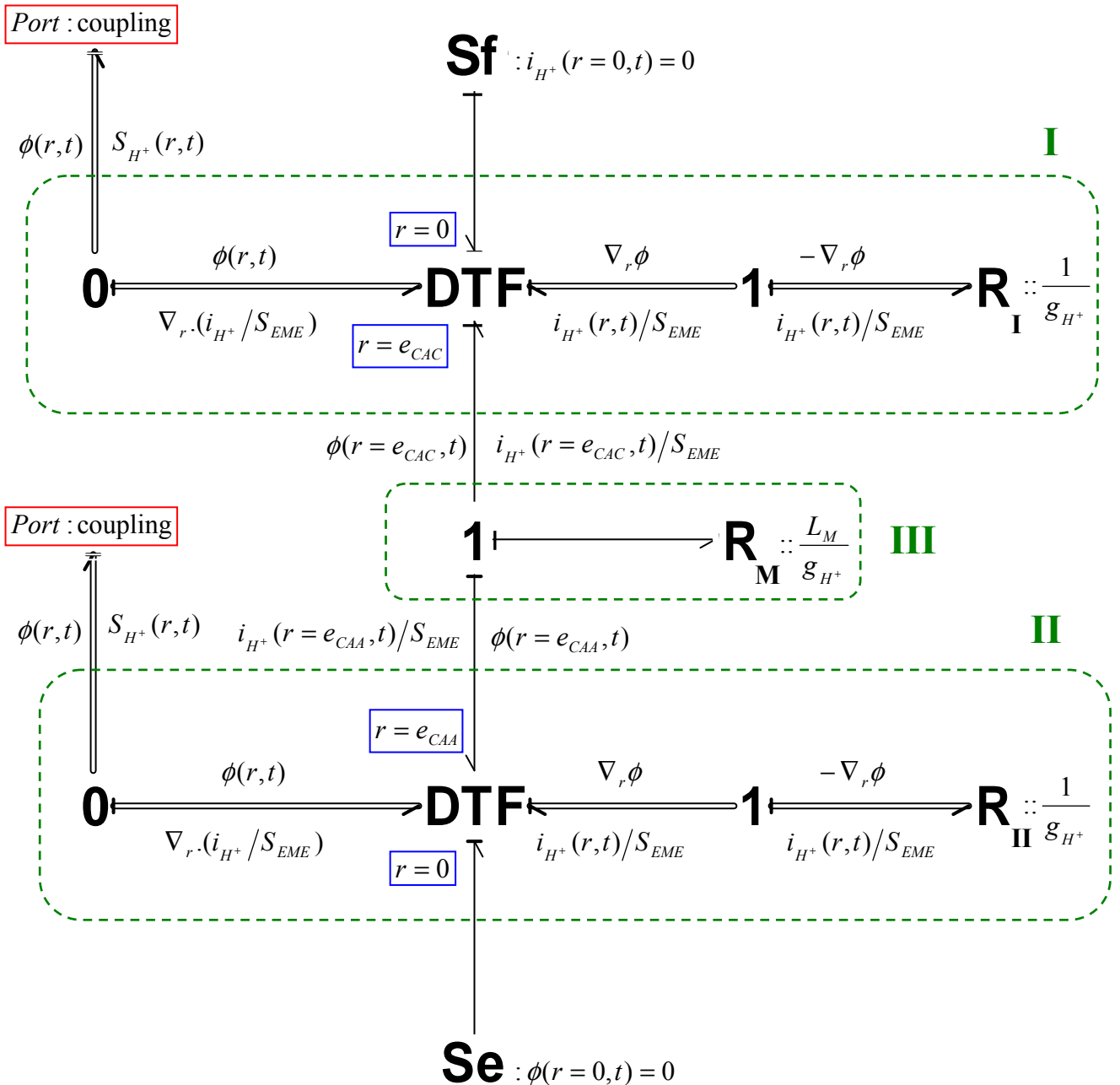


Figure II-8 : Bond Graph dimension infinie du transport protonique dans l'épaisseur de l'EME. Les résistances peuvent être modulées par le transport d'eau.

Les sous-modèles anodique (I) et cathodique (II) retrouvent en représentation Bond Graph, la même structure que le modèle de transport électronique (cf. Figure II-6) (ce qui illustre la modularité de ce formalisme). Ces deux sous-modèles sont aussi représentés comme l'interconnexion de quatre éléments multi-port : **0**, **R**, **1** et **DTF** (du fait qu'à cette échelle nous avons l'électroneutralité, nous ne retrouvons pas d'accumulation d'énergie à travers des éléments **C**).

Les éléments notés **0** représentent les équations de bilan (II-25) (dans l'anode et dans la cathode), liant la divergence de la densité de courant protonique $\nabla_r \cdot (i_{H^+} / S_{EME})$ à la source $S_{H^+}(r,t)$, liée à la densité de courant $J(r,t)$, condition de frontière à l'échelle NANOscopique (relation II-26) (cf. Chapitre III).

Les éléments notés **R_I** et **R_{II}**, représentent respectivement le transport protonique dans l'épaisseur de l'anode et de la cathode. Ils sont définis par les relations dissipatives (II-27) liant les deux variables conjuguées courant et gradient du potentiel ionique dans la phase Nafion[®] ($i_{H^+}, \nabla_r \phi$). Le module associé à ces éléments est ici $1/g_{H^+}$.

Toujours dans les parties (I) et (II), les éléments dénoté par **1**, assurent le respect de la convention de signe (le courant protonique est opposé à la force motrice).

Les éléments notés **DTF** représentent l'interconnexion entre les parties connectées aux modèles NANOscopiques et les parties dissipatives d'énergie (éléments **R_I** et **R_{II}**) du modèle. Dans chaque partie, ils combinent la définition de la force thermodynamique comme le gradient du potentiel ionique $\nabla_r \phi$ et la loi de conservation par la divergence de la densité du courant protonique $\nabla_r \cdot (i_{H^+} / S_{EME})$. En outre, les éléments **DTF** définissent les deux variables de frontière :

- à $r = 0$, en (II), le potentiel ionique $\phi(r = 0, t)$ est imposé par un élément **Se** (ceci correspond à la relation (II-29)). A $r = 0$, en (I), le courant ionique $i_{H^+}(r = 0, t)$ est imposé par un élément **Sf** (équation II-30) ;

- à $r = e_{CA}$ (frontière électrode/membrane), le courant protonique $i_{H^+}(r = e_{CA}, t)$ est imposé par le sous-modèle de membrane (III) sur (II), et le potentiel $\phi(r = e_{CA}, t)$ est imposé sur (I).

L'élément \mathbf{R}_M en (III) représente le transport protonique à travers la membrane. Il combine aussi la définition du gradient du potentiel ionique $\nabla_r \phi$ et la divergence de la densité de courant protonique $\nabla_r \cdot (i_{H^+} / S_{EME})$. A titre d'exemple sur la Figure II-8, ce sous-modèle est discrétisée sur une seule maille : son module est donc égal à L_M / g_{H^+} . L'élément noté **1** représente l'égalité des courants protoniques anodique et cathodique (continuité du courant, relation (II-24)) :

$$i_{H^+}(r = e_{CAA}, t) / S_{EME} = i_{H^+}(r = e_{CAC}, t) / S_{EME} \quad (\text{II-31})$$

Sur le Bond Graph de la Figure II-8, nous montrons la causalité que nous avons choisie afin de faire nos simulations du Chapitre IV. Comme nous allons l'expliquer (cf. Chapitre III) les modèles aux échelles NANOscopiques (anodique et cathodique) calculent les termes sources $S_{H^+}(r, t)$ en ayant comme entrée $\phi(r, t)$, calculé par le modèle de transport protonique à l'échelle MICROscopique.

Commentaire : Dans le cas du transport protonique, la structure de la représentation Bond Graph, n'est pas invariante face au changement d'échelle, car à l'échelle NANOscopique (cf. Figure III-3) le couplage entre les phénomènes électrique et de diffusion apparaît, étant donné que l'électroneutralité ne peut plus être supposée.

II-6. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons présenté les modèles MICROscopiques décrivant le transport des réactifs et des produits de réaction dans l'épaisseur de l'EME et du Nafion[®] recouvrant les réseaux de Pt/C des électrodes : le transport protonique dans l'épaisseur des électrodes et de la membrane, le transport électronique dans l'épaisseur des électrodes et le transport des réactifs dans l'épaisseur de Nafion[®] recouvrant la phase Pt/C.

Chapitre II : Les Modèles à l'Echelle MICROscopique

Les phénomènes pris en compte à cette échelle étant classiques, la principale différence avec les approches de modélisation trouvées dans la littérature est que les équations microscopiques de conservation auxquelles ces phénomènes obéissent, ont des termes « source » calculés par les modèles NANOScopiques que nous présentons dans le Chapitre III. Le couplage entre ces deux échelles donne naissance au modèle multiéchelle. Ce couplage a lieu à travers les sources et les conditions de frontière.

Nous avons transcrit l'écriture des phénomènes en équations mathématiques ainsi qu'en représentation Bond Graph, et nous avons montré la liaison entre ces deux approches. Les modèles que nous avons développés, sont hiérarchisés, modulaires et réutilisables.

CHAPITRE III

LES MODELES A L'ECHELLE NANOSCOPIQUE

Les modèles NANOScopiques anodique et cathodique que nous présentons dans ce chapitre constituent le noyau de notre modèle multiéchelle. Le besoin de décrire les phénomènes interfaciaux Nafion[®]-Pt/C est la conséquence de l'établissement d'un potentiel électrique de référence commun aux deux électrodes et du fait que l'adsorption d'intermédiaires et la double couche ne peuvent pas être découplées. En effet, les réactions ont lieu à l'intérieur de la double couche et cela amène à une description dynamique de la structure de cette interface. Les modèles NANOScopiques décrivent les réactions électrochimiques dans une structure dynamique de double couche dépendante du courant électronique. Sans aller jusqu'aux descriptions de type Dynamique Moléculaire ou Monte Carlo, nous proposons ici une approche macroscopique pour la description du couplage de ces phénomènes, sur la base de la thermodynamique irréversible et de l'électrodynamique. Mathématiquement, les modèles NANOScopiques permettent de calculer les conditions de frontière et les termes sources des modèles MICROScopiques présentés dans le chapitre précédent.

Nous identifions deux parties fondamentales dans ces modèles (Figure III-1):

- Le sous-modèle de couche diffuse : il prend en compte les transports des réactifs (H_2 à l'anode et O_2 à la cathode) et des protons (H^+) dans le milieu électrolyte composé par des sites fixes chargés électriquement (FLX^-) (représentant les sites sulfonés du Nafion[®]) et par de l'eau (nous supposons que le Nafion[®] est bien hydraté pour assurer ainsi un bon transport des protons produits ou consommés).
- Le sous-modèle de couche compacte : il décrit le couplage entre l'adsorption de molécules d'eau sur la surface catalytique et l'adsorption des espèces intermédiaires des réactions électrochimiques. Pour cela, nous calculons l'évolution temporelle de la densité dipolaire (eau) et de la chute de potentiel électrique résultante entre le métal et

l'électrolyte, comme fonction de la perturbation en courant électronique. Le transfert électronique a lieu entre les intermédiaires adsorbés et le métal.

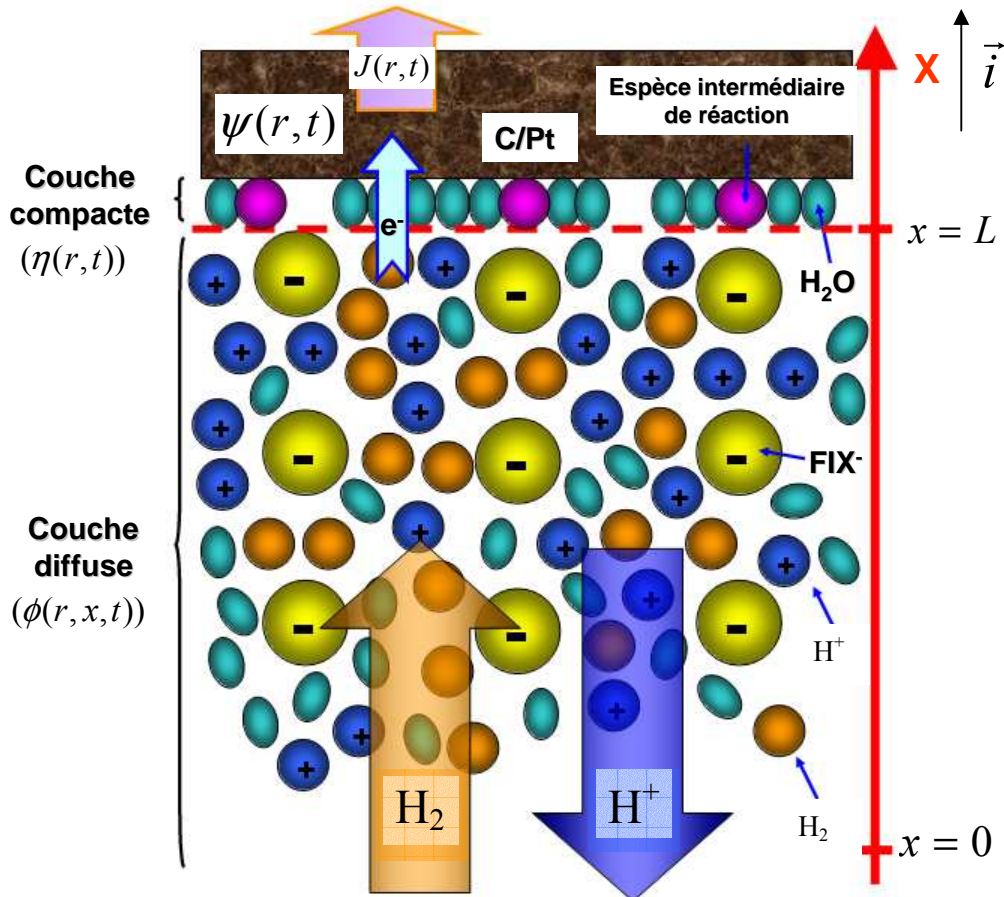


Figure III-1 : Schéma de l'interface NANOsopique modélisée (cas anodique) : l'espèce hydrogène arrive à la couche compacte où la réaction électrochimique a lieu. L'espèce proton, produite à $x=L$, est évacuée à travers $x=0$.

III-1. LE SOUS-MODELE DE COUCHE DIFFUSE

Le modèle de la couche diffuse décrit le transport par diffusion et migration des espèces intervenant dans les réactions électrochimiques, couplé avec le champ électrique généré par la distribution de charge protonique résultante. Le transport de matière est considéré comme monodimensionnel dans l'électrolyte selon la normale à la surface de l'électrode (cf. Figure III-1) :

$$\vec{J}_{H^+}(r, x, t) = -J_{H^+}(r, x, t)\vec{i} \quad \text{et} \quad \vec{J}_{H_2}(r, x, t) = +J_{H_2}(r, x, t)\vec{i} \quad \text{dans l'anode} \quad \text{(III-1)}$$

$$\vec{J}_{H^+}(r, x, t) = +J_{H^+}(r, x, t)\vec{i} \quad \text{et} \quad \vec{J}_{O_2}(r, x, t) = +J_{O_2}(r, x, t)\vec{i} \quad \text{dans la cathode} \quad \text{(III-2)}$$

où $J(r, x, t)$ sont les flux molaires ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Toutes les espèces sont supposées ponctuelles, et donc l'interaction électrique entre particules est négligée (hypothèse de faibles concentrations). Ce premier point est justifié car nous plaçons dans des régimes de fonctionnement où l'électrolyte Nafion[®] est bien hydratée. Cette hypothèse est courante dans les modèles traditionnels de PEFC (voir par exemple [Friede (2003)]). Du fait de la nature modulaire du modèle, d'autres lois constitutives plus sophistiquées, tenant compte de l'interaction, peuvent cependant être employées (par exemple le modèle de Debye-Huckel) [Abbas et al. (2004)] [Girault (2001)].

Les phénomènes de convection par de l'eau et de solvation des protons et des sites sulfonés, ne sont pas pris en compte. Ce deuxième point constitue une approximation importante, car on peut s'attendre à ce que la solvation joue un rôle dans le transfert ionique. Nous supposons que ces effets sont inclus dans le coefficient de diffusion « effectif ».

Comme les particules sont supposées ponctuelles et du fait de la description monodimensionnelle selon la direction perpendiculaire au milieu Pt/C, nous avons un nombre infini de particules dans la direction perpendiculaire. La condition d'applicabilité de la thermodynamique irréversible, menant à une approche de type *continu* comme celle que nous adoptons, est donc satisfaite.

III-1-a) La modélisation du milieu électrolyte Nafion[®]

L'électrolyte Nafion[®] est traité comme une matrice solide, comportant des sites chargés négativement FIX^- transporteurs de H^+ , représentant les sites sulfonés. Nous supposons que ces sites sont complètement hors de la couche compacte (cf. Paragraphe III-2) et n'affectent donc pas sa structure.

Nous supposons que la concentration en sites négatifs C_{FIX^-} (mole.m^{-3}) est constante.

Commentaire : cette concentration pourrait s'écrire en fonction de la coordonnée x ou être couplée avec un modèle mécanique décrivant le gonflement du Nafion[®] en fonction de la teneur en eau.

III-1-b) Le transport de l'hydrogène et de l'oxygène

Le transport des réactifs, obéit à la loi de conservation

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla_x \cdot J_i \quad (i = H_2, O_2) \quad (\text{III-3})$$

où $C_i(r, x, t)$ est la concentration molaire (mole.m^{-3}) et ∇_x . l'opérateur divergence par rapport à la coordonnée x . Le transport est gouverné par la loi constitutive

$$-\frac{C_i D_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = J_i \quad (\text{III-4})$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i , $\nabla_{T,P} \mu_i$ son gradient (selon la coordonnée x) à température T et pression P constantes et D_i le coefficient de diffusion de i dans le Nafion[®] imprégné (donné par l'équation (II-7) et (II-8)).

Dans (III-4) nous ne supposons aucun couplage avec le potentiel électrique, les espèces H_2 et O_2 n'étant pas chargées.

Compte tenu de la relation entre μ_i et C_i (cf. équation (II-9)), nous obtenons pour le flux,

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla_x C_i \quad (\text{III-5})$$

Ainsi la loi de conservation devient

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla_x \cdot \vec{J}_i \Rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla_x^2 C_i \quad (\text{III-6})$$

A $x = 0$, la concentration $C_i(r, x = 0, t)$ est imposée par le modèle MICROScopique du transport de réactif dans la couche de Nafion[®] imprégné. A $x = L$ (frontière couche diffuse/couche compacte), le flux molaire $J_i(r, x = L, t)$ est imposé par le modèle de réaction au niveau de la couche compacte (cf. Paragraphe III-2).

La représentation Bond Graph en dimension infinie du modèle dynamique du transport d'espèces réactives à travers la couche diffuse, est donnée sur la Figure III-2, où la causalité choisie pour les simulations du Chapitre IV est montrée. Nous retrouvons **la même structure** que celle du modèle MICROscopique de transport de réactif à travers le Nafion[®] imprégné. Ceci illustre la propriété d'**invariance des Bond Graphs face aux changements d'échelle**.

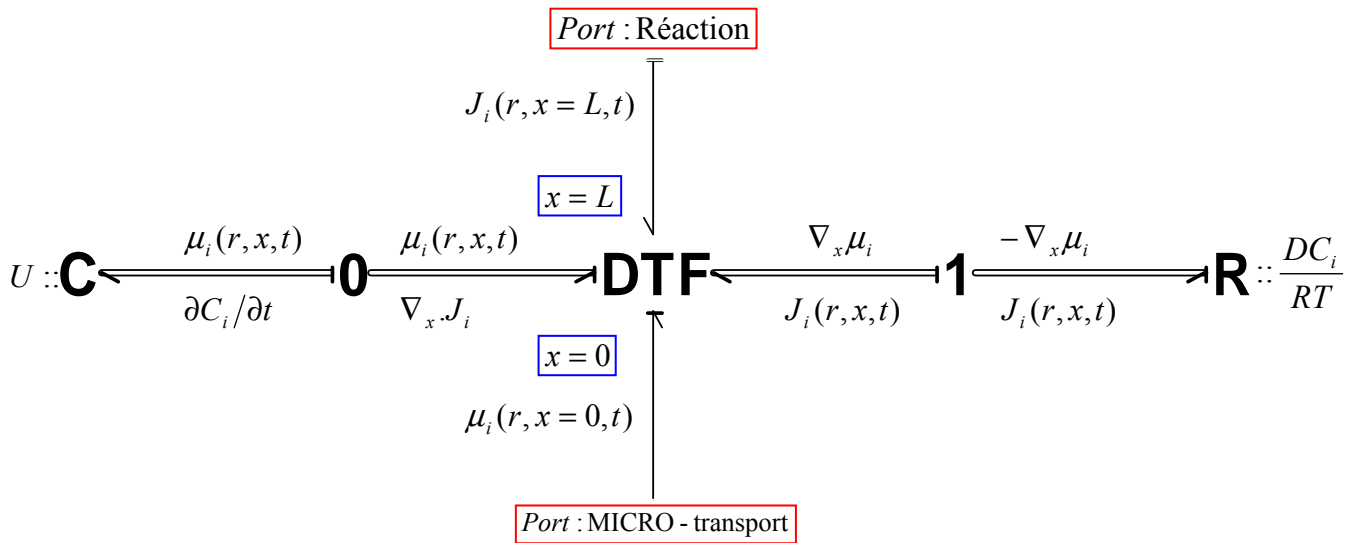


Figure III-2 : Bond Graph à paramètres répartis du transport d'hydrogène (anode) ou oxygène (cathode) dans la couche diffuse.

Le modèle est représenté comme l'interconnexion de cinq éléments multi-port (**C**, **0**, **R**, **1** et **DTF**) correspondants aux phénomènes physiques fondamentaux discutés dans ce sous-Paragraphe.

L'élément noté par le symbole **C** a, à son port, par paire de variables conjuguées, la variation de la concentration et le potentiel chimique de l'espèce réactive ($\partial C_i/\partial t, \mu_i$). Cet élément représente l'accumulation de matière (avec une énergie interne associée U).

L'élément noté **0** représente l'équation de bilan (III-3) ainsi que l'hypothèse d'équilibre local de la thermodynamique irréversible.

L'élément noté **R** représente le processus de diffusion d'espèce réactive dans le Nafion[®] à l'échelle NANOScopique (couche diffuse). Il est défini par la relation dissipative d'énergie (III-4) liant les deux variables conjuguées, flux et gradient du potentiel chimique de l'espèce réactive $(J_i, \nabla_{T,P}\mu_i)$. Le module associé à cet élément est ici DC_i/RT .

L'élément dénoté par **1**, le dual de la jonction **0**, assure le respect de la convention de signe (définition du flux comme l'opposé de la force thermodynamique).

L'élément **DTF** représente l'interconnexion entre la partie accumulative (élément **C**) et la partie dissipative (élément **R**) du modèle. Il combine les deux relations différentielles adjointes : la définition de la force thermodynamique comme le gradient du potentiel chimique $\nabla_{T,P}\mu_i$ et la loi de conservation par la divergence du flux $\nabla_x J_i$ (cf. Annexe I). Le **DTF** définit aussi les variables de frontière :

- à $x = 0$, le potentiel chimique du réactif $\mu_i(r, x = 0, t)$ est imposé par le modèle MICROScopique du transport de réactif dans la couche de Nafion[®] imprégné. Rappelons que le modèle NANOScopique rend au MICROScopique un flux (**équation (II-17)**).
- à $x = L$ (frontière couche diffuse/couche compacte), le flux molaire du réactif $J_i(r, x = L, t)$ est imposé par le modèle de réaction au niveau de la couche compacte (cf. Paragraphe III-2).

III-1-c) Le transport protonique

L'hypothèse que le Nafion[®] est bien hydraté (λ de l'ordre de 20), justifie la similitude de ses propriétés de transport protonique avec celles de l'eau [Paddison et al. (2001)] [Meier et Eigenberger (2004)] [Paddison (2005)] [Spohr (2005)]. Les interactions électrodynamiques H^+ / FIX^- et H^+ / H_2O sont prises en compte globalement dans la valeur du coefficient de diffusion protonique dans le milieu.

En contraste avec le transport protonique au niveau de la MICROéchelle, où l'électroneutralité est une hypothèse raisonnable, au niveau de la NANOéchelle ce n'est pas le cas, car nous sommes près de l'interface électriée. L'équation de conservation des protons s'écrit donc en explicitant la concentration protonique (car elle n'est plus constante) :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = -\nabla_x \cdot J_{H^+} \quad (\text{III-7})$$

où $C_{H^+}(r, x, t)$ est la concentration (mole/m³) et $J_{H^+}(r, x, t)$ le flux molaire protonique (mole.m⁻².s⁻¹).

Le *potentiel électrochimique* $\tilde{\mu}_{H^+}$ proposé par Guggenheim en 1929 [Prigogine et Kondepudi (1999)], s'écrit pour le proton :

$$\tilde{\mu}_{H^+} = \mu_{H^+} + F\phi \quad (\text{III-8})$$

soit la somme du potentiel chimique $\mu_{H^+}(r, x, t)$ et un terme électrique proportionnel au potentiel électrique ionique $\phi(r, x, t)$ (où on néglige les forces magnétiques). Le premier terme qui est entropique, favorise la dispersion d'ions dans le volume, et le deuxième qui est énergétique, favorise la condensation des ions aux endroits où le potentiel est le plus fort : les flux de diffusion et de migration dans la couche diffuse sont ainsi opposés.

Le flux protonique dans la couche diffuse s'écrit :

$$-\frac{D_{H^+} C_{H^+}}{RT} \nabla_x \tilde{\mu}_{H^+} = J_{H^+} \quad (\text{III-9})$$

où D_{H^+} est le coefficient de diffusion protonique, donné par [Maggio et al. (2001)] :

$$D_{H^+} = 2.97 \times 10^{-14} \times T \times 10^{\left[\frac{1.33 \times (293-T) - 0.001 \times (293-T)^2}{T-168} \right] + 3} \quad (\text{m}^2/\text{sec}) \quad (\text{III-10})$$

En considérant l'équation (II-9) liant le potentiel chimique à la concentration, et si on néglige l'interaction inter-protonique électrodynamique, ce flux s'écrit :

$$\vec{J}_{H^+} = -D_{H^+} \nabla_x C_{H^+} - f D_{H^+} C_{H^+} \nabla_x \phi \quad (\text{III-11})$$

où $f = F/(RT)$. Le premier terme de (III-11) représente le flux lié à l'effort « de diffusion » et le deuxième terme, le flux lié à l'effort électrique.

En remplaçant cette expression dans la loi de conservation (III-7), nous obtenons l'équation aux dérivées partielles (connue comme *équation de Nernst-Planck*) :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = -\nabla_x \cdot \vec{J}_{H^+} = D_{H^+} \nabla_x^2 C_{H^+} + f D_{H^+} \nabla_x C_{H^+} \nabla_x \phi + f D_{H^+} C_{H^+} \nabla_x^2 \phi \quad (\text{III-12})$$

Contrairement aux équations de transport protonique à l'échelle MICROscopique, cette équation présente une **non-linéarité liée au couplage entre la diffusion et la migration électrique**.

De manière analogue à (III-7), la partie proprement électrique, nécessaire pour résoudre (III-12), peut être dérivée en écrivant la dynamique du champ électrique comme un **système d'équations de conservation** [van der Schaft et Maschke (2004)] (qui suggère ainsi une représentation Bond Graph). Ces équations sont les relations d'Ampère et de Faraday (cf. Annexe VI) [Jackson (1962)] [Panofsky et Philipps (1962)] [Batyguin et Toptygin (1978)] :

$$\nabla \times \vec{H} - F \vec{J}_{H^+} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{III-13})$$

$$-\nabla \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{III-14})$$

où \vec{E} et \vec{D} sont le champ électrique et le vecteur déplacement électrique, \vec{B} et \vec{H} le champ magnétique et le vecteur intensité magnétique. Les équations de fermeture correspondantes sont linéaires, par hypothèse d'homogénéité et d'isotropie du milieu Nafion[®] :

$$\vec{H} = \nu_{CD}^{-1} \vec{B} \quad (\text{III-15})$$

$$\vec{E} = \epsilon_{CD}^{-1} \vec{D} \quad (\text{III-16})$$

où ϵ_{CD} et ν_{CD} sont la permittivité électrique et la perméabilité magnétique dans la couche diffuse, que nous supposons indépendantes des champs et de la température⁶. En prenant la divergence des équations (III-13) et (III-14) nous obtenons :

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{inexistence de monopôles magnétiques}) \quad (\text{III-17})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = F(C_{H^+} - C_{FIX}) \quad (\text{relation de Gauss}) \quad (\text{III-18})$$

De l'équation (III-17) nous pouvons déduire (cf. Annexe VI) :

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (\text{III-19})$$

où \vec{A} est le vecteur potentiel magnétique. En combinant (III-14) et (III-19) nous avons :

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (\text{III-20})$$

où ϕ est le potentiel électrique scalaire. En prenant la divergence de (III-20) et en considérant (III-18) nous obtenons :

$$\frac{F}{\epsilon_{CD}}(C_{H^+} - C_{FIX}) = \epsilon_{CD} \nu_{CD} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - \nabla_x^2 \phi \quad (\text{III-21})$$

Une équation analogue peut être obtenue pour le potentiel vecteur à partir de (III-13) (cf. Annexe VI) :

$$\nabla_x^2 \vec{A} - \nu_{CD} \epsilon_{CD} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\nu_{CD} \vec{J}_{H^+} \quad (\text{III-22})$$

Les équations (III-21) et (III-22) sont du type de D'Alembert, et **représentent les équations de Maxwell écrites en fonction des potentiels**. Nous pouvons démontrer que les effets magnétiques sont négligeables dans le domaine de fréquences exploré ici (cf. Annexe VI) (la

⁶ La permittivité électrique dans notre modèle de couche diffuse est aussi supposée indépendante de la distance à la surface catalytique. En tout rigueur elle peut dépendre de cette distance (une expression est proposée par [Bockris et Khan (1993)]).

quantité $\varepsilon_{CD} \nu_{CD}$ en (III-21) est de l'ordre de 10^{-17} , ce qui permet de négliger l'équation (III-22) et la partie temporelle de l'équation (III-21)⁷, en obtenant ainsi l'équation de type Poisson :

$$\frac{F}{\varepsilon_{CD}} (C_{H^+} - C_{FIX^-}) = -\nabla_x^2 \phi \quad (III-23)$$

qui décrit le couplage entre le potentiel électrique ϕ et la concentration protonique C_{H^+} . Le maintien de la partie temporelle permet cependant de faciliter la résolution numérique de notre modèle.

Les équations (III-12) et (III-21) permettent de résoudre le transport protonique dans la couche diffuse. Concernant leurs conditions de frontière, à $x=0$ les concentrations protoniques sont **fixées par l'électroneutralité dans la MICROéchelle** (cf. Chapitre II) :

$$C_{H^+}(r, x=0, t) = C_{FIX^-} \quad (III-24)$$

Les potentiels ioniques $\phi(r, x=0, t)$ sont **imposés par les modèles à l'échelle MICROscopique**, comme nous l'avons expliqué dans le Bond Graph sur la Figure II-8 (cf. Chapitre II).

A $x=L$, le modèle interfacial de couche compacte impose $J_{H^+}(r, x=L, t)$ (cf. sous-Paragraphe III-2-b) ainsi que $\partial\phi(r, x=L, t)/\partial x$ (cf. Paragraphe III-2).

Représentation Bond Graph

La représentation Bond Graph en dimension infinie du modèle dynamique protonique dans la couche diffuse est donnée sur la Figure III-3, où nous montrons aussi la causalité choisie pour les simulations (cf. Chapitre IV). Ce Bond Graph est composé de la **connexion** de deux sous-

⁷ Ceci justifie le nom courant de « potentiel électrostatique », même si on décrit son évolution dans le temps, car nous décrivons cette évolution dans des temps très longs comparés à l'inverse du carré de la vitesse de la lumière [Jackson (1962)].

parties : la sous-partie décrivant le transport protonique (I) et la sous-partie décrivant la dynamique du potentiel ϕ et son couplage avec l'accumulation des protons (III).

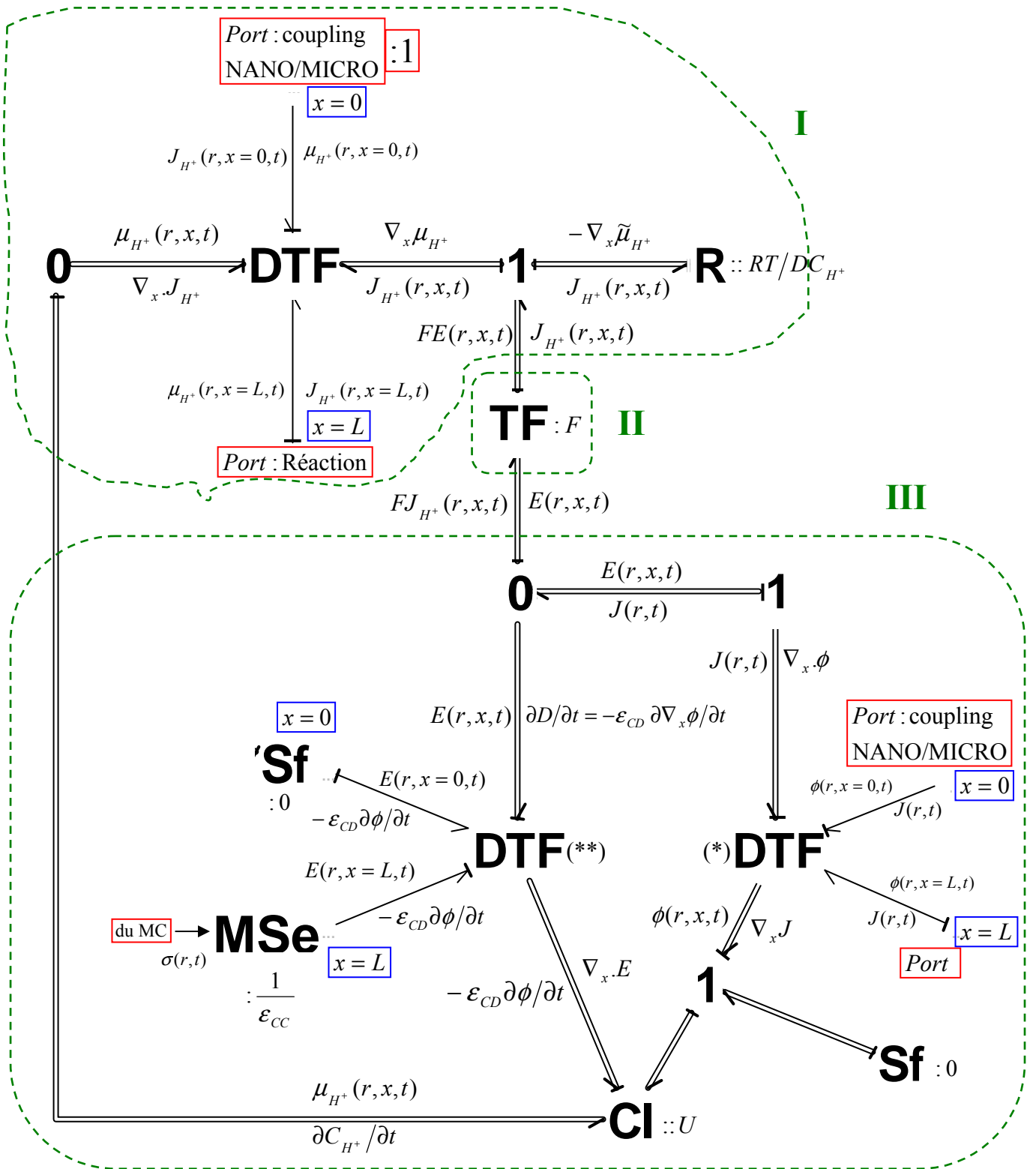


Figure III-3 : Bond Graph en dimension infinie représentant le transport protonique dans la couche diffuse.

Ces sous-parties sont liées par un élément conservateur de puissance **TF** (II) [Breedveld (1984)] associé à un transfert d'énergie couplant les efforts ($E(r, x, t)$ et $FE(r, x, t)$) entre eux dans un rapport F et les flux ($FJ_{H^+}(r, x, t)$ et $J_{H^+}(r, x, t)$) entre eux dans le rapport inverse⁸ :

$$\left\{ \begin{array}{l} E(r, x, t) \times F = FE(r, x, t) \\ FJ_{H^+}(r, x, t) \times \frac{1}{F} = J_{H^+}(r, x, t) \end{array} \right. \quad (\text{III-25})$$

La sous-partie (I) est constituée par l'interconnexion de quatre éléments multi-port : **0**, **R**, **1**, **0** et **DTF**.

L'élément noté **0** représente l'équation de bilan (III-7) ainsi que l'hypothèse d'équilibre local de la thermodynamique irréversible. L'élément **C** représentant l'accumulation de protons, est inclut dans l'élément **CI**, décrit plus bas.

L'élément noté **R** représente le processus de transport protonique dans la couche diffuse. Il est défini par la relation dissipative d'énergie (III-9) liant les deux variables conjuguées flux et gradient du potentiel électrochimique du proton ($J_{H^+}, \nabla_x \tilde{\mu}_{H^+}$). Le module associé à cet élément est ici RT/DC_{H^+} .

L'élément de jonction **1**, assure le respect de la convention de signe (flux opposé à l'effort thermodynamique) ainsi que le bilan d'efforts (d'après III-8) :

$$-\nabla_x \tilde{\mu}_{H^+} = -\nabla_x \mu_{H^+} - F \nabla_x \phi = -\nabla_x \mu_{H^+} + FE \quad (\text{III-26})$$

Toujours dans la sous-partie (I), l'élément **DTF** représente l'interconnexion entre la partie accumulative d'énergie (élément **CI** dans la sous-partie (III)) et la partie dissipative (élément **R**). Il combine les deux relations différentielles adjointes : la force thermodynamique exprimée comme le gradient du potentiel électrochimique $\nabla_{T,P} \tilde{\mu}_{H^+}$ et la loi de conservation par la divergence du flux $\nabla_x J_{H^+}$ (cf. Annexe I). Aux frontières de ce **DTF** nous avons :

⁸ On dit que le module du **TF** est F .

- à $x = L$ (frontière couche diffuse/couche compacte), le flux molaire protonique $J_{H^+}(r, x = L, t)$ est imposé par le modèle de réaction au niveau de la couche compacte (cf. Paragraphe III-2).
- à $x = 0$ (port noté par :1), le **couplage entre les échelles NANOScopique et MICROScopique** est établi avec deux équations. Premièrement, en correspondance avec (III-24) :

$$\mu_{H^+}(r, x = 0, t)^{NANO} = \mu_{H^+}(r, t)^{MICRO} = \mu_0 + RT \ln C_{FIX^-} \quad (III-27)$$

qui représente l'égalité des potentiels chimiques au bord de deux échelles. La deuxième équation concerne la **continuité du flux molaire à la frontière entre les deux échelles (équation II-26)** :

$$S_{H^+}(r, t) = J(r, t)\gamma \quad (III-28)$$

(($J_{H^+}(r, x = 0, t) = J(r, t)$, comme conséquence de (III-24), cf. Annexe VI).

Les relations (III-27) et (III-28) définissent un élément de connexion entre les échelles, continu en puissance et noté **coupling** sur la Figure III-4 (cf. Annexe I).

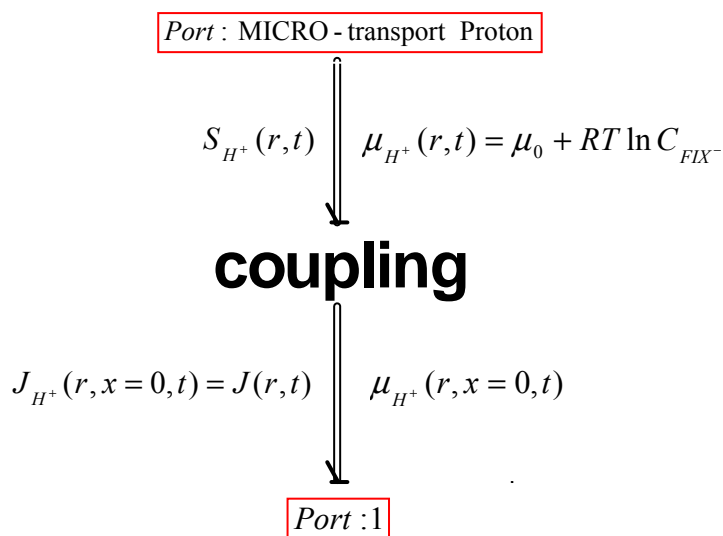


Figure III-4 : Elément coupling.

Dans la sous-partie (III) l'élément noté **0** exprime le bilan de courant :

$$J(r,t) = F\bar{J}_{H^+}(r,x,t) + \frac{\partial \bar{D}(r,x,t)}{\partial t} \quad (\text{III-29})$$

qui peut être déduit en prenant la divergence par rapport à la coordonnée x des deux termes en (III-13).

L'élément noté **1** qui lie le **0** au **DTF (*)**, assure la convention de signe telle que $E(r,x,t) = -\nabla_x \phi$.

Le **DTF (*)** combine les deux relations différentielles adjointes : l'opposé du champ électrique exprimé comme le gradient du potentiel ionique $\nabla_x \phi$ et la loi de conservation de la densité de courant totale exprimée par la divergence du flux $\nabla_x J$. La source de flux **Sf** impose une divergence de la densité de courant totale $\nabla_x J$ nulle, donc cette densité est indépendante de la coordonnée x (en accord avec (III-29)).

Aux frontières de ce **DTF** nous avons :

- à $x = L$ (frontière couche diffuse/couche compacte), la densité de courant $J(r,t)$ imposée par le modèle de transport électronique MICROScopique (cf. Figure III-6). Le modèle de couche diffuse calcule le potentiel ionique $\phi(r,x=L,t)$.
- à travers le port à $x = 0$, le potentiel $\phi(r,x=0,t)$ est imposé par le modèle protonique MICROScopique, et le modèle de couche diffuse calcule (II-26) :

$$S_{H^+}(r,t) = J(r,t)\gamma \quad (\text{III-30})$$

De manière analogue, des éléments **coupling** peuvent être associés à ces connexions entre échelles, mais nous ne les détaillerons pas ici.

Le **DTF (**)** combine le champ électrique $E(r,x,t)$ avec $-\varepsilon_{CD} \partial \phi / \partial t$. A la frontière $x = L$ de cet élément, un élément **MSe** (source d'effort modulée) impose le champ électrique $E(r,x=L,t)$. Cette source est modulée par le signal $\sigma(r,t)$ provenant du sous-modèle

d'adsorption d'eau au niveau de la couche compacte (cf. sous-Paragraphe III-2-b, relations (III-34), (III-68), (III-84)) représenté par un élément **MC** dans le Paragraphe III-2-c. A $x = 0$ la source de flux **Sf** impose $-\varepsilon_{CD} \partial\phi/\partial t = 0$, car notre modèle MICROScopique ne décrit pas la dynamique intrinsèque au potentiel ionique (nous n'avons pas d'équation de type D'Alembert à cette échelle-là). La puissance échangée à travers ce port est donc nulle.

Enfin, l'élément noté dans la Figure III-3 par **CI** a trois ports : un premier avec les variables conjuguées $(\mu_{H^+}(r, x, t), \partial C_{H^+}/\partial t)$ connecté à la sous-partie de transport (I), un deuxième avec les variables $(\phi(r, x, t), \nabla_x \cdot J)$ connecté au **DTF (*)**, et un troisième avec les variables conjuguées $(\nabla_x \cdot E, -\varepsilon_{CD} \partial\phi/\partial t)$ connecté au **DTF (**)**. Cet élément représente le couplage entre l'accumulation de matière $\partial C_{H^+}/\partial t$ (comportement capacitif), et l'équation de D'Alembert (III-21), réécrite comme un système de deux équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{F}{\varepsilon_{CD}} \left(\exp\left(\frac{\mu_{H^+} - \mu_{H^+0}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{FIX} - \mu_{FIX0}}{RT}\right) \right) = -v_{CD} \frac{\partial \xi}{\partial t} + \nabla_x \cdot E \\ \xi = -\varepsilon_{CD} \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{array} \right. \quad (\text{III-31})$$

où nous avons employé la relation (II-9) liant la concentration au potentiel chimique. Nous pouvons démontrer que le système (III-31) se comporte comme une inertie (cf. Annexe I).

III-2. LE SOUS-MODELE DE COUCHE COMPACTE

Le sous-modèle de couche compacte que nous proposons, décrit le comportement dynamique de l'interface électrolyte/Pt/C. Ce modèle couple l'adsorption des molécules d'eau présentes dans le milieu Nafion[®] à la surface du Pt, avec l'adsorption des espèces intermédiaires de réactions. Les réactions sont couplées à la concentration protonique et de réactif à travers le modèle de couche diffuse.

III-2-a) Le modèle d'adsorption de l'eau

Une différence de potentiel électrique interfaciale entre l'électrolyte et le métal (Figure III-1) (cf. Paragraphe I-3) permet le développement de la réaction REDOX sur la surface métallique avec une densité de charge électronique surfacique σ (en C/m^2). Cette différence de potentiel interfaciale (cf. Chapitre I), est nommée par certains auteurs « surtension de Frumkin » [Bockris et Khan (1993)], par d'autres « correction de Frumkin » [Diard et Montella (1996)] [Gavaghan et Feldberg (2000)] ou « potentiel de surface » [Girault (2001)]. Dans la suite, elle est notée $\eta(r, t)$, et elle est une fonction du temps selon

$$\eta(r, t) = \psi(r, t) - \phi(r, x = L, t) \quad (\text{III-32})$$

où $\phi(r, x = L, t)$ est le potentiel électrique dans l'électrolyte au point de contact avec la couche d'eau adsorbée sur la surface du métal, et $\psi(r, t)$ le potentiel dans la phase métallique.

Dans ce sous-Paragraphe nous proposons une expression de la surtension $\eta(r, t)$ issue d'un modèle de couche compacte décrivant l'adsorption de l'eau sur le métal. Pour cela nous nous basons sur l'hypothèse de deux orientations dipolaires possibles pour les molécules d'eau [Bockris et al. (1963)] [Bockris et Habib (1977)] [Conway (1977)] [Bockris et Jeng (1990)] [Bockris et Khan (1993)] [Gao et White (1995)] : atomes d'hydrogène orientés ou opposés à la surface métallique.

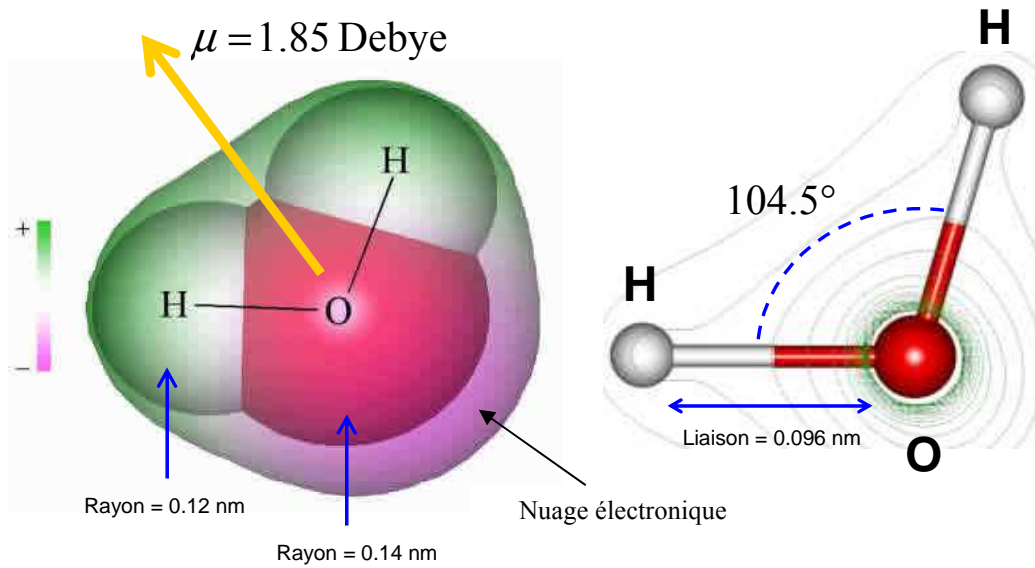


Figure III-5 : Caractéristiques géométriques et électriques de la molécule d'eau. $1 \text{ Debye} \cong 3.33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

En prenant en compte cette couche dipolaire, et en accord avec le principe de superposition de l'électrodynamique [Jackson (1962)] [Panofsky et Phillips (1962)], $\eta(r,t)$ peut s'écrire comme la somme de deux contributions (connue aussi comme *relation de Miscenko* [Bockris et Jeng (1990)] [Bockris et Khan (1993)]):

$$\eta(r,t) = \Delta\varphi_1(r,t) + \Delta\varphi_2(r,t) \quad (\text{III-33})$$

$\Delta\varphi_1$ représente la chute de potentiel liée à l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée⁹, $\Delta\varphi_2$ la chute liée à la nature dipolaire de ces molécules (Figure III-5). Dans les deux paragraphes suivants nous montrons comment ces deux contributions sont liées à la densité de charge électronique σ . Cette densité sera obtenue en utilisant la loi de conservation de charge à l'interface électrolyte/métal.

Calcul de $\Delta\varphi_1$: effet de l'épaisseur de la couche d'eau

A l'aide du théorème de Gauss [Jackson (1962)], nous pouvons exprimer la densité σ en fonction du champ électrique interfacial $-\partial\phi/\partial x(r,L,t)$ (Figure III-6). En supposant une

⁹ En réalité il peut y avoir plusieurs couches.

relation linéaire entre les vecteurs déplacement \vec{D}_k dans les couches diffuse et compacte et le champ électrique (hypothèse d'isotropie), nous avons

$$\left\| \frac{\vec{D}_{CD}(r, L, t)}{\epsilon_{CD}} \right\| = \left\| \frac{\vec{D}_{CC}(r, L, t)}{\epsilon_{CC}} \right\| = \left\| \frac{\partial \phi}{\partial x}(r, L, t) \right\| = -\frac{\sigma(r, t)}{\epsilon_{CC}} \quad (\text{III-34})$$

Le champ électrique est continu à travers la couche dipolaire (le potentiel, lui, est discontinu) [Panofsky et Philipps (1962)] [Jackson (1962)] (cf. Annexe VI). Nous considérons une conductivité électronique infinie selon la direction normale à l'interface¹⁰. Dans cette expression, ϵ_{CD} est la permittivité électrique de la phase électrolyte et ϵ_{CC} est la permittivité électrique de la couche d'eau adsorbée [Conway (1977)] [Bockris et Jeng (1990)] [Bockris et Khan (1993)] (supposées indépendantes de la température). Comme la couche compacte est constituée par des dipôles d'eau totalement orientés, nous pouvons nous attendre à ce que sa permittivité soit inférieure à celle de l'eau libre ($\cong 80 \times \epsilon_0$) [Jackson (1962)].

Pour une réaction anodique (comme celle de l'oxydation de l'hydrogène à l'anode de la PEFC) $\psi(r, t) - \phi(r, L, t) > 0$, et compte tenu de la faiblesse de l'épaisseur d de la couche d'eau, cette chute de potentiel peut être approximée par [Franco et al. (2003-2005)] :

$$\Delta \phi_1 \cong -\frac{\sigma(r, t)}{\epsilon_{CCA}} d > 0 \quad (\text{III-35})$$

Pour une réaction cathodique (comme celle de la réduction de l'oxygène dans la cathode de la PEFC) $\psi(r, t) - \phi(r, L, t) < 0$ et nous avons donc :

$$\Delta \phi_1 \cong -\frac{\sigma(r, t)}{\epsilon_{CCC}} d < 0 \quad (\text{III-36})$$

¹⁰ Attention: ce n'est pas le cas selon la direction parallèle à cette interface, où nous considérons une résistance électronique pour tenir compte de la complexité d'interconnexion entre les particules de Pt/C (cf. Paragraphe II-3).

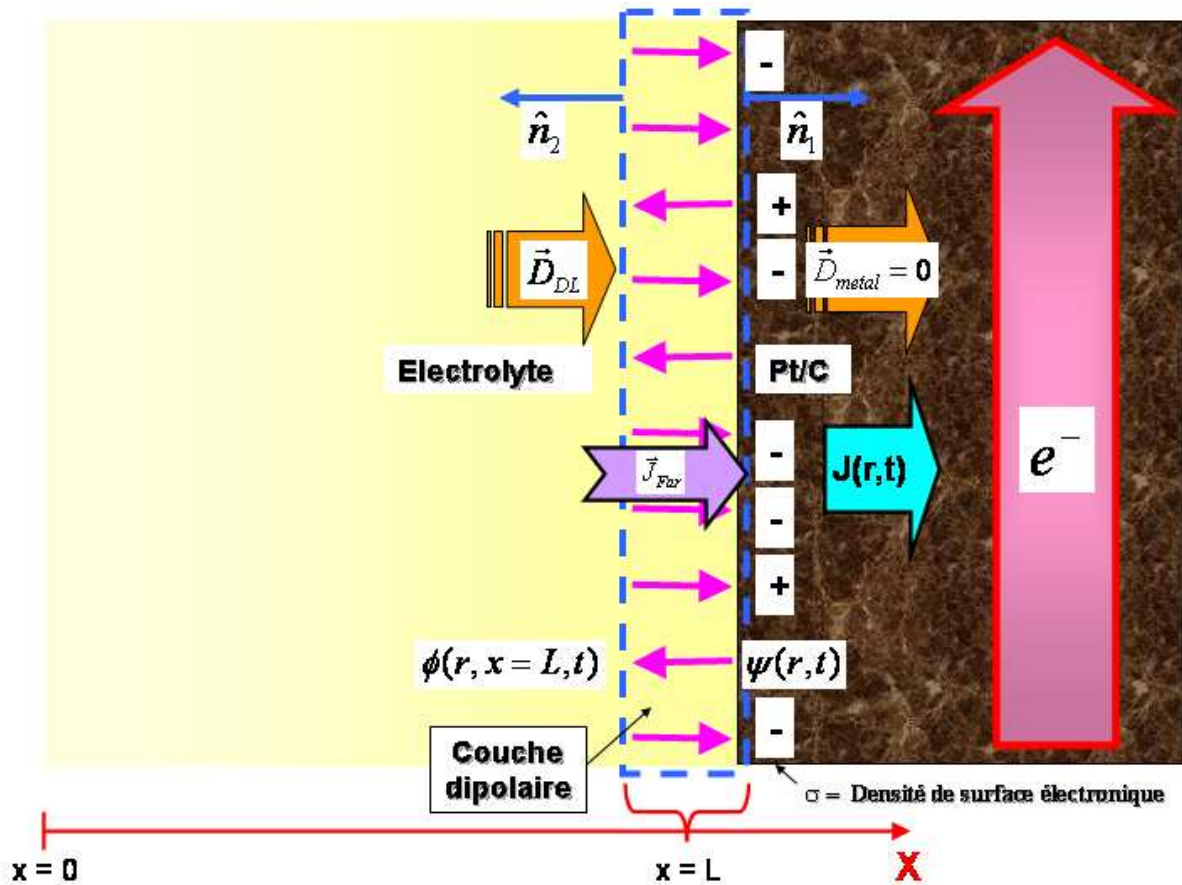


Figure III-6 : Calcul du champ électrique interfacial: application du théorème de Gauss au voisinage de la phase métallique. r est la coordonnée microscopique du modèle multiéchelle.

Calcul de $\Delta\phi_2$: effet de la nature dipolaire de la couche d'eau

La couche d'eau est représentée par une couche de dipôles électriques ponctuels (Figure III-6). La différence de potentiel $\Delta\phi_2$ liée à la densité dipolaire est donnée par :

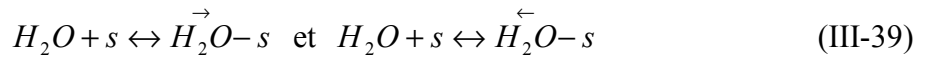
$$\Delta\phi_2 = \frac{\Gamma(r,t)}{\epsilon_{CD}} \tag{III-37}$$

où Γ est la densité surfacique dipolaire (en debye/m²) (cf. Annexe VI pour la démonstration). Pour trouver l'expression de Γ comme fonction de σ , nous utilisons un modèle à « deux états » (Fig. III-6) : l'influence mutuelle des dipôles peut provoquer le basculement de certains d'entre eux.

Nous appelons \bar{n} (respectivement \bar{n}) le nombre de dipôles par unité de surface « down » (respectivement « up ») dirigés¹¹ (respectivement opposés au métal) vers le métal. La densité surfacique dipolaire est alors :

$$\Gamma = \mu(\bar{n} - \bar{n}) \quad (\text{III-38})$$

où μ est le moment dipolaire d'une molécule d'eau. Nous décrivons l'adsorption orientée d'une molécule d'eau par les réactions à l'équilibre :



où s est un site d'adsorption sur la surface du métal. L'application de la loi d'action de masse [Prigogine et Kandepudi (1999)] donne :

$$\frac{\bar{n}}{n_s \Theta_{H_2O}} = \bar{K} = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad \text{et} \quad \frac{\bar{n}}{n_s \Theta_{H_2O}} = \bar{K} = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (\text{III-40})$$

où n_s est le nombre de sites libres par unité de surface, Θ_{H_2O} est la fraction molaire de molécules d'eau libres dans la couche diffuse (supposée être conservée sur la surface), et ΔG^0 l'enthalpie libre des réactions (III-39). Cette énergie résulte de trois contributions, selon l'équation (III-41) :

$$\Delta G^0 = \Delta G_C^0 + \Delta G_e^0 + \Delta G_i^0 \quad (\text{III-41})$$

où

- ΔG_C^0 est l'énergie chimique d'adsorption (supposée constante et indépendante de l'orientation dipolaire) [Tarmyshov (2004)]
- ΔG_e^0 est l'énergie électrostatique correspondant au travail du champ créé par la charge dans la phase métallique pour amener un dipôle de l'infini à la surface
- ΔG_i^0 est l'énergie d'interaction interdipolaire

¹¹ Atomes d'hydrogène vers le métal.

Les énergies électrostatiques sont respectivement pour les deux orientations dipolaires :

$$\vec{\Delta G}_e^0 = +\mu \frac{\partial \phi}{\partial x}(L, t) \text{ et } \vec{\Delta G}_e^0 = -\mu \frac{\partial \phi}{\partial x}(L, t) \quad (\text{III-42})$$

où le potentiel de référence a été pris égal à zéro pour $x \rightarrow -\infty$ [Franco et al. (2003-2005)].

Les énergies ΔG_i^0 sont évaluées de la façon suivante (Figure III-7) : considérons un dipôle **2** déjà adsorbé, orienté vers l'électrode par exemple ; considérons maintenant une molécule d'eau **1** orientée de la même façon, s'adsorbant sur la surface du métal (avec coordonnées $L - x$ et y). La force d'interaction entre ces dipôles est donnée par [Panofsky (1962)] :

$$\vec{F} = (\vec{\mu}_1 \cdot \nabla) \vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon} (\vec{\mu}_1 \cdot \nabla) [\nabla [\vec{\mu}_2 \cdot \nabla \left(\frac{1}{r} \right)]] \quad (\text{III-43})$$

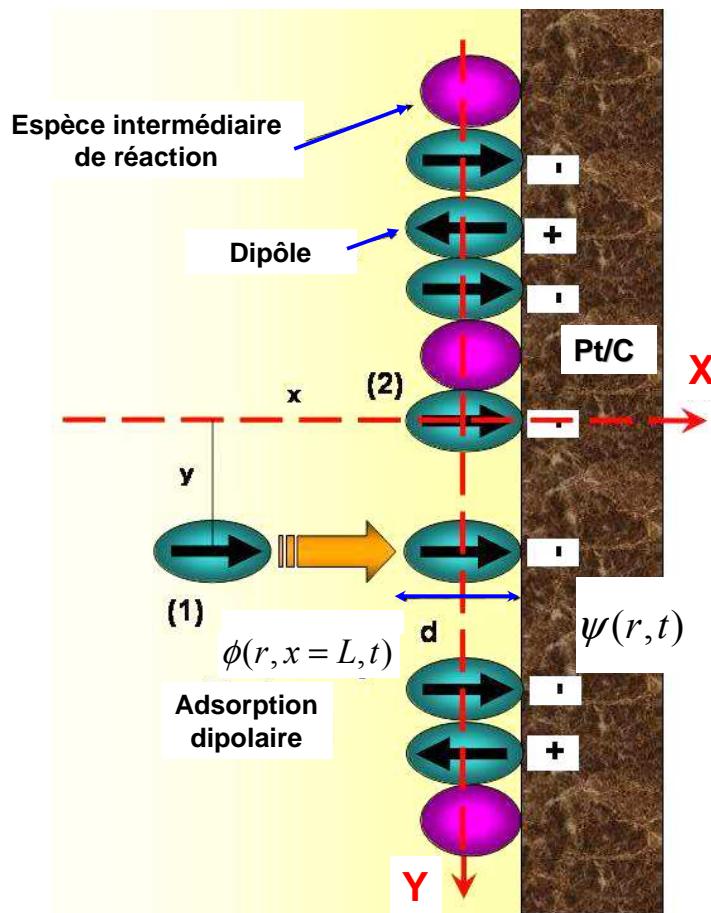


Figure III-7 : Orientation des dipôles adsorbés d'eau et calcul de l'énergie d'interaction interdipolaire.

Afin de calculer le travail fourni pour amener la molécule d'eau de l'infini à la surface métallique, nous intégrons

$$W_{\text{dipôle} / \text{dipôle}} = \int_{-\infty}^L F_x dx \quad (\text{III-44})$$

où

$$F_x = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_{CD}} \left[\frac{15(L-x)^3}{((L-x)^2 + y^2)^{7/2}} - \frac{9(L-x)}{((L-x)^2 + y^2)^{5/2}} \right] \quad (\text{III-45})$$

qui est la force exercée sur le dipôle 1 dans le champ du dipôle 2. Nous supposons ici que le dipôle en cours d'adsorption est très faiblement dévié par le dipôle déjà adsorbé selon la direction Y; nous calculons donc l'intégrale (III-38) seulement selon la direction X :

$$W_{\text{dipole} / \text{dipole}} = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_{CD}} \frac{1}{y^3} \quad (\text{III-46})$$

où nous avons supposé que ϵ_{CD} est indépendante de x [Bockris et Khan (1993)]. Si maintenant la molécule d'eau s'adsorbe sur un métal couvert par des dipôles tous orientés vers celui-ci, l'énergie de Gibbs reçue par la molécule est la somme de travaux fournis par chaque dipôle adsorbé (nous supposons que le dipôle j se situe dans la position jd sur l'axe Y):

$$W_{\rightarrow} = 2 \times \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_{CD}} \frac{1}{(jd)^3} = \frac{\mu^2}{2\pi\epsilon_{CD}d^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^3} = \frac{\mu^2 \zeta[3]}{2\pi\epsilon_{CD}d^3} = \frac{\mu^2 A}{d^3} \quad (\text{III-47})$$

où ζ désigne la fonction Zeta de Riemann¹² (le facteur 2 vient de la nécessité de prendre en compte les dipôles adsorbés des deux côtés de la molécule considérée) avec $A = \zeta[3]/2\pi\epsilon_{CD}$. D'une façon similaire, pour le cas de dipôles orientés vers la phase métallique, l'énergie de Gibbs reçue par la molécule est :

¹² $\zeta(\Omega) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{\Omega}}$ ($\Omega > 1$), $\zeta[3] \cong 1.20$

$$W_{\leftarrow} = -\frac{\mu^2 A}{d^3} \quad (\text{III-48})$$

Si les deux orientations coexistent, nous notons $\bar{\theta}$ (et respectivement $\bar{\bar{\theta}}$) la fraction de recouvrement en dipôles orientés (et respectivement opposés) vers le métal. Nous avons donc:

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{n}}{n^{\max}} = \frac{\bar{n}}{n^* + \bar{n} + \bar{\bar{n}}} \quad \text{et} \quad \bar{\bar{\theta}} = \frac{\bar{\bar{n}}}{n^{\max}} = \frac{\bar{\bar{n}}}{n^* + \bar{n} + \bar{\bar{n}}} \quad (\text{III-49})$$

où n^{\max} est la quantité maximale de sites libres par unité de surface (représentés dans la Figure III-8 comme des sphères, montrant trois types d'arrangement), et où n^* est la somme du nombre de sites libres et de sites couverts par une espèce (ou plusieurs) intermédiaire de réaction (cf. sous-Paragraphe III-2-b) par unité de surface.

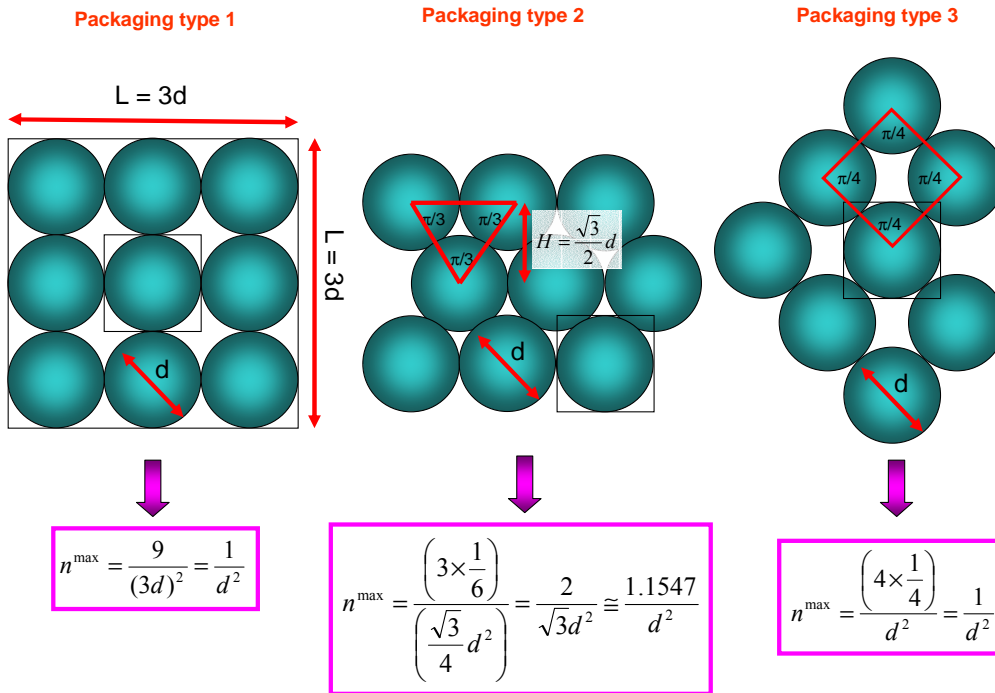


Figure III-8 : Calcul de n^{\max} à travers trois arrangements possibles de sphères sur la surface de la phase Pt/C [Franco et al. (2003-2005)].

Le travail total d'adsorption sous l'interaction dipolaire est donc pour les dipôles adsorbés up et down (*approximation de champ moyen*) :

$$\vec{W} = \Delta G_i^{\rightarrow} = \frac{A\mu^2}{d^3}(\bar{\theta} - \bar{\theta}) \quad \text{et} \quad \vec{W} = \Delta G_i^{\leftarrow} = -\frac{A\mu^2}{d^3}(\bar{\theta} - \bar{\theta}) \quad (\text{III-50})$$

Selon (III-49) nous pouvons écrire :

$$\bar{\theta} - \bar{\theta} = \frac{\bar{n} - \bar{n}}{n^* + \bar{n} + \bar{n}} \quad (\text{III-51})$$

En définissant

$$X = \frac{\mu\sigma}{kT\epsilon_{CC}} + \frac{A\mu^2}{kTd^3}(\bar{\theta} - \bar{\theta}) \quad \text{et} \quad a = 2e^{-\frac{\Delta G_c^0}{RT}} \quad (\text{III-52})$$

les équations (III-40) deviennent :

$$\bar{n} = n_s \Theta_{H_2O} \frac{a}{2} e^{-X} \quad \text{et} \quad \bar{n} = n_s \Theta_{H_2O} \frac{a}{2} e^X \quad (\text{III-53})$$

et (III-52) devient :

$$\frac{a \text{Sinh}[X]}{\frac{n^*}{n_s \Theta_{H_2O}} + a \text{Cosh}[X]} = \kappa\sigma - \beta X, \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{d^3}{\epsilon_{CC} A\mu} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{kTd^3}{A\mu^2} \quad (\text{III-54})$$

Cette équation transcendante en X est en fait une isotherme d'adsorption, et elle est seulement la conséquence de la prise en compte de l'interaction interdipolaire : elle permet de calculer $\bar{\theta} - \bar{\theta}$ et donc $\bar{n} - \bar{n}$. Elle a une seule solution pour une valeur donnée de σ , que nous notons $X(\sigma)$. Ainsi, en considérant les équations (III-37) et (III-38) nous obtenons :

$$\Delta\phi_2 = -\frac{an_s \Theta_{H_2O} \mu \text{Sinh}[X(\sigma)]}{\epsilon_{CD}} \quad (\text{III-55})$$

Finalement, $\eta(r,t)$ s'écrit :

$$\eta(r, t) = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = -\frac{\sigma d}{\varepsilon_{CC}} - \frac{an_s \Theta_{H_2O} \mu \text{Sinh}[X]}{\varepsilon_{CD}} \quad (\text{III-56})$$

Nous remarquons que la forme de cette équation est la même à l'anode et à la cathode : elle est indépendante du type de réaction.

Le calcul du nombre de sites libres par unité de surface n_s et de son couplage avec les réactions électrochimiques sont présentés dans le Paragraphe suivant.

Remarque : l'emploi d'un modèle à 2 états pour décrire l'adsorption dipolaire est sans aucune doute une approximation, et bien évidemment, doit être vu comme une première étape dans l'évolution vers un modèle plus complexe, prenant en compte un nombre supérieur ou un continu d'états. L'orientation du solvant à l'interface électrode/électrolyte a été l'objet d'une recherche intense dès le premier modèle à 2 états d'une monocouche d'eau proposé par Mott and Watts-Tobin en 1961 [Mott et Watts-Tobin (1961)], mais ceci **en l'absence de réactions électrochimiques**. Nous invitons le lecteur à se rapporter à l'**Annexe IV** pour une discussion plus détaillée à ce sujet.

III-2-b) Le couplage avec les réactions électrochimiques

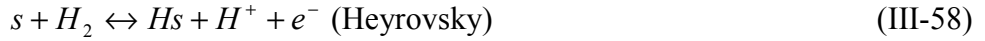
La valeur dynamique de n^* (et donc de n_s) utilisée dans le modèle de couche compacte (équations (III-54) et (III-56)) est calculée par le couplage avec les mécanismes de réaction électrochimique de Tafel-Heyrovsky-Volmer dans l'anode, et de Damjanovic dans la cathode. Bien évidemment, les étapes élémentaires d'une réaction électrochimique ne sont pas observées. On mesure principalement les réactifs et les produits de réaction.

Dans ce travail nous supposons les mécanismes réactionnels et analysons leur influence sur la simulation des quantités mesurables (le potentiel d'électrode ou le potentiel de cellule).

Couplage avec la réaction anodique

Pour modéliser l'oxydation de l'hydrogène dans l'anode, nous considérons le mécanisme de réaction de « Tafel-Heyrovsky-Volmer ». Ce mécanisme a été beaucoup étudié dans la

littérature [Harrington et Conway (1987)] [Marozzi et al. (2005)] et il suppose trois étapes avec une espèce intermédiaire selon :



A la différence de Harrington et Conway, nous écrivons les vitesses des étapes élémentaires comme fonction des concentrations protonique, d'hydrogène et de sites libres (cette dernière introduit le couplage avec l'adsorption dipolaire). En négligeant l'interaction entre espèces adsorbées et leur interaction avec les dipôles (soit, un comportement de type Langmuir) nous avons :

$$v_{TAF} = k_{TAF} \theta_s^2 C_{H_2}(r, L, t) - k_{-TAF} \theta_{Hs}^2 \quad (\text{III-60})$$

$$v_{HEY} = k_{HEY} \theta_s C_{H_2}(r, L, t) e^{(1-\alpha_{HEY})f\eta(r,t)} - k_{-HEY} \theta_{Hs} C_{H^+}(r, L, t) e^{-\alpha_{HEY}f\eta(r,t)} \quad (\text{III-61})$$

$$v_{VOL} = k_{VOL} \theta_{Hs} e^{(1-\alpha_{VOL})f\eta(r,t)} - k_{-VOL} \theta_s C_{H^+}(r, L, t) e^{-\alpha_{VOL}f\eta(r,t)} \quad (\text{III-62})$$

où $C_{H_2}(r, L, t)$ est la concentration d'hydrogène en $x = L$ (Figure III-1), $C_{H^+}(r, L, t)$ la concentration protonique au même point (toutes les deux sont **calculées par le modèle de couche diffuse**), θ_s est le taux surfacique de recouvrement par sites libres, et θ_{Hs} est le taux de recouvrement surfacique par hydrogène monoatomique (où pour alléger la notation nous n'écrivons pas leur dépendance avec la coordonnée MICROscopique r). k_i et k_{-i} sont les constantes standards pour chaque étape, $f = F/RT$ et α_i les coefficients de transfert électronique. Sous des hypothèses très restrictives, ces derniers peuvent être écrits en fonction de la surtension de Frumkin, comme nous le démontrons dans l'Annexe III. Mais ici les valeurs de α_i sont supposés constants (ces coefficients ont une signification différente de celle des coefficients de transfert « apparents » de la relation de Butler-Volmer classique -cf.

équation I-7-: $\alpha f \eta$ représente ici la fraction d'énergie électrostatique agissant sur l'électron à travers la couche compacte [Zhdanov et Kasemo (2003)].

Selon la théorie de Marcus [Marcus (1968)] [Marcus et Sutin (1985)] [Marcus (1994)] le solvant (l'eau dans notre cas) a un rôle important à jouer pendant le transfert électronique : cet effet peut être vu comme inclus dans les constantes cinétiques (cf. Annexe III).

La surtension de Frumkin $\eta(r, t)$ dans les équations (III-61) et (III-62), est une fonction de la densité électronique σ (équation (III-56)). La valeur de θ_{H_s} est donnée par la solution de l'équation de bilan :

$$\frac{n^{\max}}{N_A} \frac{d\theta_{H_s}}{dt} = -v_{VOL} + v_{HEY} + 2v_{TAF} \quad (III-63)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. En fonction de la définition de $n^* = n_s + n_{H_s}$, et en utilisant $\theta_i = n_i / n^{\max}$, l'équation (III-54) devient :

$$\frac{a \text{Sinh}[X]}{\frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{H_s}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + a \text{Cosh}[X]} = \kappa \sigma - \lambda X \quad (III-64)$$

Pour le taux de recouvrement de dipôles dirigés vers le métal, nous avons :

$$\vec{\theta} = \frac{\frac{a}{2} e^{-X}}{\frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{H_s}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + a \text{Cosh}[X]} \quad (III-65)$$

et pour ceux de sens opposé, nous avons :

$$\overleftarrow{\theta} = \frac{\frac{a}{2} e^X}{\frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{H_s}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + a \text{Cosh}[X]} \quad (III-66)$$

Donc θ_s et n_s , sont calculés à partir de :

$$\frac{n_s}{n^{\max}} = \frac{1}{1 + \frac{\theta_{H_s}}{\theta_s} + \Theta_{H_2O} a \text{Cosh}[X]} \Rightarrow \theta_s = \frac{1 - \theta_{H_s}}{1 + \Theta_{H_2O} a \text{Cosh}[X]} \quad (\text{III-67})$$

Enfin, σ est calculée à partir de la loi de conservation de charge à l'interface métal/électrolyte [Panofsky et Philipps (1962)] (cf. Figure III-6) :

$$\boxed{J(r,t) - J_{Far}(r,t) = -\frac{\partial \sigma(r,t)}{\partial t}} \quad (\text{III-68})$$

où $J_{Far}(r,t)$ est donné par :

$$J_{FarA} = F(v_{HEY} + v_{VOL}) \quad (\text{III-69})$$

Les conditions à la frontière à $x = L$ pour (III-6) et (III-12) sont données dans l'anode par :

$$J_{H_2} = -(v_{TAF} + v_{HEY}) \quad (\text{III-70})$$

et

$$J_{H^+} = J_{FarA} / F \quad (\text{III-71})$$

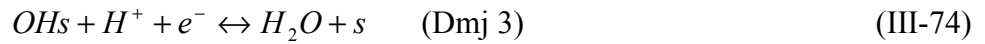
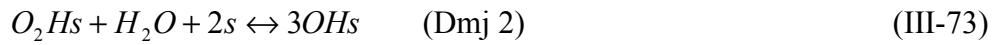
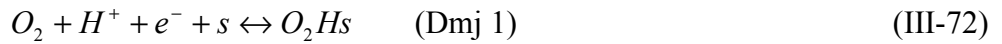
Remarque : Comme nous pouvons le déduire, l'adsorption d'eau (supposée présente dans le milieu Nafion[®] pour assurer le transport protonique) à la surface du catalyseur, joue le rôle de « pseudo-réaction parasite », diminuant la surface catalytiquement active pour les réactions REDOX.

Couplage avec la réaction cathodique

Dans la cathode, les mécanismes de réduction de l'oxygène ne sont pas complètement décrits à l'heure actuelle, et ils restent un des problèmes ouverts de l'électrochimie. Ceci est dû au

fait que de nombreuses étapes intermédiaires se déroulent simultanément et ne peuvent pas être identifiées facilement. Nous pouvons trouver des opinions très divergentes [Damjanovic et Brusic (1967)] [Sepa et al. (1981)] [Gerbaux (1996)] [Antoine (1998)] [Antoine et al. (2001)] [Markovic et Ross (2002)] [Friede (2003)] [Jacob et al. (2004)] [Rai et al. (2005)] [Rai et Pitsch (2005)] [Kuhn et al. (2005)] sur ces mécanismes.

Ici nous faisons le choix d'un mécanisme proposé par [Damjanovic et Brusic (1967)] :



Ce mécanisme est prédit par certaines simulations réalisées par les techniques Monte Carlo [Rai et al. (2005)] [Rai et Pitsch (2005)] et Dynamique Moléculaire [Jacob et al. (2004)].

De manière analogue au cas de l'anode, et en négligeant l'interaction entre intermédiaires, et entre les intermédiaires et l'eau, nous pouvons écrire les vitesses des étapes élémentaires selon :

$$v_1 = k_1 \theta_s C_{H^+}(r, L, t) C_{O_2}(r, L, t) e^{-\alpha_1 f \eta(r, t)} - k_{-1} \theta_{O_2Hs} e^{(1-\alpha_1) f \eta(r, t)} \quad (\text{III-75})$$

$$v_2 = k_2 \theta_{O_2Hs} \Theta_{H_2O} \theta_s^2 - k_{-2} \theta_{OHs}^3 \quad (\text{III-76})$$

$$v_3 = k_3 \theta_{OHs} C_{H^+}(r, L, t) e^{-\alpha_3 f \eta(r, t)} - k_{-3} \theta_s \Theta_{H_2O} e^{(1-\alpha_3) f \eta(r, t)} \quad (\text{III-77})$$

où θ_{O_2Hs} et θ_{OHs} sont les taux de recouvrement surfacique par O_2Hs et OHs (où pour alléger la notation nous n'écrivons pas leur dépendance avec la coordonnée MICROscopique r). La surtension de Frumkin $\eta(r, t)$ dans les équations (III-75) et (III-77), est une fonction de la densité électronique σ (équation (III-56)).

Les taux de recouvrements des espèces intermédiaires sont donnés par les équations de bilan

$$\frac{n^{\max}}{N_A} \frac{d\theta_{O_2Hs}}{dt} = v_1 - v_2 \quad (\text{III-78})$$

$$\frac{n^{\max}}{N_A} \frac{d\theta_{OHs}}{dt} = 3v_2 - v_3 \quad (\text{III-79})$$

Concernant l'équation (III-54) nous avons dans ce cas :

$$\frac{a\text{Sinh}[X]}{\frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{O_2Hs}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{OHs}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]} = \kappa\sigma - \lambda X \quad (\text{III-80})$$

Les taux de recouvrement de dipôles « up » et « down » sont décrits respectivement par :

$$\vec{\theta} = \frac{\frac{a}{2} e^{-X}}{\frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{O_2Hs}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{OHs}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]} \quad (\text{III-81})$$

$$\bar{\theta} = \frac{\frac{a}{2} e^X}{\frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{O_2Hs}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + \frac{\theta_{OHs}}{\theta_s} \frac{1}{\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]} \quad (\text{III-82})$$

Donc θ_s et n_s , sont calculés à partir de :

$$\frac{n_s}{n^{\max}} = \frac{1}{1 + \frac{\theta_{O_2Hs}}{\theta_s} + \frac{\theta_{OHs}}{\theta_s} + \Theta_{H_2O} a\text{Cosh}[X]} \Rightarrow \theta_s = \frac{1 - \theta_{O_2Hs} - \theta_{OHs}}{1 + \Theta_{H_2O} a\text{Cosh}[X]} \quad (\text{III-83})$$

De manière analogue à l'anode, σ est calculée à partir de la loi de conservation de charge à l'interface métal/électrolyte (cf. Figure III-6) :

$$\boxed{J(r,t) - J_{Far}(r,t) = \frac{\partial \sigma(r,t)}{\partial t}} \quad (\text{III-84})$$

où $J_{Far}(r,t)$ est donnée par :

$$J_{FarC} = F(v_1 + v_3) \quad (\text{III-85})$$

Les conditions à la frontière à $x = L$ pour (III-6) et (III-12) sont données dans la cathode par :

$$J_{O_2}(r, x = L, t) = -v_1 \quad (\text{III-86})$$

et

$$J_{H^+}(r, x = L, t) = -J_{FarC} / F \quad (\text{III-87})$$

qui est la dernière équation de notre modèle.

Nous avons ainsi réussi à isoler chaque potentiel électronique ψ (anodique et cathodique). Rappelons qu'à l'aide de la relation (II-1) nous calculons le potentiel de cellule $U_{cell}(t)$ en fonction du courant nominal $I(t)$ (équation (II-23)), en fonction de la température T et des pressions P_A et P_C (relations (II-2) et (II-3)).

III-2-c) Représentation Bond Graph de la couche compacte et de sa connexion avec le modèle de couche diffuse

Nous pouvons démontrer que dans le formalisme Bond Graph, le modèle de couche compacte se comporte comme une **capacité variable** avec σ et avec le nombre de sites libres n_s . En effet, en écrivant la définition de la *capacité différentielle* [Besson (1984)] (C_{CC} dénote la capacité de couche compacte) :

$$\frac{1}{C_{CC}(\sigma)} = \frac{d\eta}{d\sigma} \quad (\text{III-88})$$

En accord avec (III-56) nous avons :

$$\frac{d\eta}{d\sigma} = + \frac{d}{\varepsilon_{CC}} + \frac{a\Theta_{H_2O}n_s\mu\text{Cosh}[X]}{\varepsilon_{CD}} \frac{dX}{d\sigma} \quad (\text{III-89})$$

où $dX/d\sigma$ peut être calculée à partir de (III-54), selon :

$$\frac{d}{dX} \left(\frac{a\text{Sinh}[X]}{\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]} \right) = \frac{d}{dX} (\kappa\sigma - \beta X) \Rightarrow \frac{dX}{d\sigma} = \frac{\kappa}{\frac{d}{dX} \left(\frac{a\text{Sinh}[X]}{\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]} \right) + \beta} \quad (\text{III-90})$$

où

$$\frac{d}{dX} \left(\frac{a\text{Sinh}[X]}{\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]} \right) = \frac{\left(\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} \text{Cosh}[X] + a \right) a}{\left(\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X] \right)^2} \quad (\text{III-91})$$

car n^* est fonction du taux de recouvrement. Nous avons donc

$$\frac{dX}{d\sigma} = \frac{\kappa}{\frac{\left(\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} \text{Cosh}[X] + a \right) a}{\left(\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X] \right)^2} + \beta} \quad (\text{III-92})$$

Finalement, de (III-88),

$$C_{CC}(\sigma) = \frac{1}{\frac{d\eta}{d\sigma}} = \frac{1}{\frac{d}{\epsilon_{CC}} + \frac{a\Theta_{H_2O}n_s\mu\text{Cosh}[X]}{\epsilon_{CD}} \frac{\kappa}{\left(\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}}\text{Cosh}[X] + a\right)a} + \beta \frac{\left(\frac{n^*}{n_s\Theta_{H_2O}} + a\text{Cosh}[X]\right)^2}} \quad (\text{III-93})$$

où X est fonction de σ à travers l'équation (III-54).

Remarque : Si en (III-93) nous faisons tendre n_s vers 0 (cas où la surface du métal est complètement recouverte par les dipôles) nous obtenons (en utilisant le théorème de De L'Hôpital [Spiegel et Abellanas (1988)]) :

$$\lim_{n_s \rightarrow 0} C_{CC}(\sigma) = \frac{\epsilon_{CC}}{d} \quad (\text{III-94})$$

Cette capacité constante est connue dans la littérature comme « capacité de Stern » [Girault (2001)], et est couramment associée à la couche compacte existant à l'interface électrode/électrolyte liquide. Des mesures expérimentales sur ces interfaces, montrent qu'elle est de l'ordre de grandeur de 0.3 C/Volt; si $d = 2 \times 10^{-10}$ m (ordre de grandeur de la taille d'une molécule d'eau [Guidelli (1981)]) on peut ainsi estimer la permittivité électrique dans la couche compacte par

$$C_{Stern} = \frac{\epsilon_{CC}}{d} \Rightarrow \epsilon_{CC} \cong 6 \times 10^{-11} \text{ (C.m)/V} \quad (\text{III-95})$$

L'équation (III-93) généralise cette idée de capacité de couche compacte constante, car elle intègre le couplage avec les sites libres et les espèces intermédiaires de réaction.

Le Bond Graph de la Figure III-9, représente, pour l'anode, le couplage entre les modèles de couche diffuse, de couche compacte et des réactions électrochimiques, où nous montrons aussi la causalité choisie pour nos simulations (cf. Chapitre IV). Il est constitué par les Bond Graphs de couche diffuse déjà décrits sur les Figures III-2 et III-3, un élément **MC**, deux

éléments **0**, un élément **1** et un Bond Graph (noté **réaction**) associé aux réactions que nous décrivons plus bas.

Comme nous l'avons déjà dit, à $x = 0$ les Bond Graphs associés aux modèles de couche diffuse ont des ports connectés aux modèles de transport d'hydrogène et de protons à l'échelle MICROscopique à travers des éléments conservateurs de puissance **coupling** (cf. Figure III-4). Nous identifions un quatrième port (noté **MICRO-e⁻**) qui est connecté au modèle de transport électronique MICROscopique (cf. Figure II-6) lui aussi à travers un élément **coupling** (Figure III-10), représentant :

- l'égalité des potentiels électroniques au bord des deux échelles :

$$\psi(r, t)^{MICRO} = \psi(r, t)^{NANO} \quad (\text{III-96})$$

- et la **continuité du courant entre les deux échelles (équation II-19)** :

$$J(r, t)\gamma = S_{e^-}(r, t) \quad (\text{III-97})$$

La densité de courant $J(r, t)$ en (III-97) est imposée par le modèle électronique MICROscopique. Le modèle NANOScopique impose à ce dernier le potentiel électronique $\psi(r, t)$.

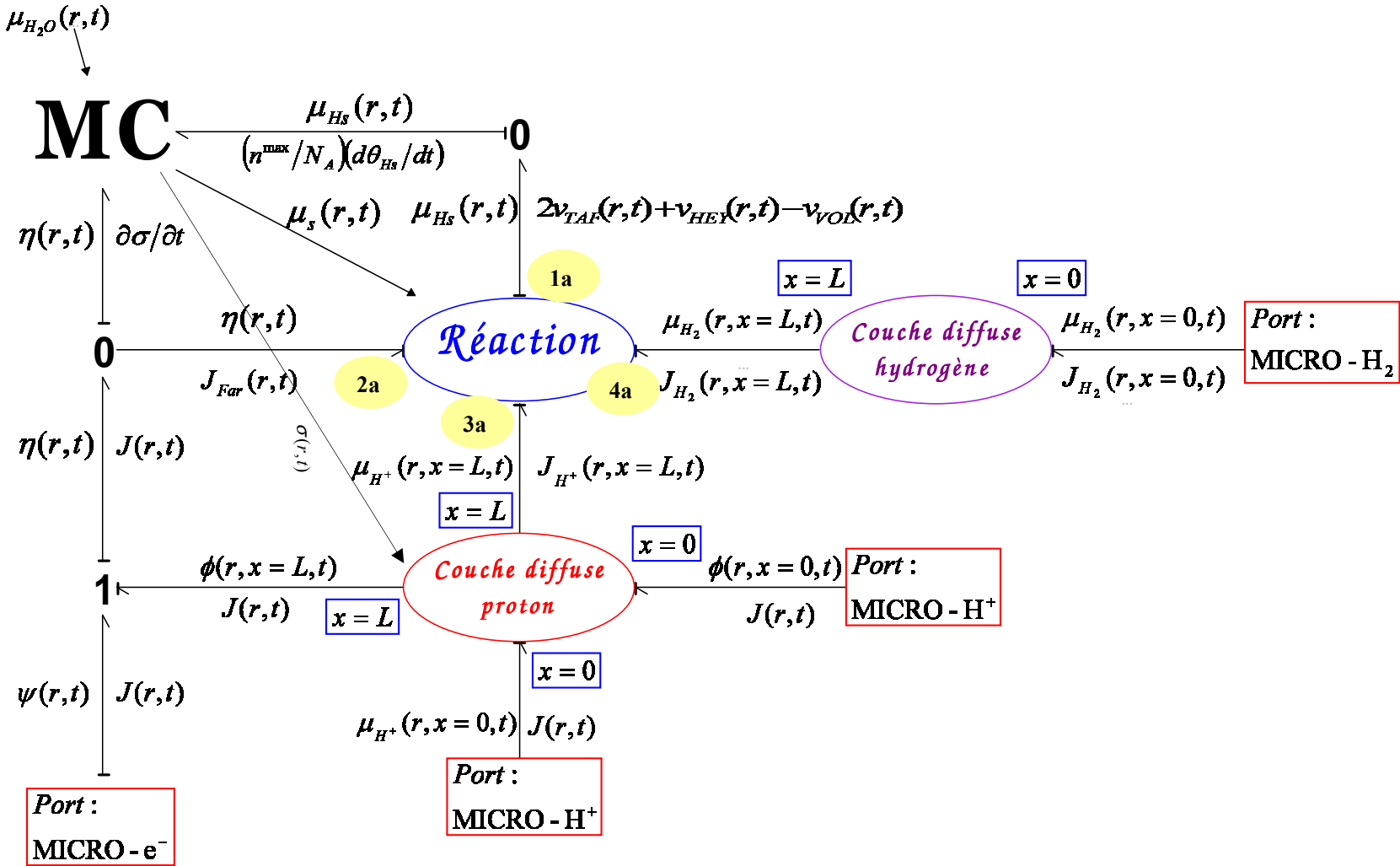


Figure III-9 : Représentation Bond Graph du couplage anodique entre les modèles de couche compacte, réaction électrochimique et couche diffuse.

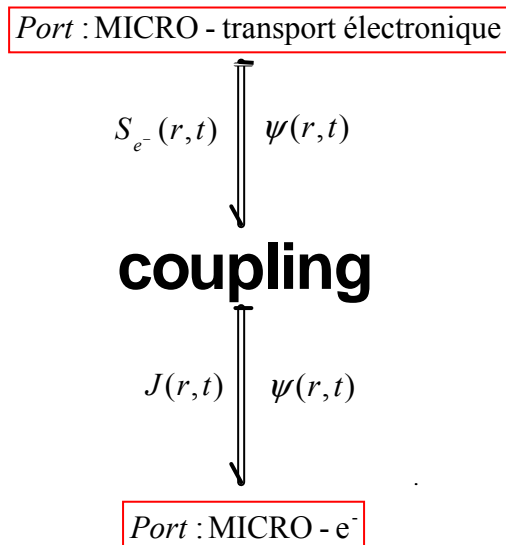


Figure III-10 : Elément **coupling** liant les échelles MICROscopique (au-dessus) et NANOScopique (au-dessous) du transport électronique.

L'élément noté par le symbole **MC** a deux ports : un premier avec pour paire de variables conjuguées, la variation du taux de recouvrement et le potentiel chimique de l'espèce intermédiaire Hs $\left(\left(n^{\max} / N_A \right) d\theta_{Hs} / dt, \mu_{Hs}(r,t) \right)$, et un deuxième avec pour paire de variables la variation de la densité de charge électronique et la surtension de Frumkin $(\partial\sigma/\partial t, \eta(r,t))$. Cet élément représente l'accumulation (adsorption) des molécules d'eau sur la surface catalytique, décrite plus haut, à travers la relation constitutive (III-93). Il a trois signaux (notés avec des flèches) :

- un signal rentrant qui indique que cet élément peut être modulé par le potentiel chimique de l'eau μ_{H_2O} dans la couche diffuse (ce qui permettrait de coupler le modèle avec un modèle décrivant le transport de l'eau). Le couplage viendrait par Θ_{H_2O} en (III-93) ;
- un signal sortant vers le composant **réaction**, qui donne le potentiel chimique des sites libres $\mu_s(r,t)$ recouvrant la surface catalytique (équation III-67) ;
- un signal sortant vers le composant **couche diffuse**, qui lui donne la densité de charge électronique $\sigma(r,t)$ (équations (III-34) et (III-68)) ;

L'élément noté **1** exprime le bilan de potentiels (équation III-32) :

$$\psi(r,t) = \eta(r,t) + \phi(r, x = L, t) \quad (\text{III-98})$$

L'élément **0** à trois ports, représente le bilan de densités de courants (III-68). L'élément **0** à deux ports, exprime le bilan d'espèces intermédiaires (III-63).

Enfin, le composant **réaction**, a quatre ports :

- le port noté **4a**, connecté au modèle du transport de l'hydrogène dans la couche diffuse, qui impose le potentiel chimique de l'hydrogène à $x = L$ $\mu_{H_2}(r, x = L, t)$;
- le port noté **3a**, lié au modèle du transport protonique dans la couche diffuse, qui impose le potentiel chimique du proton à $x = L$ $\mu_{H^+}(r, x = L, t)$;
- le port noté **2a**, qui a comme variables conjuguées le courant Faradique $J_{Far}(r, t)$ et la surtension de Frumkin $\eta(r, t)$;
- et le port noté **1a**, qui a comme variables conjuguées le bilan de vitesses (III-63) $-v_{VOL} + v_{HEY} + 2v_{TAF}$, et le potentiel chimique de l'espèce intermédiaire μ_{H_s} ;

Le Bond Graph associé à ce composant est détaillé sur la Figure III-11. Il est constitué par :

- un élément **TF** (II) de module F couplant les efforts ($\eta(r, t)$ et $F\eta(r, t)$) entre eux dans un rapport F et les flux ($J_{Far}(r, t)$ et $J_{Far}(r, t)/F$) entre eux dans le rapport inverse :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta(r, t) \times F = F\eta(r, t) \\ J_{Far}(r, t) \times \frac{1}{F} = \frac{J_{Far}(r, t)}{F} \end{array} \right. \quad (\text{III-99})$$

- une partie composée de trois éléments **MR** dissipateurs d'énergie représentant les cinétiques réactionnelles (III-60-62) modulées par le potentiel chimique $\mu_s(r, t)$. Les relations constitutives associées à ces éléments sont non linéaires, définies en fonction des *affinités électrochimiques* \tilde{A}_k [Bockris (1966)] [Besson (1984)] [Prigogine et Kondepudi (1999)].
- et une partie (I) qui représente une structure de jonction liant les variables de port aux éléments **MR**.

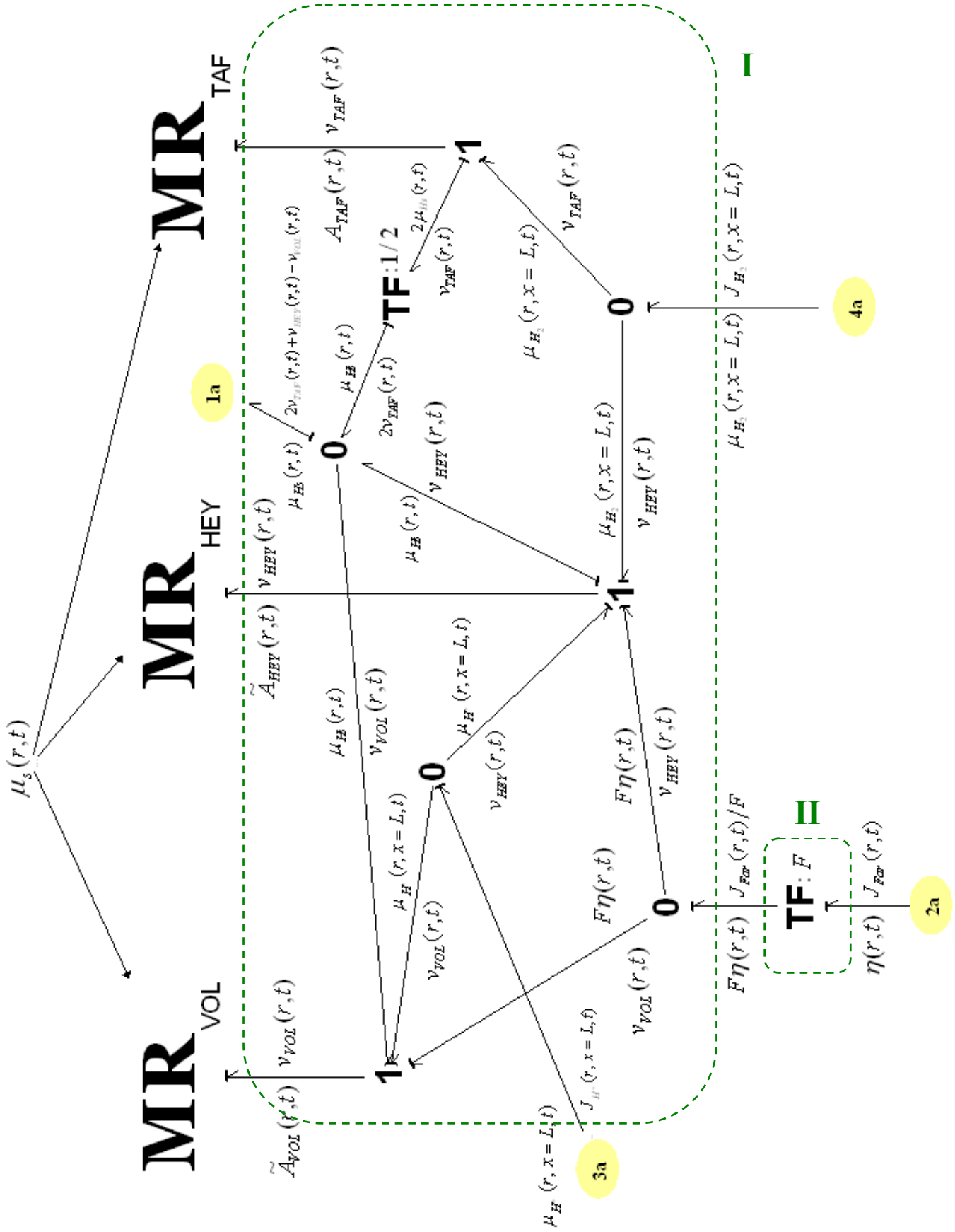


Figure III-11 : Représentation Bond Graph du mécanisme d'oxydation de l'hydrogène Tafel-Heyrovsky-Volmer.

Le Bond Graph de la Figure III-12, représente, pour la cathode, le couplage entre les modèles de couche diffuse, de couche compacte et des réactions électrochimiques, où nous montrons aussi la causalité choisie pour nos simulations (cf. Chapitre IV). La différence principale avec le Bond Graph décrivant l'anode (cf. Figure III-9), est (mise à part les variables) que l'élément **MC** a maintenant trois ports : un port associé aux variables conjuguées $(\partial\sigma/\partial t, \eta(r, t))$, et deux ports associés aux variations du recouvrement et des potentiels chimiques d'espèces intermédiaires, car nous avons deux espèces intermédiaires.

De plus le composant **réaction** est modulé par le potentiel chimique de l'eau dans la couche diffuse, du fait que Θ_{H_2O} intervient dans les expressions des vitesses de réaction (III-76-77). La Figure III-13 nous montre le Bond Graph associé au modèle de réaction. Ce Bond Graph est analogue à celui de l'anode.

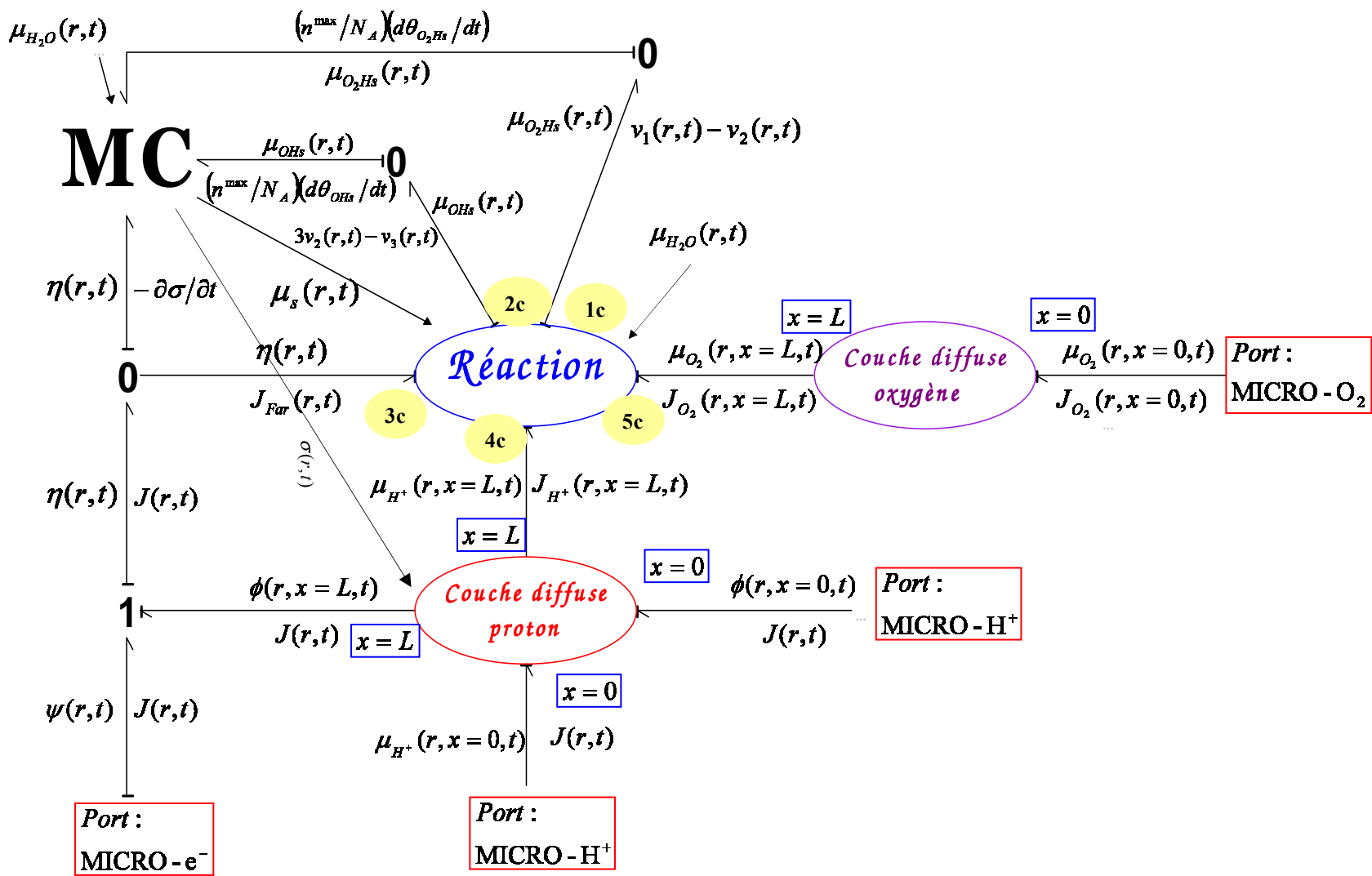


Figure III-12 : Représentation Bond Graph du couplage cathodique entre les modèles de couche compacte, réaction électrochimique et couche diffuse.

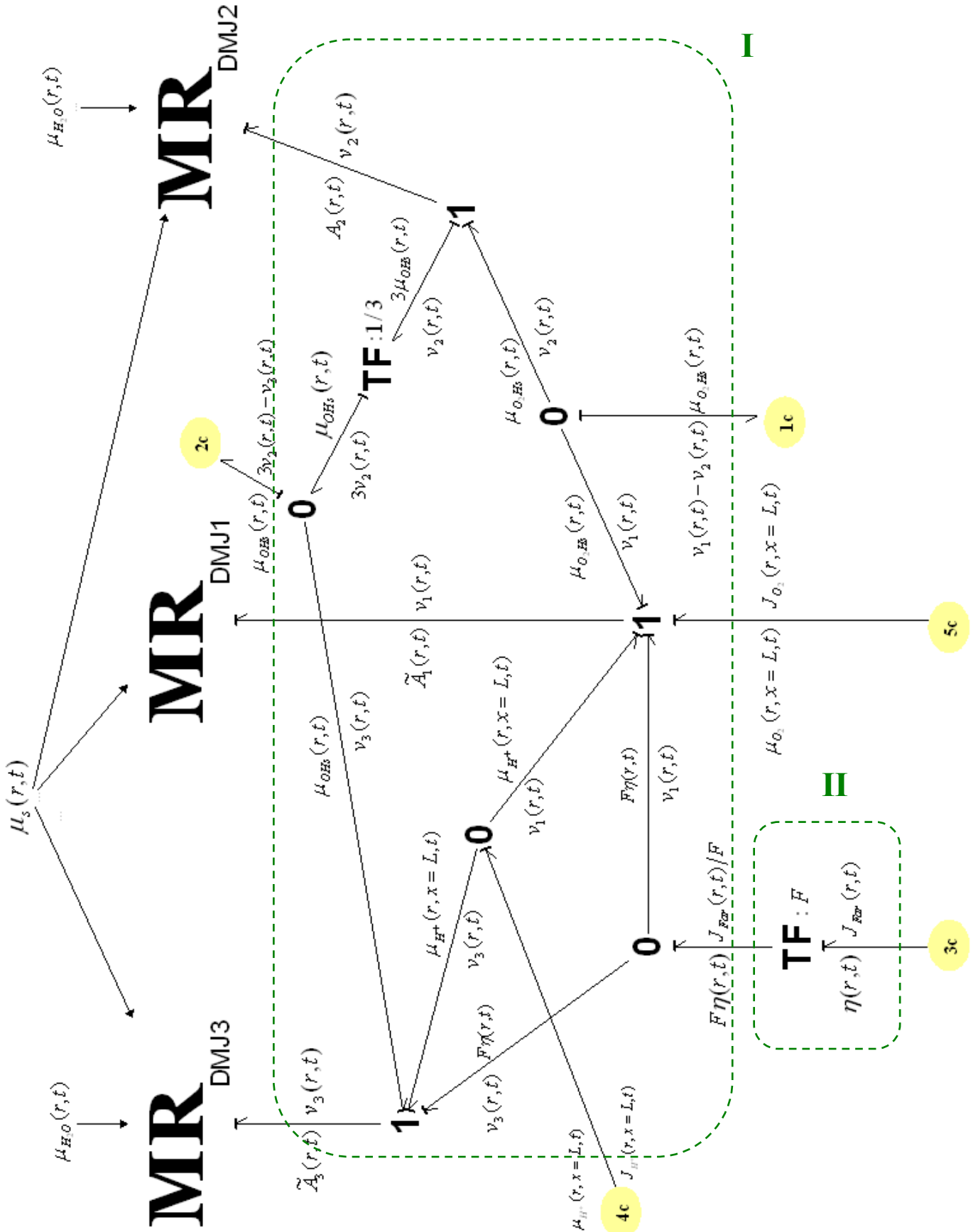


Figure III-13 : Représentation Bond Graph du mécanisme de réduction de l'oxygène de Damjanovic.

III-3. CONCLUSIONS

Dans ce Chapitre nous avons présenté les modèles NANOScopiques anodique et cathodique, noyaux de notre modèle multiéchelle. Ces modèles sont basés sur une nouvelle description interne de la dynamique de la double couche électrochimique, en couplant les phénomènes de transport dans la couche diffuse, les réactions électrochimiques et l'adsorption d'eau dans la couche compacte.

Nous avons aussi présenté la structure Bond Graph de ces modèles, en mettant en évidence leur caractère hiérarchisé, modulaire et réutilisable, et en discutant les connexions à travers leurs ports aux modèles à l'échelle MICROScopique.

Comme nous l'expliquons dans le Chapitre suivant, nous avons implémenté notre modèle dans les logiciels commerciaux Matlab[®]-Simulink[®] et Femlab[®], en créant ainsi l'algorithme de simulation MEMEPHYS.

CHAPITRE IV

L'ALGORITHME *MEMEPHYS** : SIMULATIONS ET ETUDES DE COMPORTEMENT

Dans ce Chapitre, nous présentons l'algorithme MEMEPHYS (Modèle Electrochimique Multi-Echelle Physique) que nous avons développé pour résoudre notre modèle multiéchelle. MEMEPHYS est un logiciel de simulation du fonctionnement dynamique d'une monocellule de PEFC, focalisé sur les phénomènes électrochimiques présentés dans les Chapitres II et III.

Nous montrons ici quelques résultats de simulation en régime dynamique et stationnaire et des études de sensibilité, desquels découlent des conclusions intéressantes. Il ne s'agit pas seulement de pouvoir reproduire le comportement d'une PEFC (n'importe quel modèle ayant suffisamment de paramètres ajustables doit y parvenir), mais aussi de montrer comment les mécanismes adoptés pour le modèle permettent d'expliquer ce comportement.

MEMEPHYS calcule dynamiquement le comportement dynamique des potentiels d'électrode et le potentiel de cellule, en réponse à une perturbation en courant, température ou pression de gaz réactifs. Il calcule aussi l'évolution dynamique des différentes variables d'état : taux de recouvrement d'intermédiaires et de dipôles, concentration d'espèces, potentiels électriques.

* La sonorité de MEMEPHYS (prononcez comme « même-fils ») est celle de Memphis, traduction grecque de l'égyptien antique qui veut dire « la bonne place ». Notre modèle trouve sa « bonne place » entre les modèles atomistiques (type Monte Carlo et Dynamique Moléculaire) et les modèles de type circuit analogique (cf. Chapitre VI).

IV-1. LA STRUCTURE DE L'ALGORITHME MEMEPHYS ET SES PARAMETRES

Nous avons conçu MEMEPHYS sur le support de deux logiciels commerciaux, fonctionnant sous un environnement Matlab[®] (cf. Annexe VII):

- Simulink[®] pour résoudre les conditions aux frontières des NANO (mécanismes de réaction, adsorption dipolaire, surtension de Frumkin...) et des MICROmodèles (courant demandé, pression des gaz réactifs, température de cellule), ainsi que le MICROtransport monodimensionnel des réactifs dans le milieu Nafion[®] et les MICROtransports électronique et protonique dans l'épaisseur des électrodes (en utilisant la *méthode des volumes finis*).
- Femlab[®] pour résoudre, par la *méthode des éléments finis*, les NANOTransports monodimensionnels des protons et des réactifs dans les couches diffuses.

Le tracé et l'exploitation des résultats de calcul (profils de concentration, spectres d'impédance, etc) a été réalisé à l'aide de fonctions Matlab[®]. Le processeur employé pour les calculs est un Intel[®] Pentium[®] 4, CPU 2 GHZ, 1Go de RAM.

L'algorithme a comme entrées (notre choix de causalité) :

1. Les perturbations dynamiques,

- $I(t)$, le courant demandé au cœur de pile par une charge extérieure
- $P_{Anode}(t)$, la pression totale anodique imposée par le banc de tests
- $P_{Cathode}(t)$, la pression totale cathodique imposée par le banc de tests
- $T_{Cellule}(t)$, la température de cellule imposée par le banc de tests

où les fonctions du temps peuvent être des sinusoides, des échelons, des balayages ou des constantes (signaux stationnaires).

2. Les paramètres géométriques

- $S_{CAAnode}$ et $S_{CACathode}$, les surfaces frontales de l'anode et de la cathode (si égales, surface de l'EME).
- e_M , l'épaisseur de l'électrolyte membrane polymère
- $e_{CAAnode}$ et $e_{CACathode}$, les épaisseurs de l'anode et de la cathode
- γ_{Anode} et $\gamma_{Cathode}$, les surfaces actives spécifiques anodique et cathodique
- d , l'épaisseur des couches compactes anodique et cathodique

3. Les propriétés physico-chimiques

- $D_{H_2/Nafion}$, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le milieu Nafion[®]
- $D_{O_2/Nafion}$, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le milieu Nafion[®]
- Θ_{H_2O} , la fraction volumique d'eau dans le Nafion[®]
- C_{FIX^-} , la concentration des sites sulfonés
- ϵ_{CC} , les permittivités électriques de la couche compacte anodique et cathodique
- ϵ_{CD} , les permittivités électriques de la couche diffuse anodique et cathodique
- ν_{CD} , les perméabilités magnétiques de la couche diffuse anodique et cathodique
- μ , le moment dipolaire de la molécule d'eau
- ΔG_C , la contribution « chimique » à l'enthalpie libre totale de l'adsorption dipolaire anodique et cathodique
- $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ et k_{-3} , les paramètres cinétiques du mécanisme de réduction de l'oxygène
- $k_{TAF}, k_{-TAF}, k_{HEY}, k_{-HEY}, k_{VOL}$ et k_{-VOL} , les paramètres cinétiques du mécanisme d'oxydation de l'hydrogène
- α_{HEY} et α_{VOL} , les coefficients de transfert électronique dans l'oxydation de l'hydrogène
- α_1 et α_3 , les coefficients de de transfert électronique dans la réduction de l'oxygène

L'algorithme a comme sorties :

- $U(t)_{cellule}$, le potentiel de cellule
- $\psi(r,t)$, les potentiels électroniques anodique et cathodique
- $\phi(r,x,t)$, les potentiels ioniques (protoniques) anodique et cathodique
- $\eta(r,t)$, les surtensions de Frumkin anodique et cathodique
- $\sigma(r,t)$, les densités de charge électronique anodique et cathodique
- $C_{H_2}(r,x,t)$, la concentration d'hydrogène
- $C_{O_2}(r,x,t)$, la concentration d'oxygène
- $C_{H^+}(r,x,t)$, les concentrations protoniques anodique et cathodique
- $\theta_s(r,t)$, les taux de recouvrement par des sites libres anodique et cathodique
- $\vec{\theta}(r,t)$, les taux de recouvrement par des dipôles DOWN anodique et cathodique
- $\overleftarrow{\theta}(r,t)$, les taux de recouvrement par des dipôles UP anodique et cathodique
- $\theta_{H_s}(r,t)$, le taux de recouvrement par l'intermédiaire H_s (anode)
- $\theta_{HO_2s}(r,t)$, le taux de recouvrement par l'intermédiaire HO_2s (cathode)
- $\theta_{HOs}(r,t)$, le taux de recouvrement par l'intermédiaire HOs (cathode)

et toutes les variables intermédiaires. Concernant les conditions initiales, nous imposons :

- $C_{H_2}(z,x,t=0) = C_{H_2}(z=0)$, donnée par la relation de Henry (II-13) et (II-2) en fonction de la pression anodique totale
- $C_{O_2}(z,x,t=0) = C_{O_2}(z=0)$, donnée par la relation de Henry (II-14) et (II-3) en fonction de la pression cathodique totale
- $C_{H^+}(r,x,t=0) = C_{FIX}$ (dans l'anode et dans la cathode)
- $\phi(r,x,t=0) = 0$ dans l'anode, et $\phi(r,x,t=0) = -I(t=0) \times \frac{e_M}{S_{EME} g_{H^+}}$ dans la cathode
- $\frac{\partial \phi}{\partial t}(r,x,t=0) = 0$ (dans l'anode et la cathode)

- $\frac{\partial \sigma}{\partial t}(r, t = 0) = 0$ (dans l'anode et la cathode)
- $\theta_{H_s}(r, t = 0) = 0$
- $\theta_{HO_2s}(r, t = 0) = 0$
- $\theta_{HO_s}(r, t = 0) = 0$

Notons qu'il s'agit des conditions initiales pour le calcul et non pas de l'expérience (que nous ne connaissons pas). Un régime stationnaire peut être calculé par simulation et utilisé comme condition initiale pour un calcul suivant (cette technique est surtout utilisée pour la simulation des spectres d'impédance afin de gagner en temps de calcul). Ce régime stationnaire ne dépend pas des conditions initiales choisies ici.

Nous présentons la structure de calcul du modèle de chaque électrode sur la Figure IV-1, mettant en évidence une fois de plus le caractère modulaire de notre modèle.

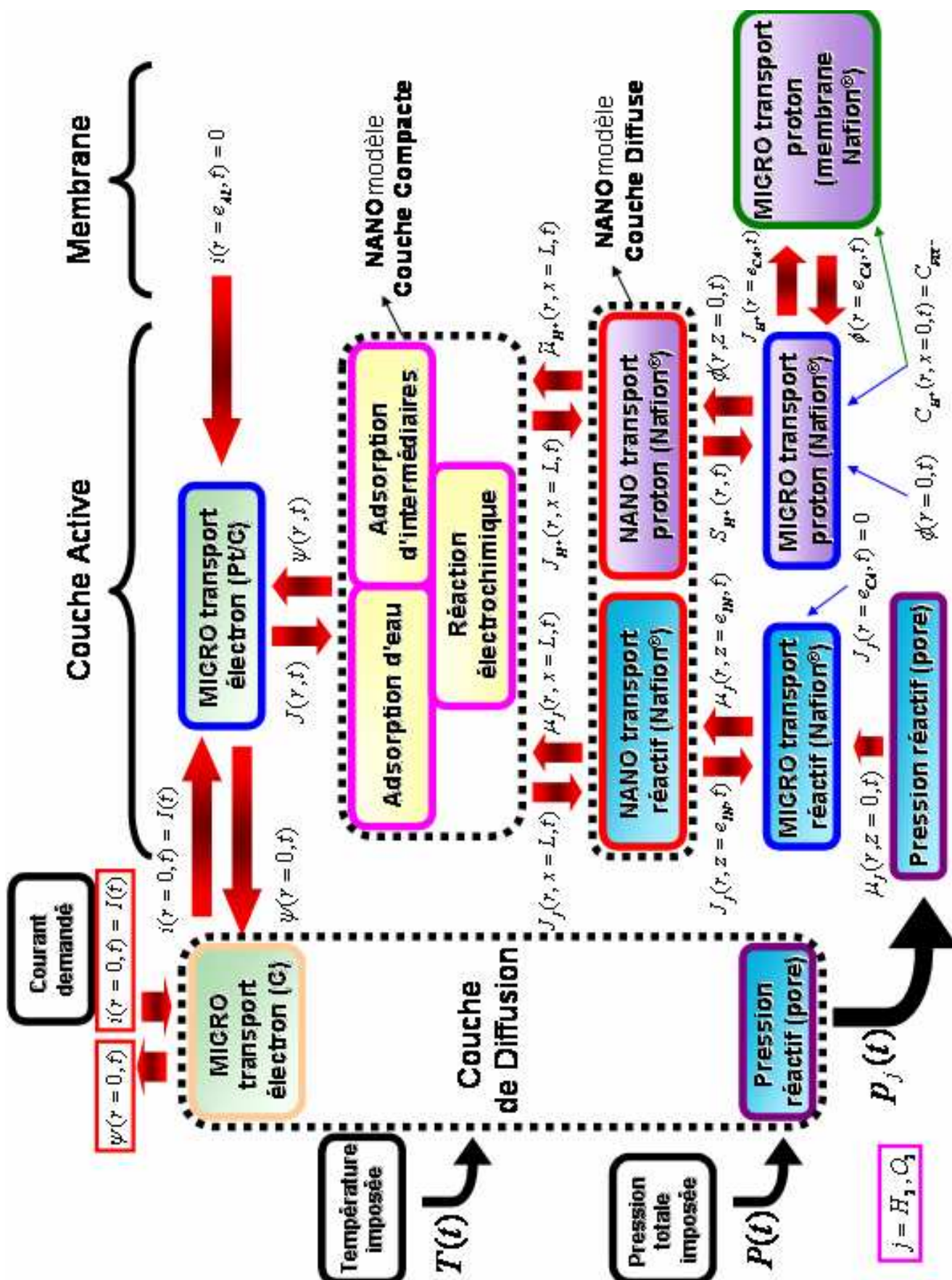


Figure IV-1 : Structure du modèle numérique MEMEPHYS d'une électrode.

Quand ce n'est pas précisé dans les légendes, nous avons utilisé pour nos simulations les valeurs de paramètres données dans le Tableau IV-1.

		Unités	Références
Paramètres	$\gamma = 5.59 \times 10^7$	m ² /m ³	Ce travail
	$e_M = 50 \times 10^{-6}$	m	[Paxitech]
	$e_{NI} = 10^{-7}$	m	Ce travail et [Inaba et al. (1996)]
	$e_{CA} = 15 \times 10^{-6}$	m	[Paxitech]
	$S_{EME} = 2.1 \times 10^{-4}$	m ²	Ce travail
	$C_{FIX} = 1200$	mol/m ³	[Bernardi et Verbrugge (1992)] [Gerbaux (1996)] [Maggio et al. (2001)] [Berning et al. (2002)] [Friede (2003)]
	$\alpha_{HEY} = \alpha_{VOL} = 0.5$ $\alpha_1 = 0.8, \alpha_3 = 0.99$	Sans dimension	Ce travail
	$\epsilon_{CCA} = 6 \times \epsilon_0$	C/(Volt.m)	[Bockris et Khan (1993)]
	$\epsilon_{CCC} = 4 \times \epsilon_0$	C/(Volt.m)	[Bockris et Khan (1993)]
	$\epsilon_{CD} = 20 \times \epsilon_0$ (la même valeur dans l'anode et dans la cathode)	C/(Volt.m)	[Bockris et Khan (1993)]
	$\Delta G_C^0 = 1$	kJ/mol	[Tarmyshov (2004)]
	$k_{TAF} = 10^{-1}$ $k_{HEY} = 10^{-8}$ $k_{-HEY} = 10^{-6}$ $k_{-VOL} = 10^{-5}$ $k_3 = 10^8$	m/sec	Ce travail, [Harrington et Conway (1987)] [Gerbaux (1996)] [Antoine et al. (2001)]
	$k_{-TAF} = 10^{-1}$ $k_{VOL} = 10^{-2}$ $k_{-1} = 10^{-5}$ $k_2 = 10^8$ $k_{-2} = 10^{-2}$ $k_{-3} = 1$	mol/(m ² .sec)	Ce travail et [Harrington et Conway (1987)]
	$k_1 = 10^4$	m ⁴ /(mol.sec)	Ce travail
	$\lambda = 14$	Sans Dimension	[Gerbaux (1996)]
	$\Theta_{H_2O} = 1.435 + 0.0022\lambda - \frac{2.75}{\lambda} - 0.13 \ln \lambda$ (dans l'anode et dans la cathode)	Sans Dimension	[Meier et Eigenberger (2004)]
$L = 10^{-9}$	m	Cf. Paragraphe IV-2	

Tableau IV-1 : Valeur de paramètres utilisés dans les modèles anodique et cathodique.

Dans le Paragraphe IV-2 suivant, nous présentons une **étude de comportement** du modèle en régime stationnaire, ainsi qu'une **analyse de sensibilité** aux paramètres géométriques. Dans le Paragraphe IV-3 nous présentons une étude de sensibilité de son comportement en régime dynamique (spectres d'impédance) aux conditions de fonctionnement et aux paramètres géométriques.

IV-2. ETUDE DE COMPORTEMENT DU MODELE D'EME EN REGIME STATIONNAIRE

IV-2-a) Sensibilité aux conditions de fonctionnement

Sur la Figure IV-2, nous montrons les potentiels électroniques stationnaires $\bar{\psi}(r=0)$ anodique et cathodique, ainsi que le potentiel de cellule \bar{U}_{cell} (équation (II-1)) en fonction du courant stationnaire \bar{I} (courbe de polarisation).

Remarquons d'abord que MEMEPHYS calcule un bon ordre de grandeur pour le potentiel à l'abandon de la pile (potentiel de cellule correspondante au courant demandé nul). Dans les PEFC cette valeur est comprise entre 0.8 et 1.1 Volts en pratique.

L'allure de la courbe de polarisation et l'ordre de grandeur du *courant limite* calculés, sont en bon accord avec les observations expérimentales courantes (cf. Chapitre I) [Escribano (1995)] [Diard et Montella (1996)] [Walkiewicz (2001)] [Candusso (2002)].

C'est essentiellement le potentiel cathodique qui génère la forme de la courbe de polarisation résultante, en accord avec des mesures expérimentales sur des *électrodes de référence* [Martinet]. Les potentiels électroniques anodique et cathodique divergent vers 0 (ψ_C) et vers l'infini (ψ_A) pour des courants suffisamment forts.

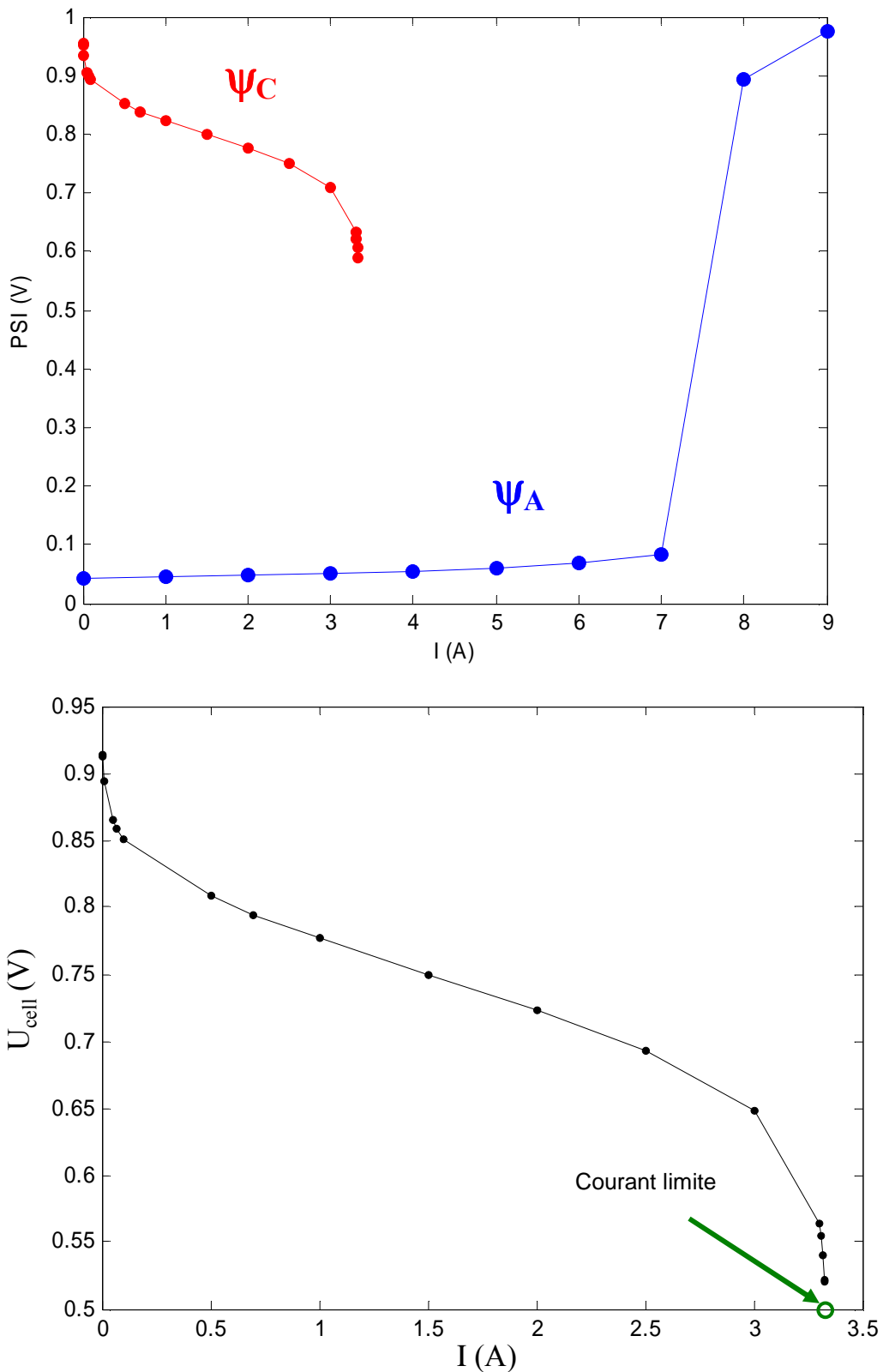


Figure IV-2 : Potentiels stationnaires anodique et cathodique (a) et courbe de polarisation résultante (b) calculée par la relation (II-1). $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Les courbes sur la Figure IV-2 résultent des mécanismes locaux pris en compte dans le modèle, et que MEMEPHYS permet d'analyser. A titre d'exemple, regardons le comportement du modèle anodique NANOsopique (pour la cathode les discussions qui suivent sont analogues).

La Figure IV-3 montre les concentrations stationnaires d'hydrogène à $x=L$ à l'échelle NANOsopique, en fonction du courant \bar{I} . Comme on peut s'y attendre, la concentration d'hydrogène diminue de façon linéaire avec l'augmentation du courant.

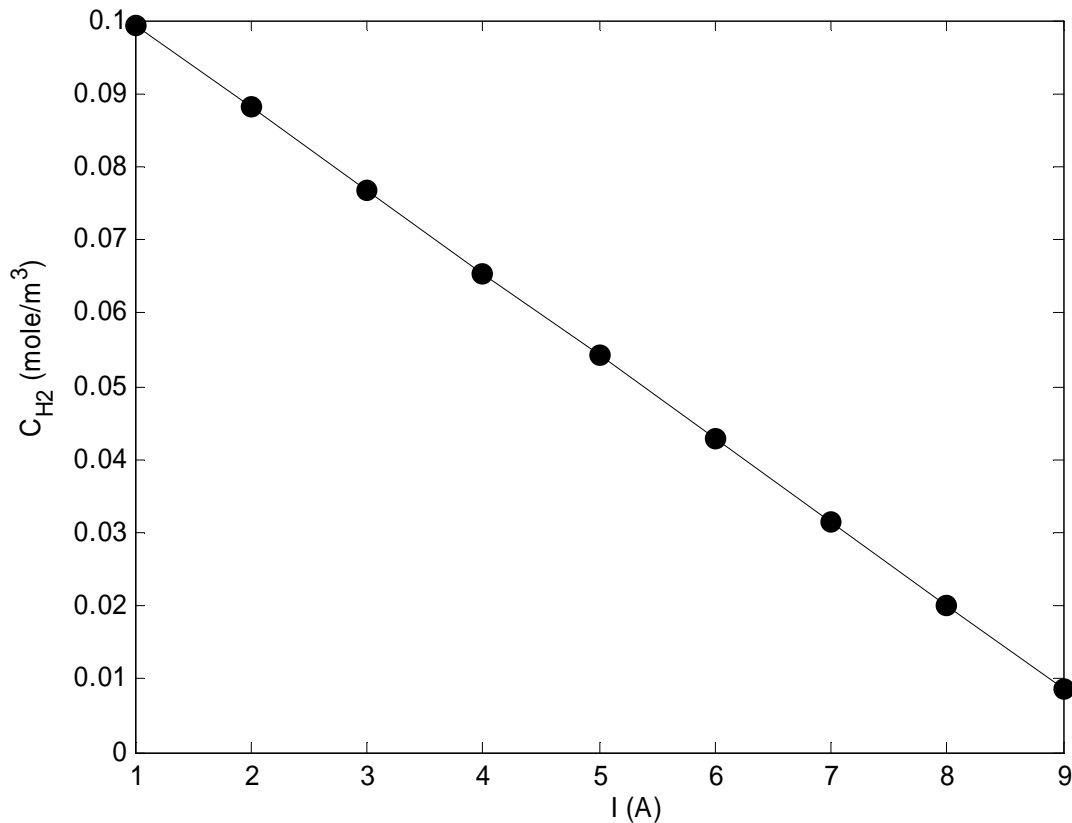


Figure IV-3 : Concentration stationnaire d'hydrogène à $x=L$ en fonction du courant nominal \bar{I} . $P_A = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Par ailleurs, la concentration protonique interfaciale augmente avec la valeur du courant, du fait de la production (Figure IV-4). En conséquence, cette concentration est toujours supérieure à $C_{H^+}(x=0,t) = C_{FLX}$. Son allure est exponentielle jusqu'à 7 A (Figure IV-4). Le caractère non linéaire de cette allure s'explique par le couplage non linéaire entre la diffusion et la migration dans l'expression du flux protonique (III-11). La croissance est ensuite spectaculaire, expliquant la dérive du potentiel électronique anodique.

Si dans notre modèle nous avons supposé l'existence d'un *électrolyte support*¹³ (hypothèse courante dans les expériences d'électrode tournante en électrochimie [Newman (1991)] [Barthel (1998)] [Bockris (1998)] [Scholz (2002)]) le profil de concentration protonique aurait été lui aussi linéaire. Bien entendu, cette supposition n'est pas judicieuse dans l'environnement d'une PEFC, car la conductivité ionique de l'électrolyte polymère est finie et faible (cf. Paragraphe I-1).

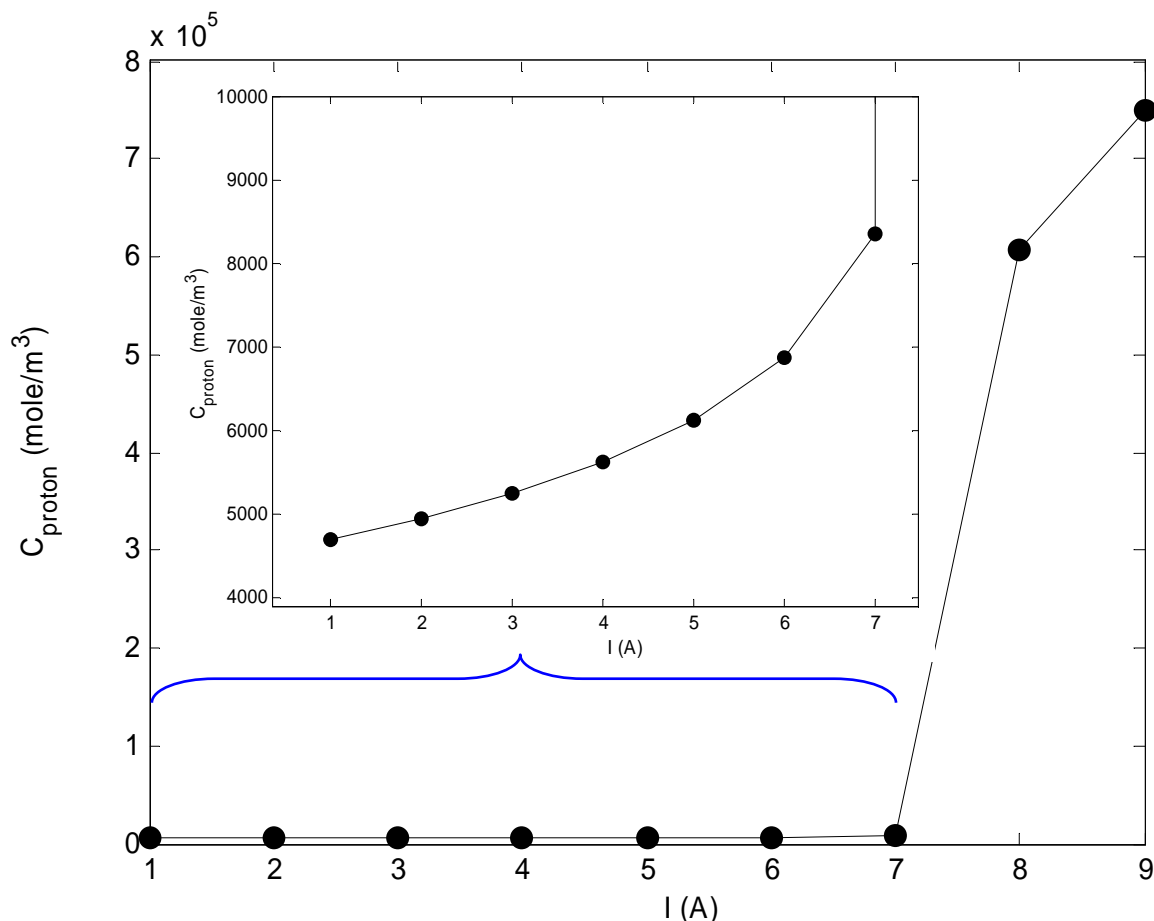


Figure IV-4 : Concentration stationnaires protonique à $x = L$ en fonction du courant nominal \bar{I} .
 $P_A = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

La surtension de Frumkin η calculée est positive et augmente lorsque le courant augmente (les électrons sont transférés de l'électrolyte au métal (Figure IV-5)). La densité de charge σ est négative et diminue lorsque le courant augmente en accord avec les équations (III-54) et (III-56) (Figure IV-6).

¹³ Composé ionique en forte concentration devant celles des espèces réagissant sur une électrode, et électrochimiquement inactif. Sa présence augmente considérablement la conductivité de la solution qui devient une équipotentielle électrique. La migration électrique devient ainsi négligeable.

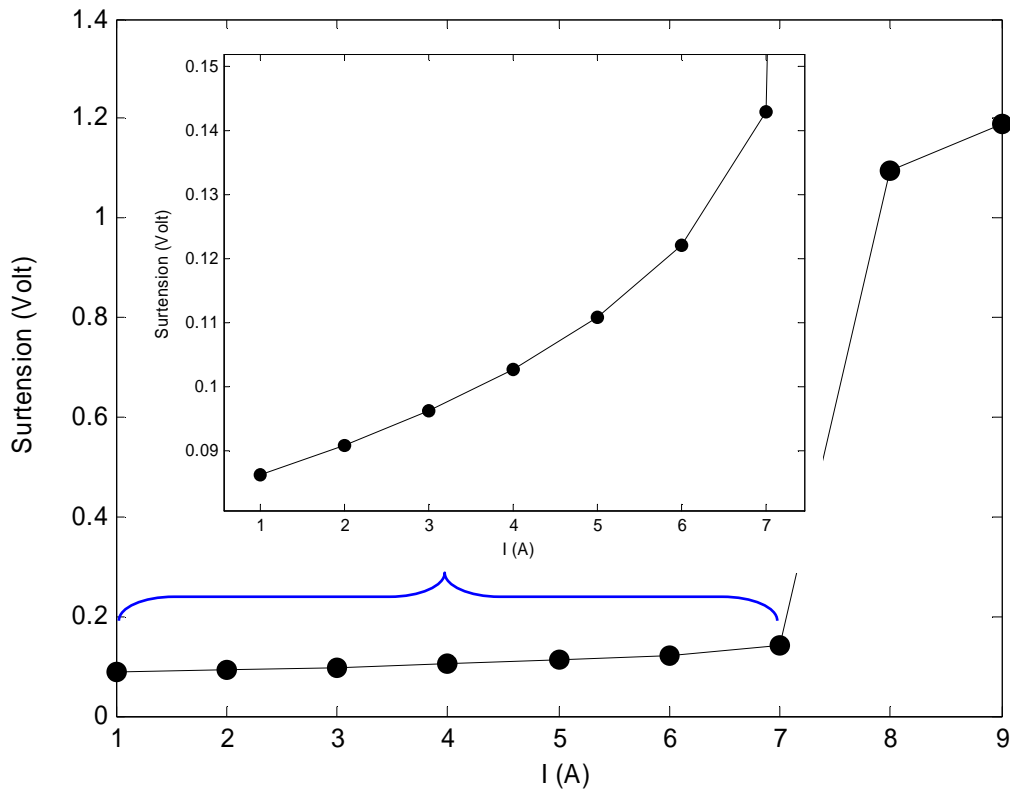


Figure IV-5 : Surtension de Frumkin anodique stationnaire en fonction du courant nominal $\bar{I} \cdot P_A = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

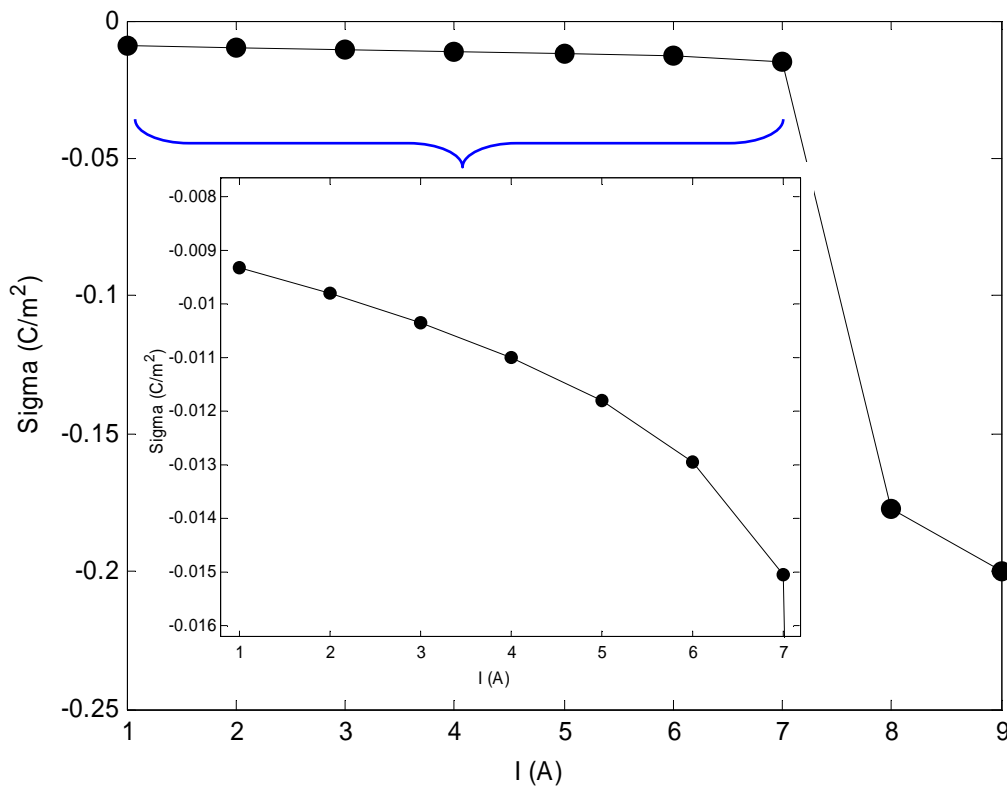


Figure IV-6 : Densité de charge électronique anodique en fonction du courant nominal $\bar{I} \cdot P_A = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Le fait que la surtension de Frumkin soit positive a pour conséquence que le taux de recouvrement par des dipôles « down » ($\bar{\theta}$) doit être plus important que celui par des dipôles « up » ($\bar{\theta}$), d'après notre modèle de couche compacte (équation (III-56)). C'est en effet ce que nous observons dans la Figure (IV-7), où nous représentons aussi les taux de recouvrement par les sites libres (θ_s) et par les intermédiaires Hs (θ_{Hs}).

Nous observons que le taux de recouvrement par de dipôles « down » augmente avec le courant. Le nombre de sites occupés par des dipôles « up », par des sites libres et par des intermédiaires Hs diminue, car de plus en plus de place est occupée par les dipôles « down ». Pour des courant supérieures à 7 A, l'augmentation brusque du taux de « down » à des valeurs proches de 1, provoque l'épuisement de la surface libre pour les intermédiaires, défavorisant ainsi le déroulement de la réaction.

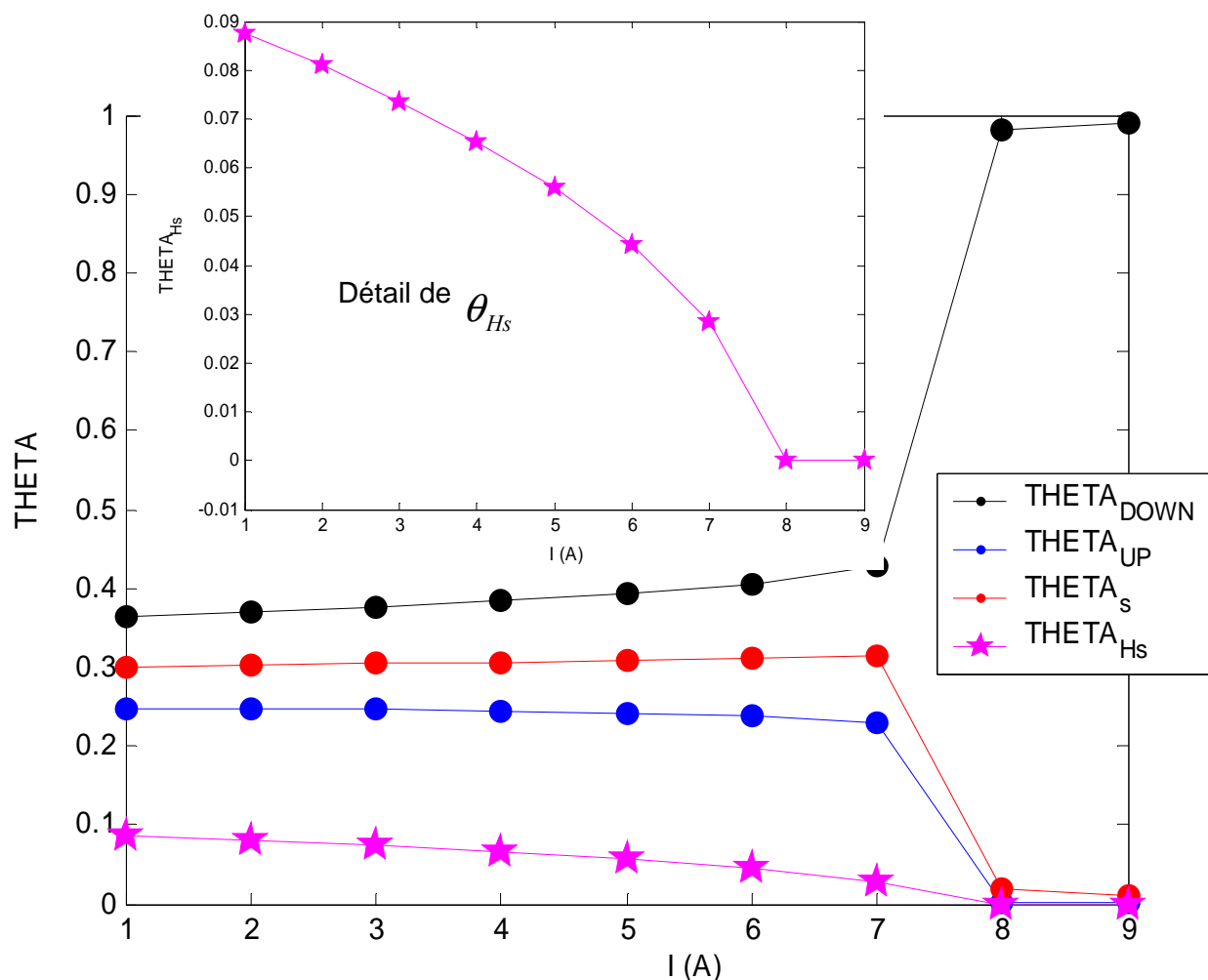


Figure IV-7 : Taux de recouvrement en fonction du courant nominal \bar{I} et détail de celui à l'espèce intermédiaire. $P_A = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Enfin, sur la Figure IV-8 nous montrons le potentiel ionique stationnaire ϕ à $x = L$, qui est négatif et diminue avec l'augmentation du courant.

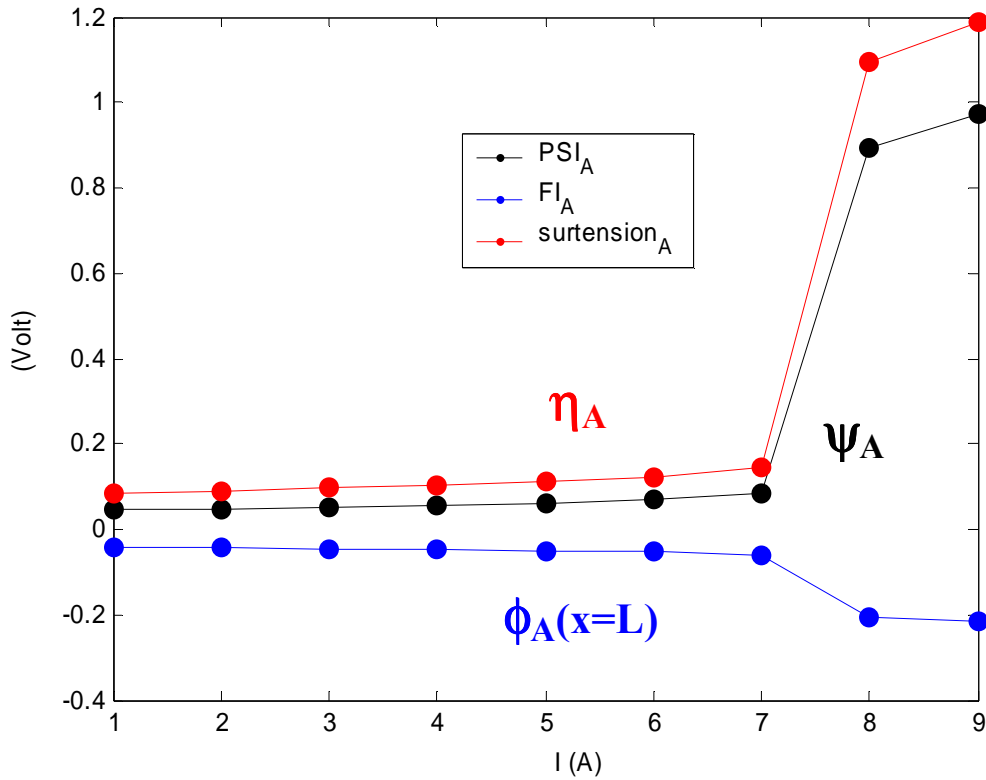


Figure IV-8 : Comparaison entre les potentiels électronique, ionique à $x = L$ et surtension de Frumkin en fonction du courant nominal \bar{I} . $P_A = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

En regardant les figures précédentes, nous pouvons remarquer que :

$$\phi_A(r = 0, x = L, t) < \phi_A(r = 0, x = 0, t) = 0 \quad (\text{IV-1})$$

et que

$$C_{H^+_A}(r = 0, x = L, t) > C_{H^+_A}(r = 0, x = 0, t) = C_{FIX^-} \quad (\text{IV-2})$$

En conséquence, à l'échelle NANOsopique, le moteur du flux des protons de l'interface Pt/C/Nafion[®] vers l'électrolyte (couche de Nafion[®] imprégné à l'échelle MICROsopique, cf. Figure II-1) est la diffusion (Figure IV-9). Celle-ci s'oppose à la force de migration (équation (III-11)) qui joue le rôle de « frein ». **Contrairement à ce qui se passe à l'échelle MICROsopique, les protons de la couche diffuse remontent le potentiel.**

De même, à l'interface cathodique les protons sont poussés vers la couche compacte par la diffusion, la migration étant un frein (Figure IV-10).

Sur les Figures IV-9 et IV-10, nous donnons les profils de potentiel et champs électriques « équivalents » à travers la couche compacte, obtenus à partir du signe de la surtension de Frumkin η . Enfin nous indiquons la densité de courant électronique à travers cette couche, ainsi que $J(r, t)$.

Nos calculs démontrent que la différence de potentiels $\psi - \phi(x=0)$ est toujours positive, dans l'anode et dans la cathode (cette différence est appelée *potentiel d'électrode* en électrochimie) (cf. Paragraphe I-3).

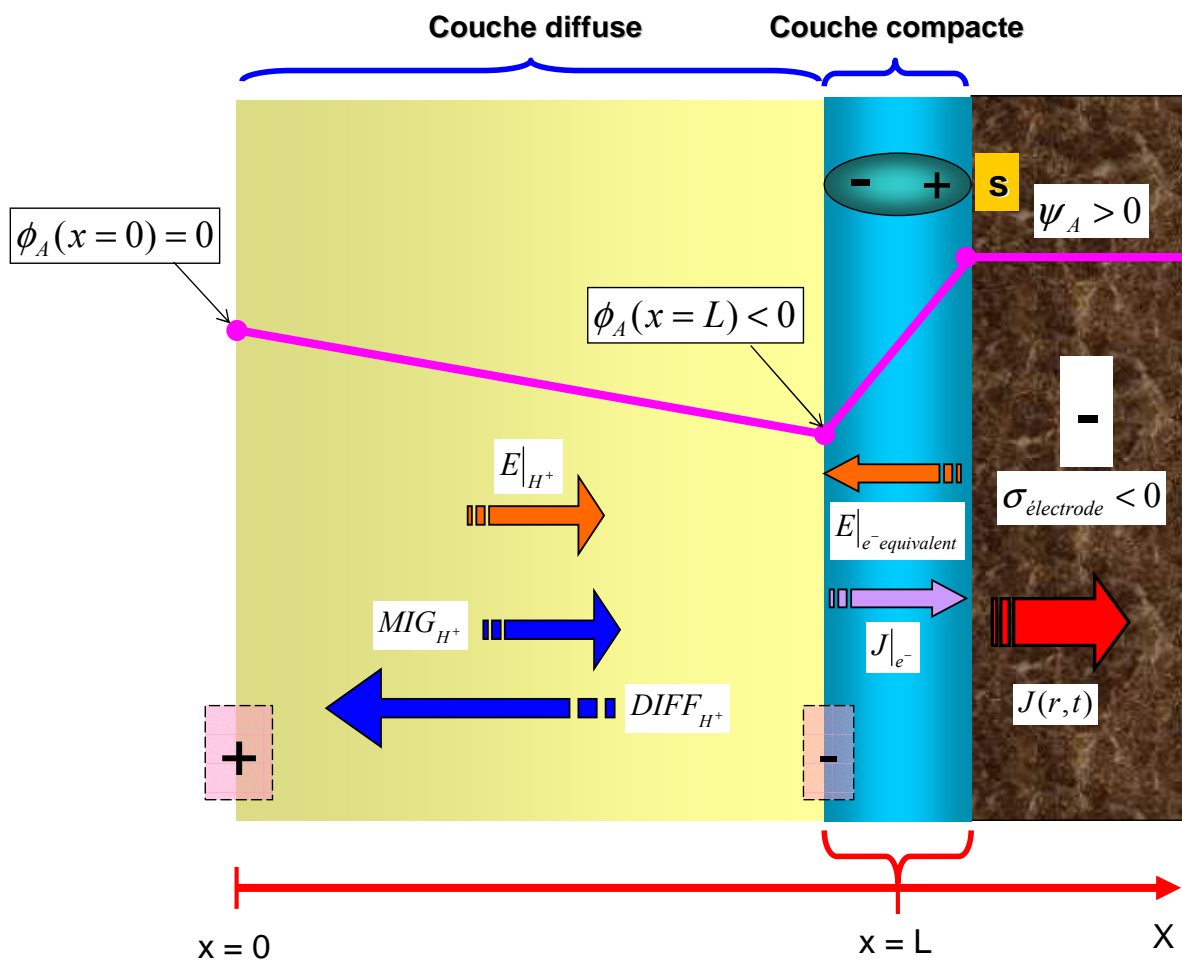


Figure IV-9 : Le profil de potentiel électrique et les flux selon l'épaisseur de la double couche anodique.

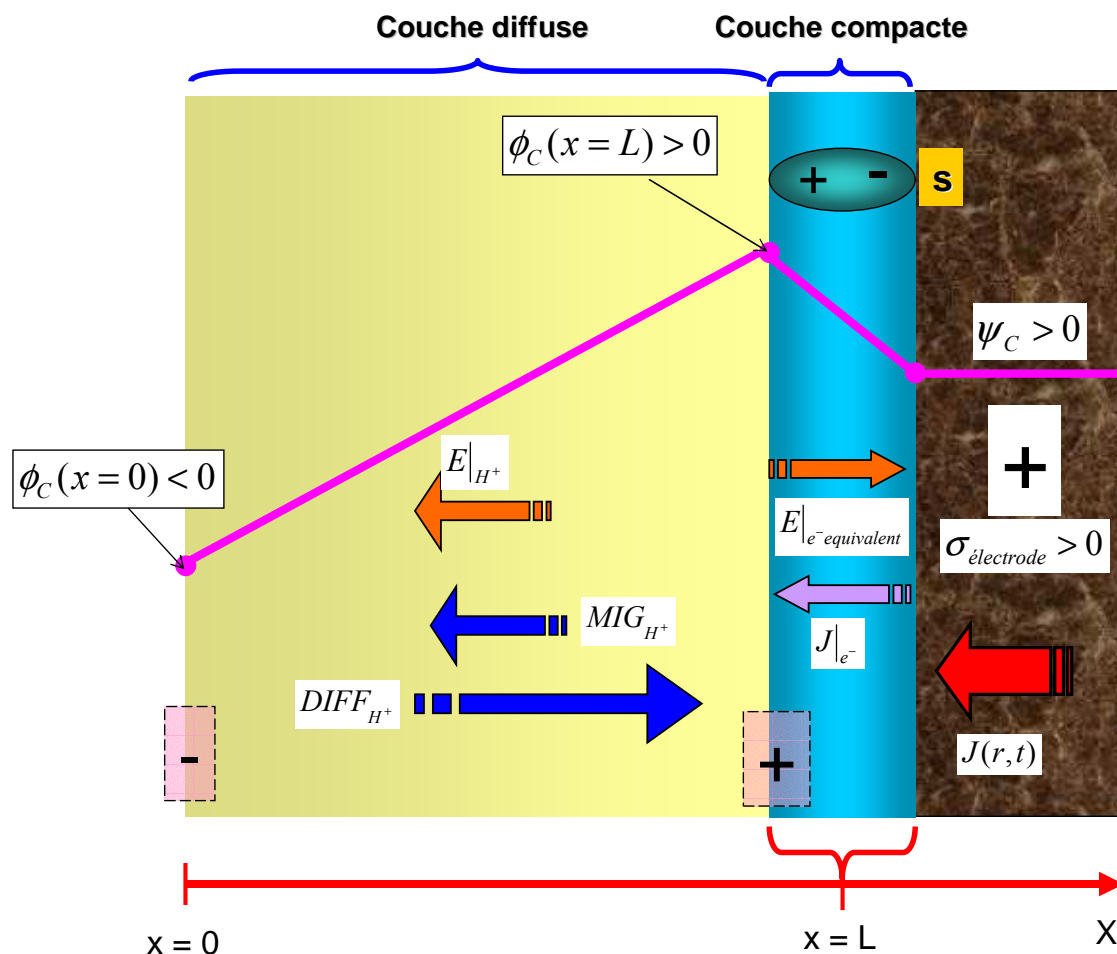


Figure IV-10 : Le profil de potentiel électrique et les flux selon l'épaisseur de la double couche cathodique.

Calcul de la longueur caractéristique du transport protonique dans la couche diffuse

Pour nos simulations nous fixons l'épaisseur maximale de la couche diffuse L à une valeur de l'ordre du nanomètre. Cette valeur n'est pas arbitraire, mais elle est issue d'une analyse de la longueur caractéristique du transport protonique dans la couche diffuse (toujours inférieure au nanomètre pour des courants inférieurs à 10 A).

La Figure IV-11 montre le profil de concentration protonique dans la couche diffuse anodique calculé pour $\bar{I} = 7$ A, et pour $L = 10^{-8}$ m. Nous pouvons constater que la concentration protonique à une distance de l'interface supérieure à environ un nanomètre est constante (égale à la concentration des sites sulfonés FIX^- (contre-ions)) : l'électroneutralité est atteinte. Cette longueur est liée à la *longueur de Debye* δ , distance de portée du potentiel, et qui est indépendante du valeur de courant \bar{I} comme nous le démontrons dans la suite.

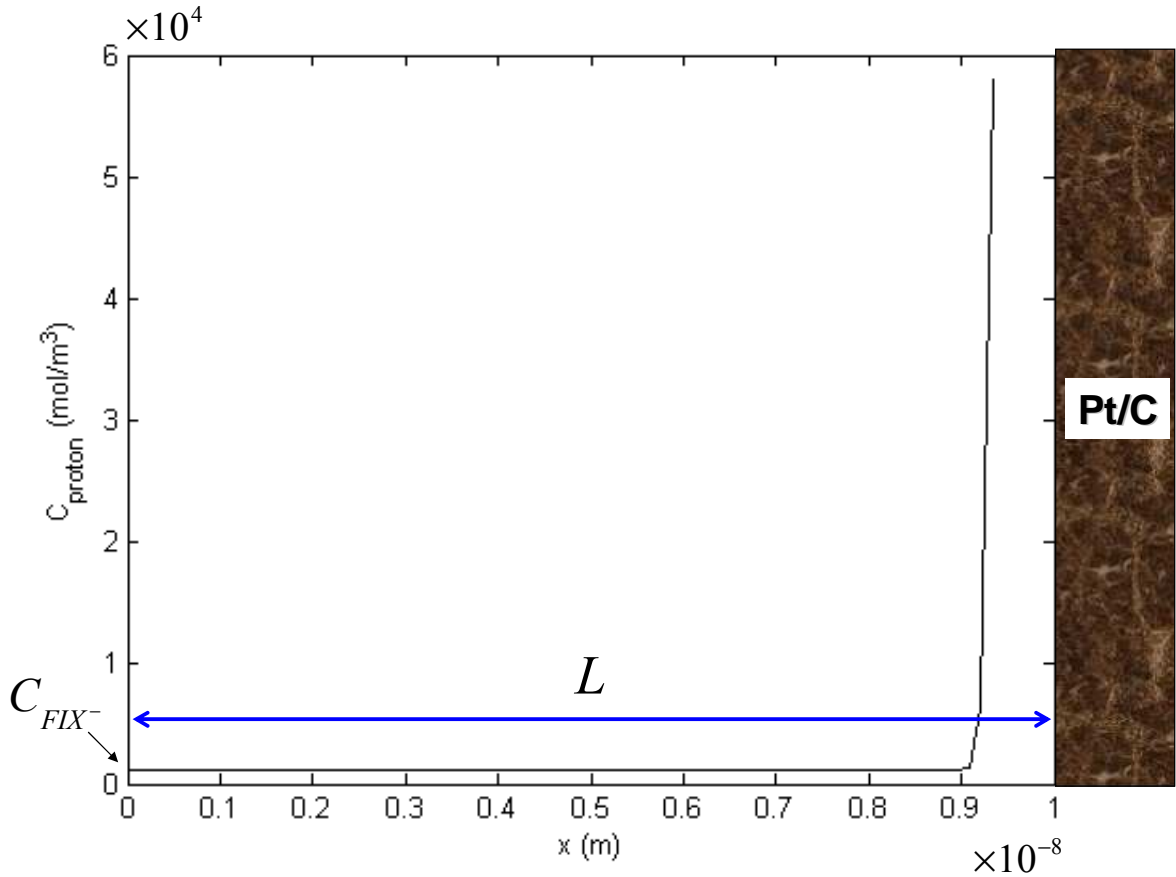


Figure IV-11 : Profil de concentration protonique dans la phase Nafion® à l'échelle NANOsopique Le milieu Pt/C est localisé à $x = 10^{-8}$ m. $L = 10^{-8}$ m, $\bar{I} = 7$ A, $T = 353$ K, $P_A = 1.5$ bar.

D'après l'écriture du flux protonique (III-11) en régime stationnaire, l'équation de bilan (III-7)¹⁴ s'écrit :

$$\frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{F}{RT} C_{H^+} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad (IV-3)$$

D'autre part, l'équation (III-21) s'écrit en état stationnaire :

$$-\frac{\varepsilon_{CD}}{F} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + C_{FIX} = C_{H^+} \quad (IV-4)$$

En remplaçant (IV-4) en (IV-3) nous obtenons :

¹⁴ Les dérivées sont toujours partielles, malgré l'absence de la variable temps, car les variables dépendent aussi de la coordonnée MICROscopique r .

$$-\frac{\varepsilon_{CD}}{F} \frac{\partial^4 \phi}{\partial x^4} - \frac{\varepsilon_{CD}}{RT} \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\varepsilon_{CD}}{RT} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)^2 + \frac{FC_{FIX}}{RT} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad (IV-5)$$

En écrivant les variables adimensionnelles

$$\phi^* = \frac{F}{RT} \phi \quad (\text{potentiel réduit}) \quad (IV-6)$$

et

$$x^* = \frac{x}{L} \quad (IV-7)$$

l'équation (IV-5) devient :

$$-\frac{\varepsilon_{CD}RT}{F^2 L^4} \frac{\partial^4 \phi^*}{\partial x^{*4}} - \frac{\varepsilon_{CD}RT}{F^2 L^4} \frac{\partial^3 \phi^*}{\partial x^{*3}} \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*} - \frac{\varepsilon_{CD}RT}{F^2 L^4} \left(\frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x^{*2}} \right)^2 + \frac{C_{FIX}}{L^2} \frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x^{*2}} = 0 \quad (IV-8)$$

d'où

$$\frac{\varepsilon_{CD}RT}{C_{FIX} F^2 L^2} \left(\frac{\partial^4 \phi^*}{\partial x^{*4}} + \frac{\partial^3 \phi^*}{\partial x^{*3}} \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*} + \left(\frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x^{*2}} \right)^2 \right) = \frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x^{*2}} \quad (IV-9)$$

Le facteur devant la parenthèse doit être une quantité sans dimension. En conséquence $(\varepsilon_{CD}RT)/(C_{FIX} F^2)$ doit avoir la dimension d'une longueur au carré. Cette longueur est donc :

$$\delta = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\varepsilon_{CD}RT}{C_{FIX}}} \quad (IV-10)$$

qui est la longueur de Debye de notre problème, conséquence de la nature *continue* de notre approche (cf. Annexe V).

La Figure IV-12 montre la variation de δ avec T et avec C_{FIX} . Cette longueur ne varie pas beaucoup dans la gamme de température d'intérêt pour nous, et nous notons que l'ordre de grandeur est l'Angstrom (cela est une conséquence de la nature continue de notre approche).

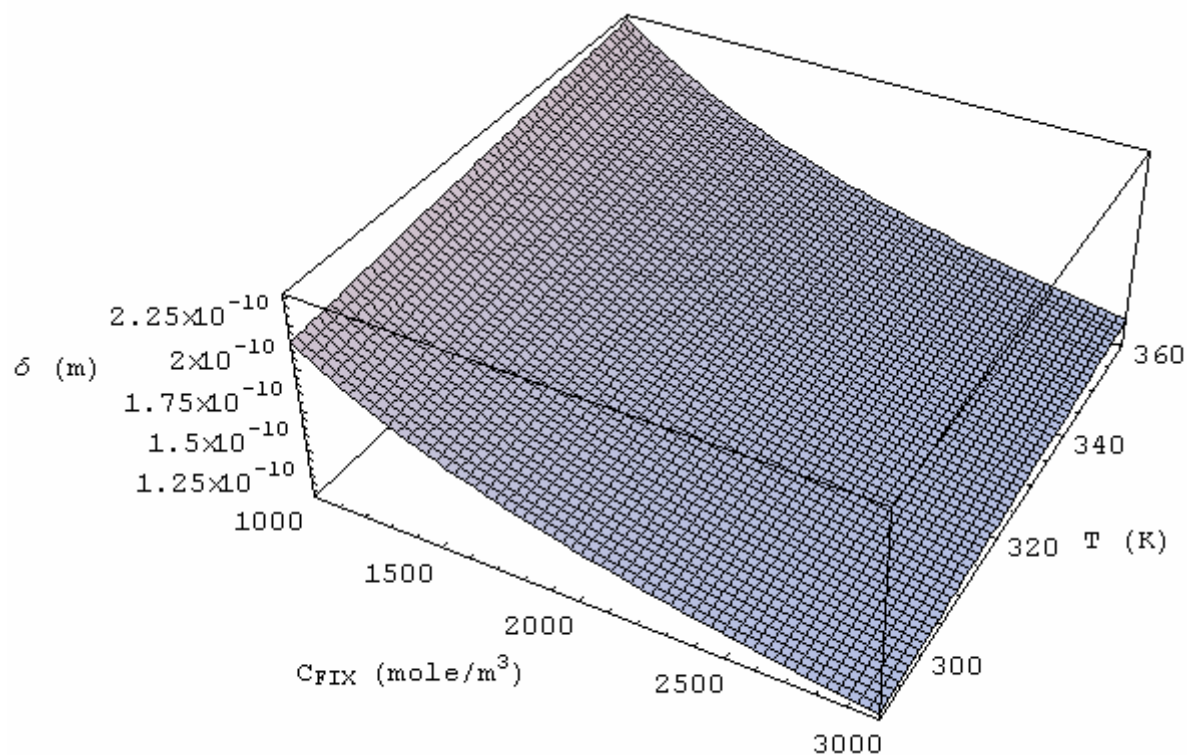


Figure IV-12 : Variation de δ avec la concentration C_{FIX} et la température T .

Même lorsque $\bar{I} = 0$, nous avons pu calculer par ailleurs que la distribution de potentiel stationnaire (et donc de protons) dans l'épaisseur de la couche diffuse n'est pas homogène (Figure IV-13).

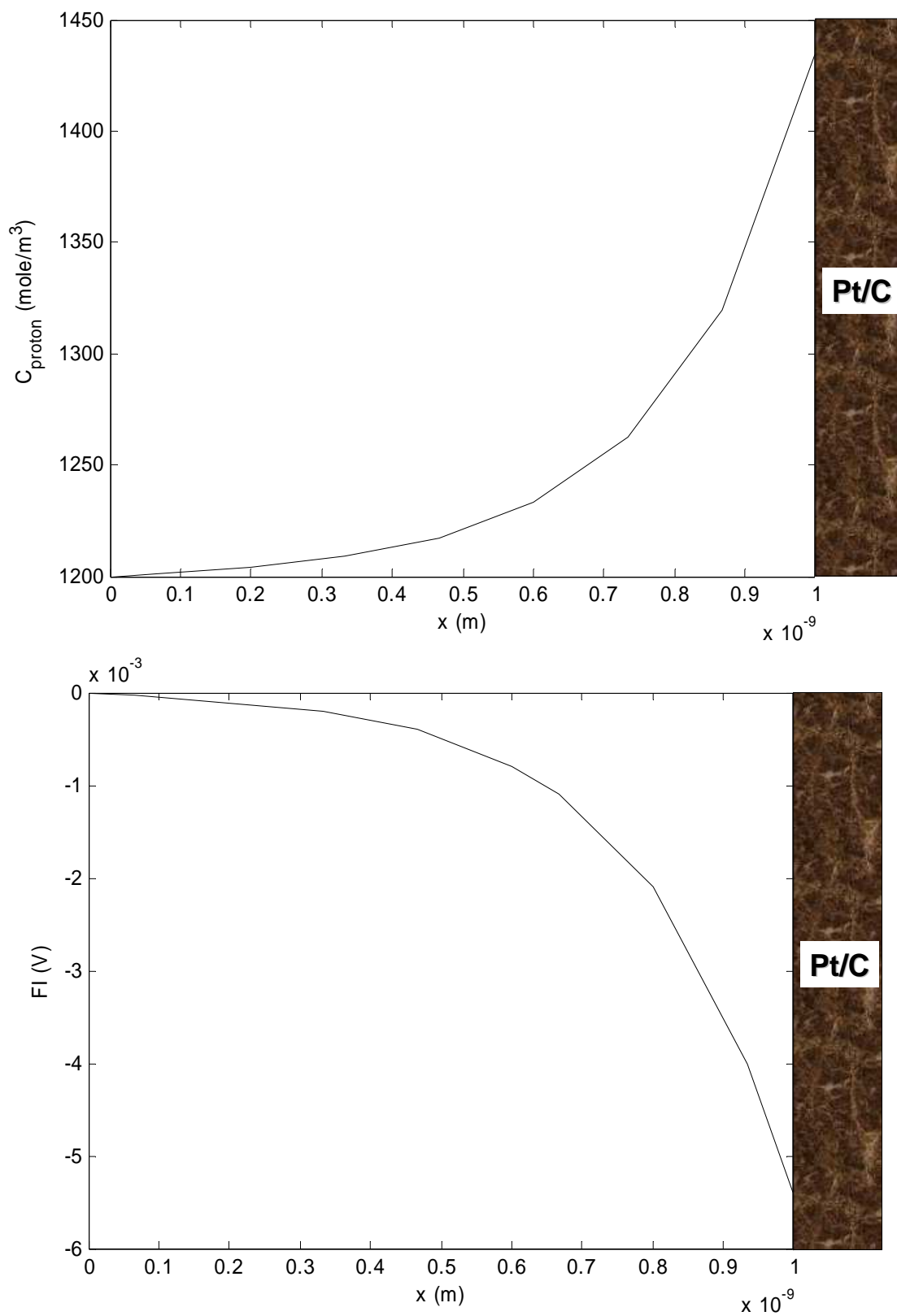


Figure IV-13 : Profils de la concentration protonique et du potentiel ϕ à travers l'épaisseur de la couche diffuse anodique à $\bar{I} = 0$ A.

IV-2-b) Etude de sensibilité de l'EME simulé aux paramètres géométriques

Sur les Figures IV-14 et IV-15, nous montrons les potentiels électronique anodique et cathodique, ainsi que les courbes de polarisation résultantes, pour trois valeurs de surface spécifique γ , calculées par l'équation (I-1) pour des taux de chargement en Pt de 40, 60 et 70%. La courbe de polarisation correspondant au chargement de Pt le plus élevé a le courant limite le plus grand.

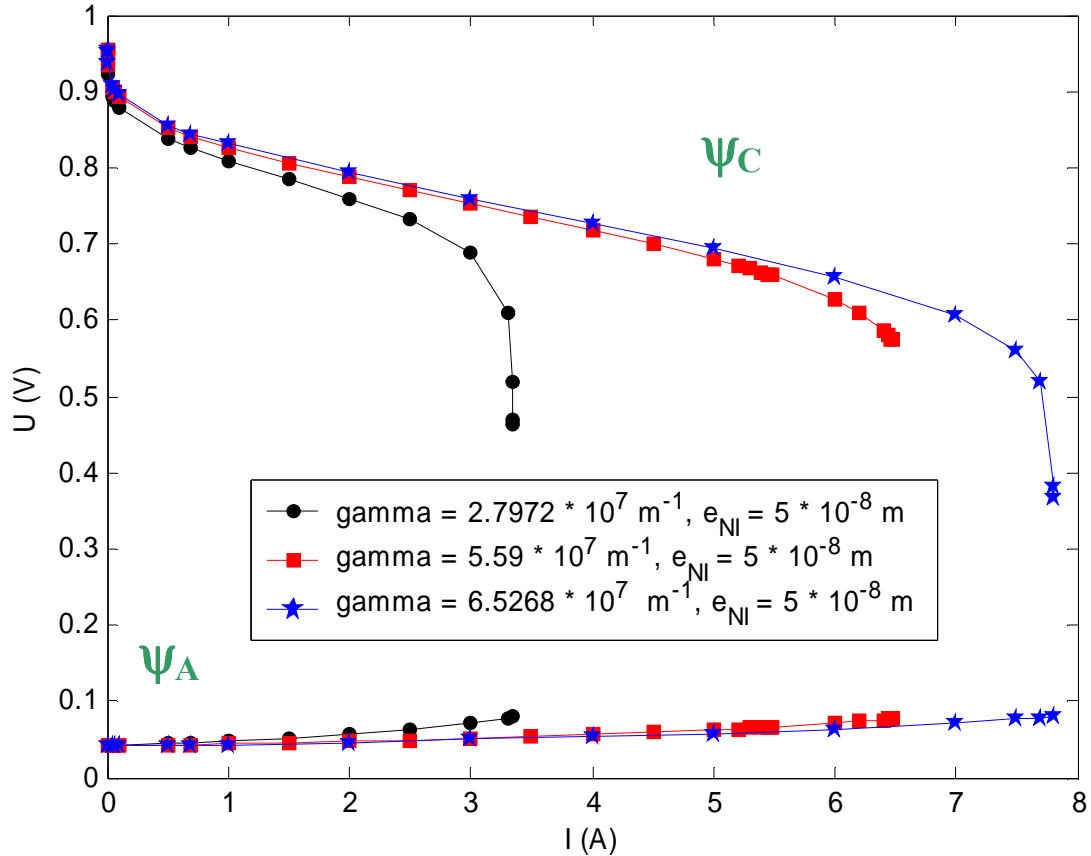


Figure IV- 14 : Potentiels électronique stationnaires anodique et cathodique. $e_{NI} = 5 \times 10^{-8}$ m. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

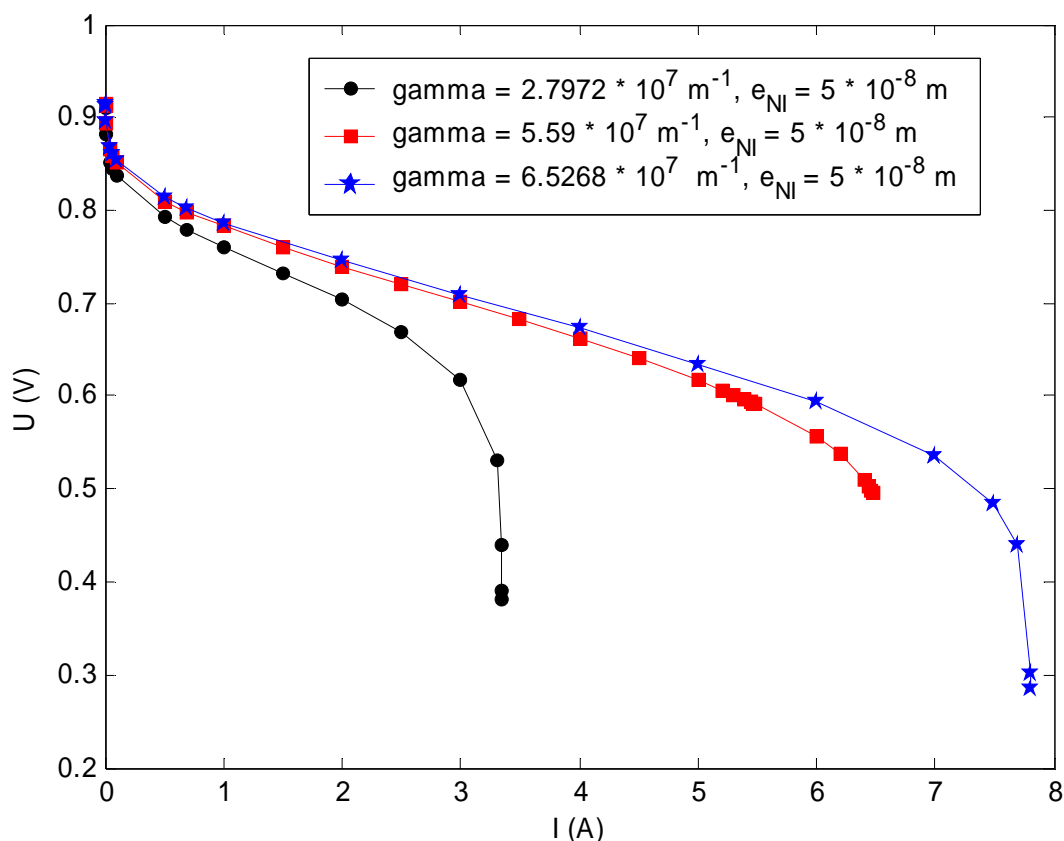


Figure IV-15 : Courbes de polarisation (résultantes de la Figure IV-12). $e_{NI} = 5 \times 10^{-8}$ m. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Sur la Figure IV-16, nous montrons les potentiels électroniques anodique et cathodique, ainsi que les courbes de polarisation résultantes, pour les mêmes surfaces spécifiques, en modifiant l'épaisseur de Nafion® imprégné (Tableau IV-2).

Cœur de pile	$\gamma(m^2 / m^3)$	Epaisseur de la couche de Nafion® imprégné
EME 40%	2.7972×10^7	10^{-8}
EME 60%	5.59×10^7	10^{-7}
EME 70%	6.5268×10^7	3×10^{-7}

Tableau IV-2 : Surface active spécifique (paramètre donné par le constructeur) et épaisseur moyenne estimée du Nafion® imprégné [Inaba et al. (1996)], pour chaque cœur de pile, pour les simulations qui suivent.

La courbe correspondant au chargement en Pt le plus élevé a maintenant un courant limite plus petit, car l'augmentation de l'épaisseur de Nafion® conduit à une limitation liée à la diffusion des réactifs.

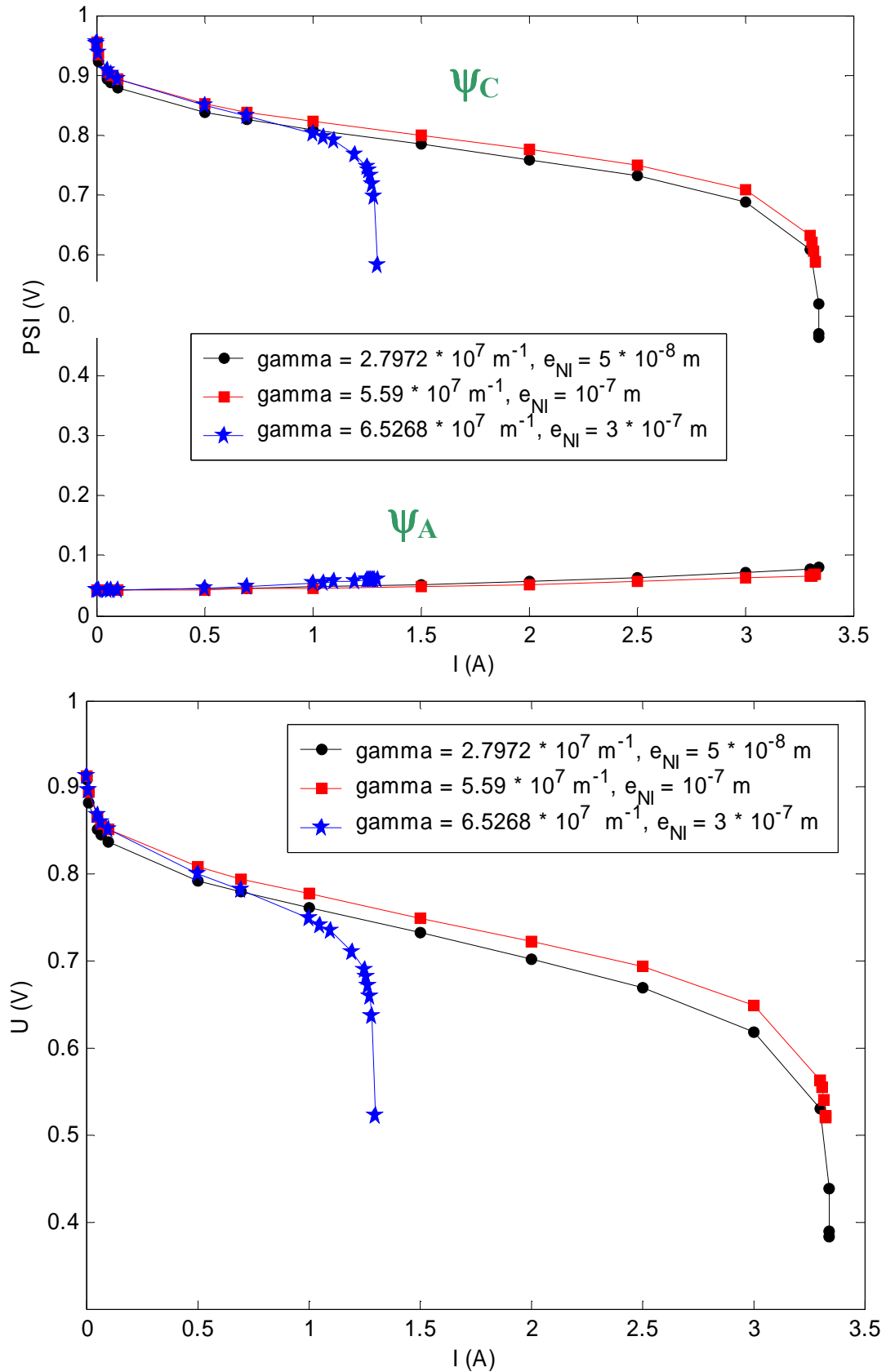


Figure IV-16 : Potentiels stationnaires anodique et cathodique et courbes de polarisation $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Ces simulations montrent qu'un compromis existe entre la quantité de Pt et de Nafion[®]. L'intérêt de la modélisation est d'autant plus grand que les valeurs optimales données dans la littérature pour ces paramètres sont très différentes selon les équipes [Escribano (1995)] [Inaba et al. (1996)] [Lee et al. (1998)] [Kanamura et al. (2003)] [Gasteiger et al. (2004)] [Sasikumar et al. (2004)]. Nous rediscuterons ces aspects dans le Chapitre V.

IV-3. COMPORTEMENT DU MODELE D'EME EN REGIME DYNAMIQUE

IV-3-a) Sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement

Pour la simulation des spectres d'impédance sur le plan de Nyquist, un signal sinusoïdal suffisamment petit (10% du courant nominal) est superposé à un niveau de courant fixe (DC) \bar{I} pour calculer $U_{cell}(t)$. Une transformation de Fourier rapide (FFT) sous Matlab[®], permet de calculer numériquement l'impédance complexe (Figure IV-17). Les spectres ont été simulés pour des fréquences comprises entre 0.01 Hz et 10⁶ Hz dans le sens des fréquences décroissantes. Avant de déclencher la perturbation sinusoïdale périodique, l'état stationnaire est calculé. Le temps de calcul d'un spectre d'impédance d'EME de 50 points fréquentiels est d'environ 1h10.

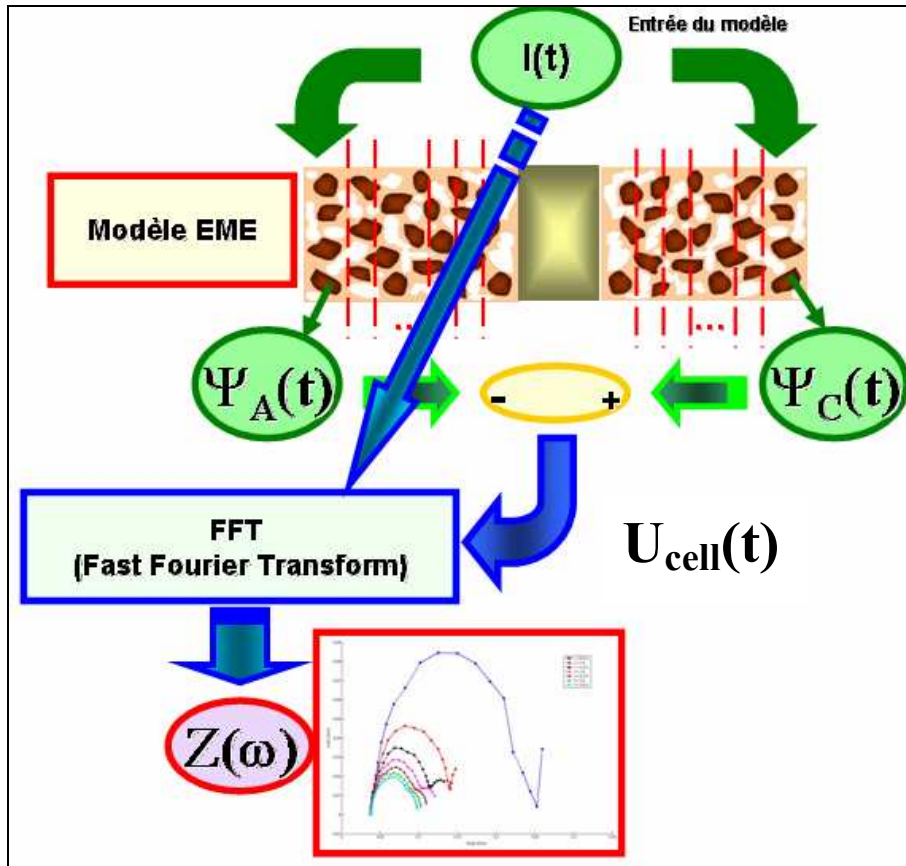


Figure IV-17 : Procédure pour la simulation des spectres d'impédance de l'EME.

Sensibilité au courant nominal

Les Figures IV-18 et IV-19 montrent l'influence du courant nominal \bar{I} sur les caractéristiques des spectres d'impédance, simulés pour $T = 353 \text{ K}$ et $P_A = P_C = 1.5 \text{ bar}$.

Ces spectres sont composés par un petit arc, pour des fréquences au-dessus de 1150 Hz, et un arc plus important (qui est, en fait, composé par deux arcs) pour des fréquences plus basses. Ces arcs sont le résultat de l'ensemble des phénomènes représentés dans notre modèle : espèces intermédiaires anodiques et cathodiques, transport protonique et de réactifs.

Sur la Figure IV-18, nous voyons que l'augmentation du courant demandé de 0.2 à 1.8 A amène essentiellement à une diminution de l'amplitude de l'arc le plus gros (qui se rapproche d'un arc limite) et à une augmentation de la fréquence de son sommet.

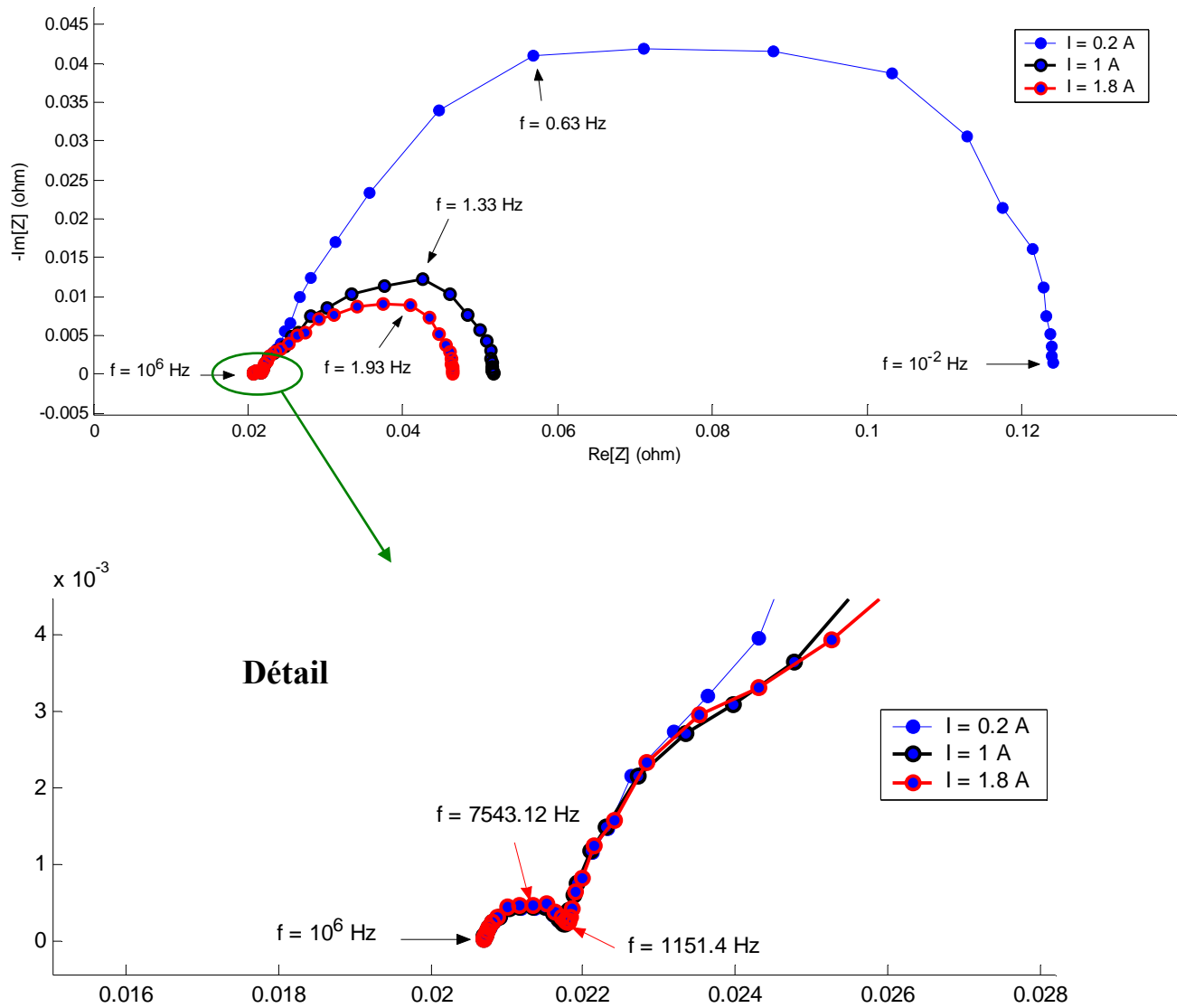


Figure IV-18 : Sensibilité du SIE simulé d'une EME au courant nominal. $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar. $e_{NI} = 5 \times 10^{-8}$ m.

Au-dessus de 2.6 A, l'amplitude du grand arc augmente à nouveau jusqu'à sa divergence ($\bar{I} = 4.2$ A) (le petit arc est moins sensible). Ce deuxième régime de comportement, peut être expliqué par la diffusion de réactifs dans le Nafion[®] cathodique qui devient de plus en plus limitante (point d'inflexion dans la courbe du potentiel électronique cathodique et de polarisation, cf. Figure IV-2).

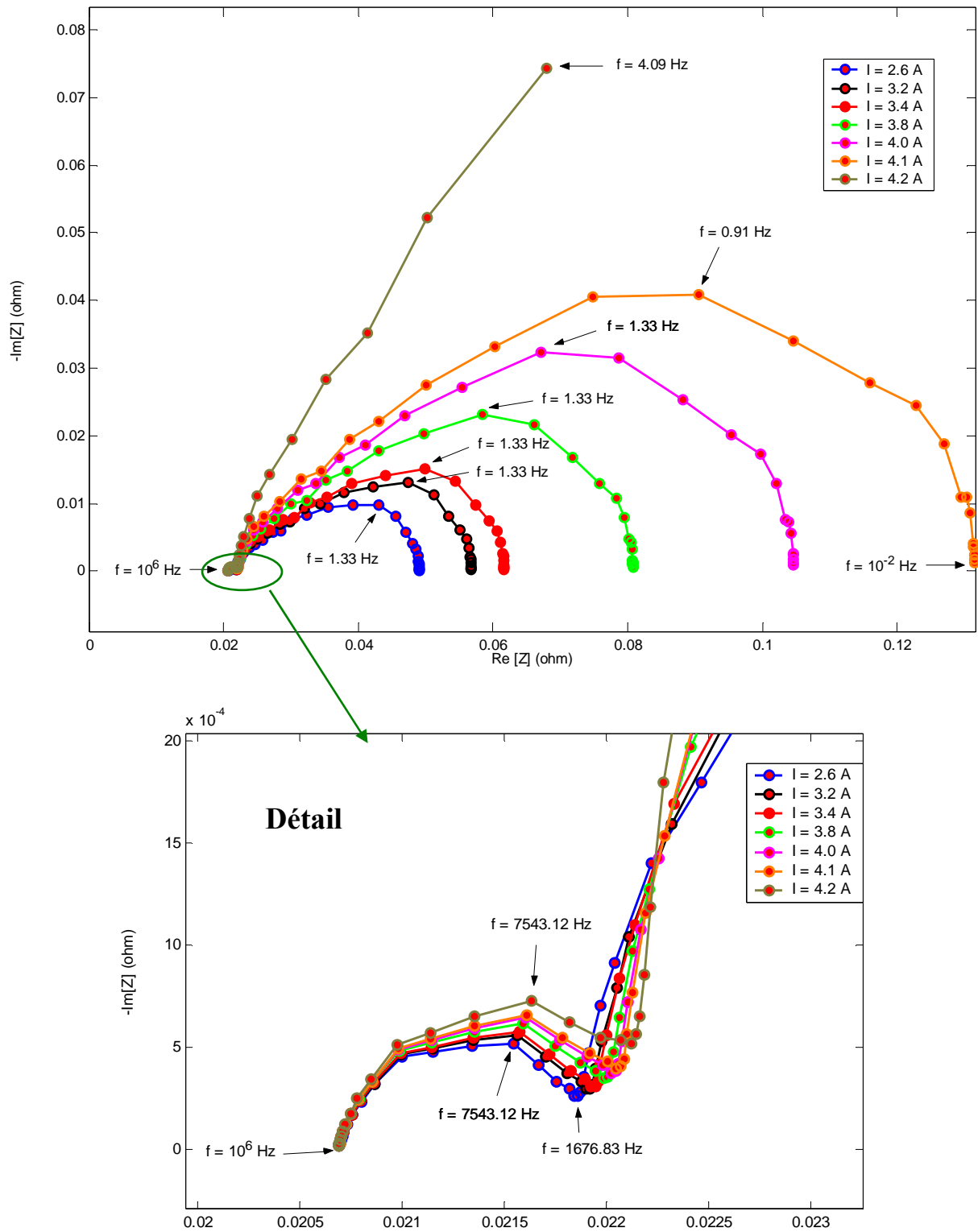


Figure IV-19 : Sensibilité du SIE simulé d'une EME au courant nominal. $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar. $e_{NI} = 5 \times 10^{-8}$ m.

Enfin, nous voyons que le point de coupure avec l'axe réel de ces spectres à hautes fréquences (essentiellement lié à la conductivité protonique dans la phase Nafion® dans les électrodes et

dans l'électrolyte membrane), est indépendant de la valeur de courant, car dans notre modèle la teneur en eau λ dans la phase Nafion[®] est supposée constante.

Sensibilité à la température

Sur la Figure IV-20 nous montrons les spectres simulés à différentes températures. Nous voyons que l'amplitude de l'arc le plus gros diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est en partie lié à son influence sur les coefficients de diffusion des réactifs dans le Nafion[®]. Par ailleurs, le spectre se déplace vers la gauche, du fait de l'augmentation la conductivité protonique (cf. équation (II-28)).

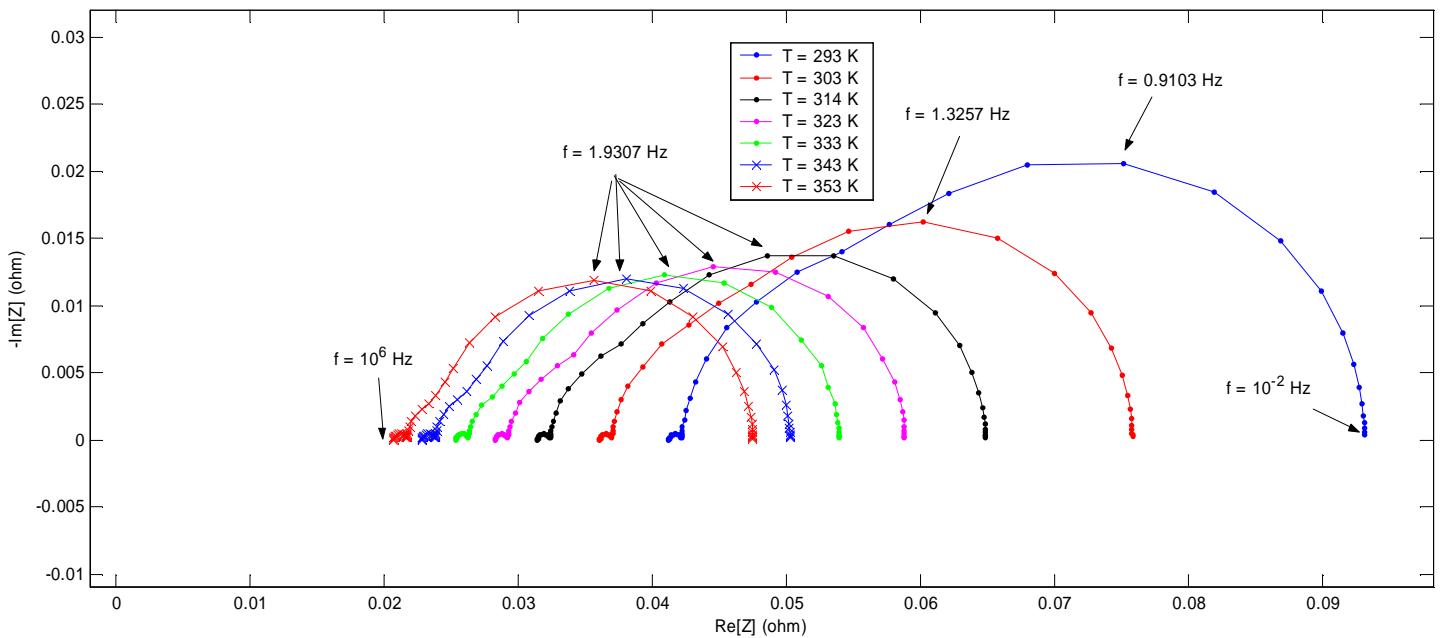


Figure IV-20 : Sensibilité du SIE d'une EME à la température, $\bar{I} = 1$ A, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

Sensibilité aux pressions

Sur la Figure IV-21 nous montrons les spectres du cœur de pile simulés à différentes pressions anodique et cathodique. Nous voyons que l'amplitude de l'arc diminue avec l'augmentation de la pression. Ceci peut être expliquée par la disponibilité des molécules de réactifs au niveau des sites de réaction (diminution des effets liés à la diffusion).

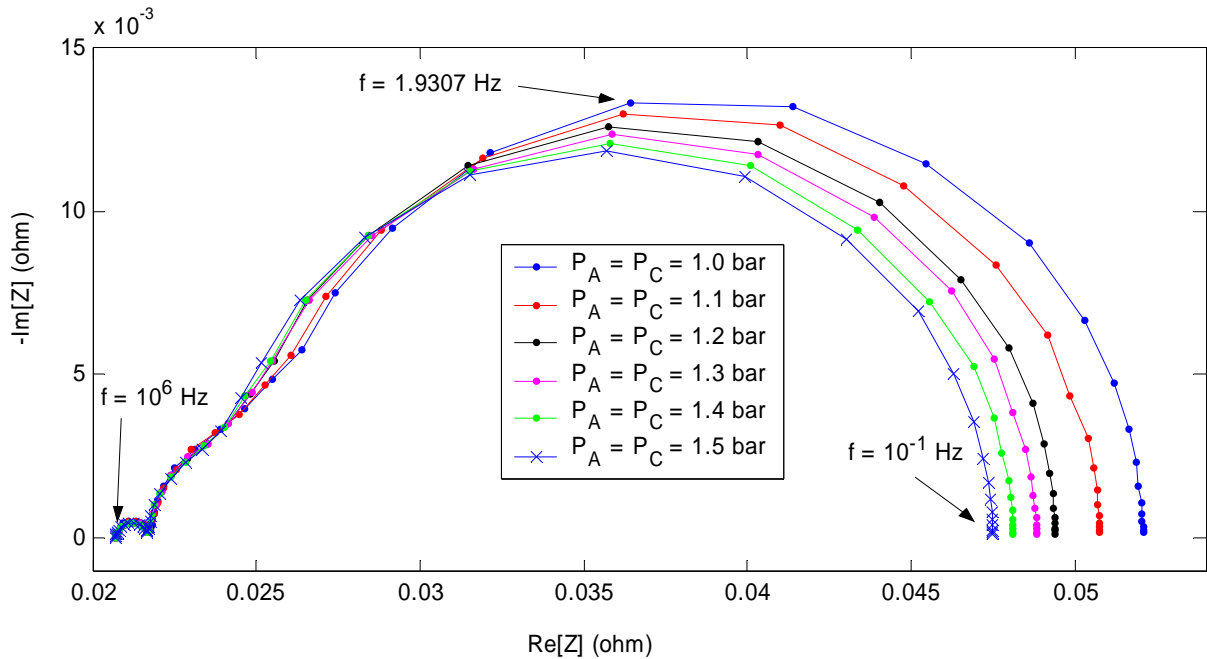


Figure IV-21 : Sensibilité du SIE d'une EME simulée à la pression totale anodique et cathodique $\bar{I} = 1 \text{ A}$, $T = 353 \text{ K}$.

Comportement du modèle NANOsopique anodique

Pour illustrer les possibilités d'analyse de MEMEPHYS, nous étudions sur la Figure IV-22, pour un SIE à densité de courant nominale $\bar{I}/S_{EME} = 1.5 \text{ A/cm}^2$, les contributions des couches compacte et diffuse à la réponse dynamique globale de la double couche anodique (modèle NANOsopique anodique). Les valeurs des paramètres cinétiques sont celles du Tableau IV-1 modifiées par ailleurs par celles indiquées au pied de la figure.

La comparaison entre les différents SIE, montre que tous les phénomènes pris en compte dans le NANOmodèle, ont un effet significatif sur le spectre d'impédance calculé (à travers la diminution de l'amplitude de l'arc). Le spectre (1) est calculé sans considérer les changements de concentration dans la couche diffuse, et sans considération du deuxième terme dans l'équation (III-56) (qui introduit le couplage entre la surtension de Frumkin, la structure de la couche dipolaire et la cinétique électrochimique). Le spectre (2) est calculé en négligeant le transport dans la couche diffuse mais en prenant en compte l'équation (III-56) complète. Le spectre (3) correspond au cas où nous considérons le transport dans la couche diffuse sans tenir en compte du deuxième terme dans l'équation (III-56). Finalement, le spectre (4) correspond à la prise en compte de tous les phénomènes couplés: le diamètre du spectre est encore réduit.

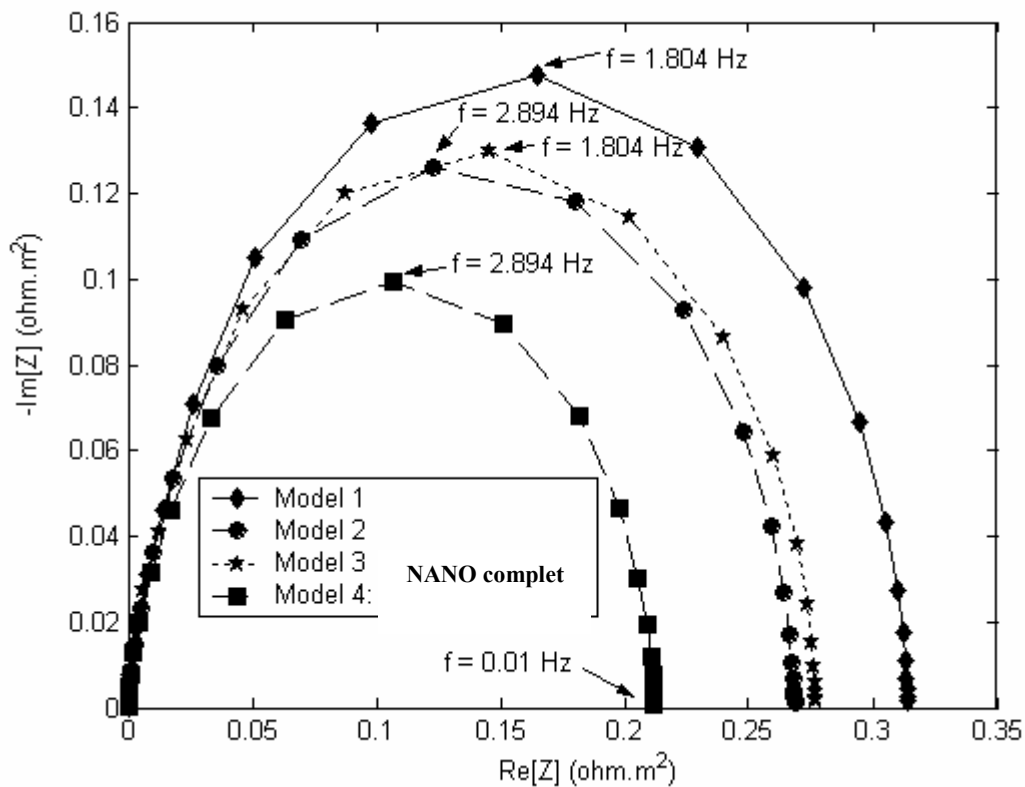


Figure IV-22 : Contribution des différents phénomènes au SIE du modèle NANOscopique anodique. $\bar{I}/S_{EME} = 1.5 A/cm^2$, $T = 318 K$, $P_{H_2} = 1.5 bar$. $k_{TAF} = 10^{-7} m/sec$, $k_{-TAF} = k_{VOL} = 10^{-3} mole/(m^2.sec)$.

Sur la Figure IV-23 nous évaluons l'effet du transport protonique dans la couche diffuse anodique et du transport d'hydrogène (paramètres du Tableau IV-1) sur le spectre d'impédance, tracé à $\bar{I} = 0.2 A$. Les trois spectres montrés sur la figure ont deux arcs. Dans les cas où on considère le transport d'hydrogène, l'arc à basses fréquences (au-dessous de 790 Hz) domine celui des hautes fréquences (au-dessus de 790 Hz). Au contraire, le spectre qui ne prend pas en compte les transports de protons et d'hydrogène, a un arc hautes fréquences plus grand. Enfin, les arcs à hautes fréquences des spectres qui ne prennent pas en compte le transport protonique, sont pratiquement superposables.

Ceci met en évidence que le transport protonique dans la couche diffuse joue un rôle sur l'amplitude de l'arc hautes fréquences. Le deuxième arc, lui, est lié à la diffusion de l'hydrogène à travers la couche de Nafion® imprégné.

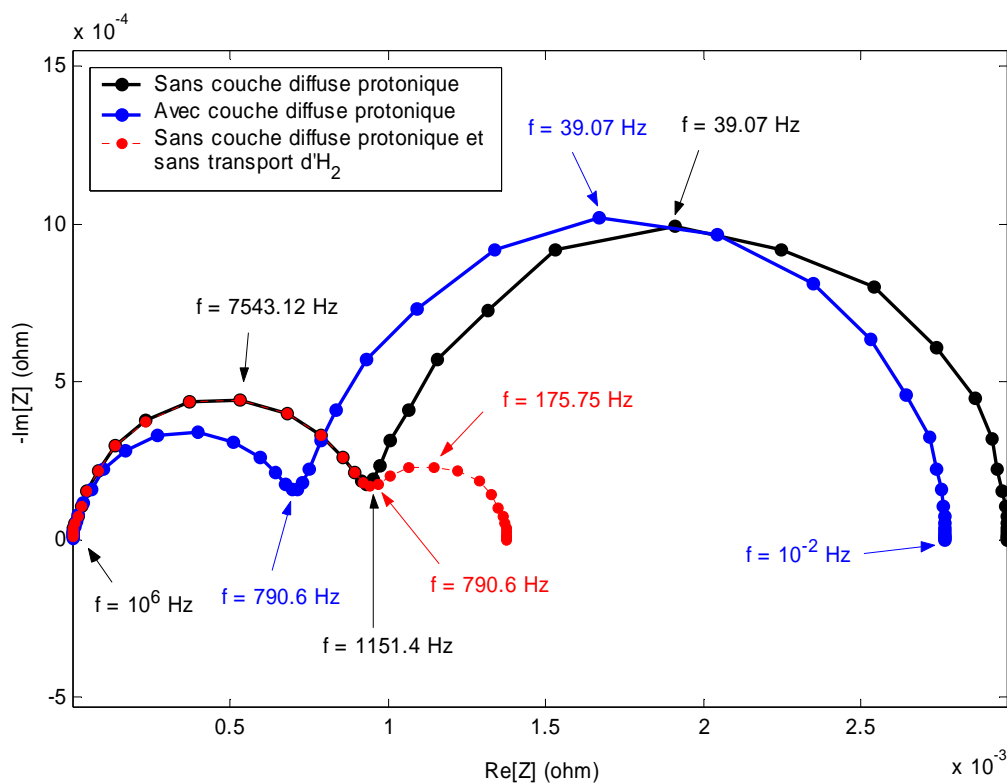


Figure IV-23 : Effet du transport protonique dans la couche diffuse anodique et du transport d'hydrogène sur l'allure du SIE. $\bar{I} = 0.2$ A, $T = 353$ K, $P = 1.5$ bar.

IV-3-b) Etude de sensibilité des SIE à quelques paramètres

Permittivités électriques

Nous avons observé que les fréquences correspondant aux points des spectres, dépendent des valeurs de permittivité électrique des couches compactes anodique et cathodique, ainsi que des couches diffuses. La Figure IV-24 montre la sensibilité des spectres simulés d'EME à la permittivité de la couche compacte cathodique. L'augmentation de sa valeur¹⁵ produit l'augmentation des fréquences au sommet de ces spectres.

¹⁵ Nous pouvons supposer que la production de l'eau au sein de la couche compacte cathodique entraîne une augmentation de la valeur de sa permittivité électrique [Franco (2005)].

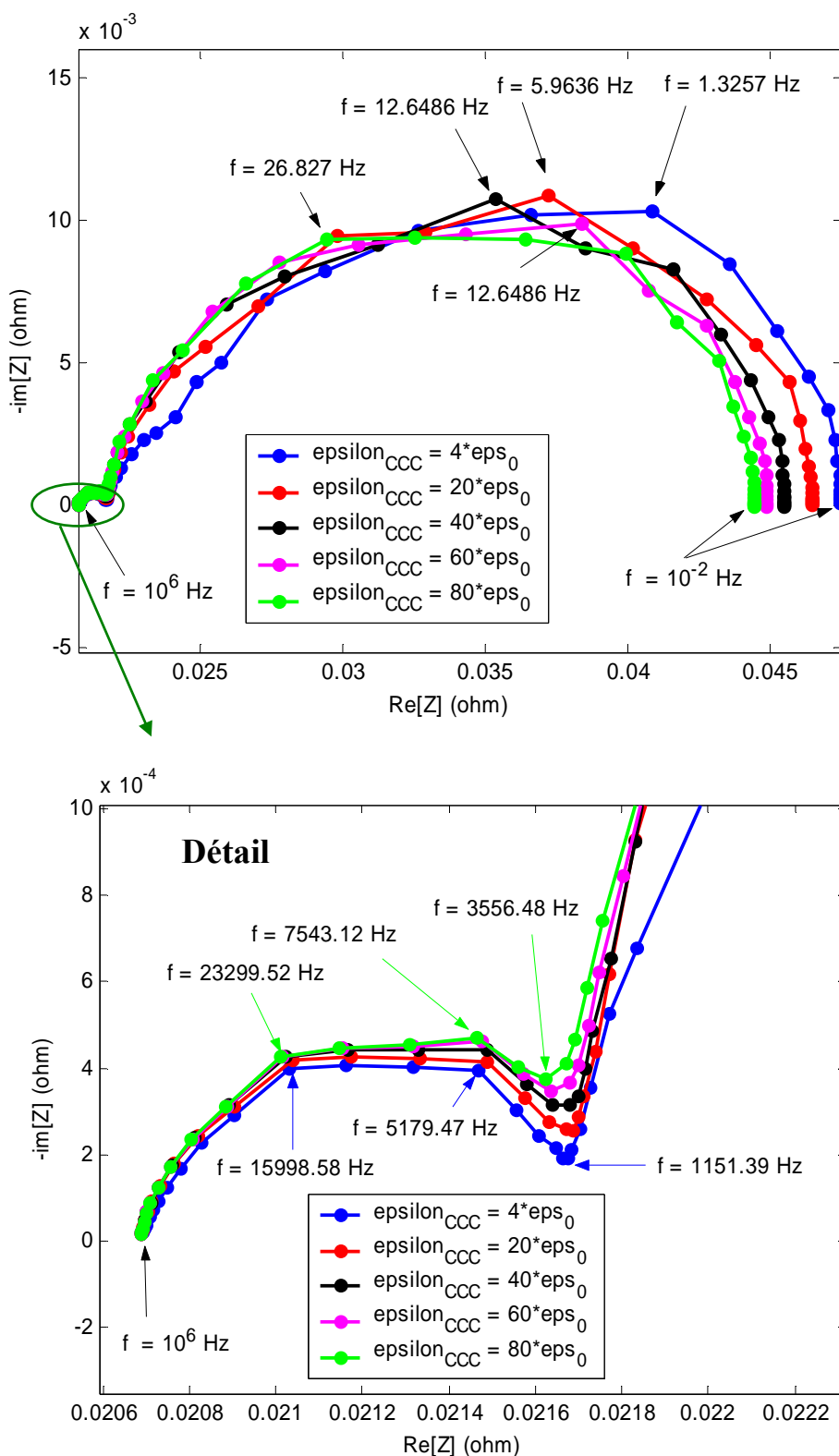


Figure IV-24 : Sensibilité du SIE à la permittivité de couche compacte cathodique et détail de la partie hautes fréquences. $\gamma = 5.59 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $e_{NI} = 5 \times 10^{-8}$, $\epsilon_{CCA} = 4\epsilon_0$, $\epsilon_{PE} = 20\epsilon_0$. $\bar{I} = 1 \text{ A}$, $T = 353 \text{ K}$, $P_A = P_C = 1.5 \text{ bar}$.

Sur la Figure IV-25 nous comparons les SIE tracés à $\bar{I} = 0.2$ A pour le modèle NANOscopique anodique, simulés avec deux valeurs différentes de permittivité électrique de la couche diffuse. L'augmentation de sa valeur provoque la diminution de l'amplitude de l'arc des hautes fréquences et le déplacement vers la gauche de celui des basses fréquences.

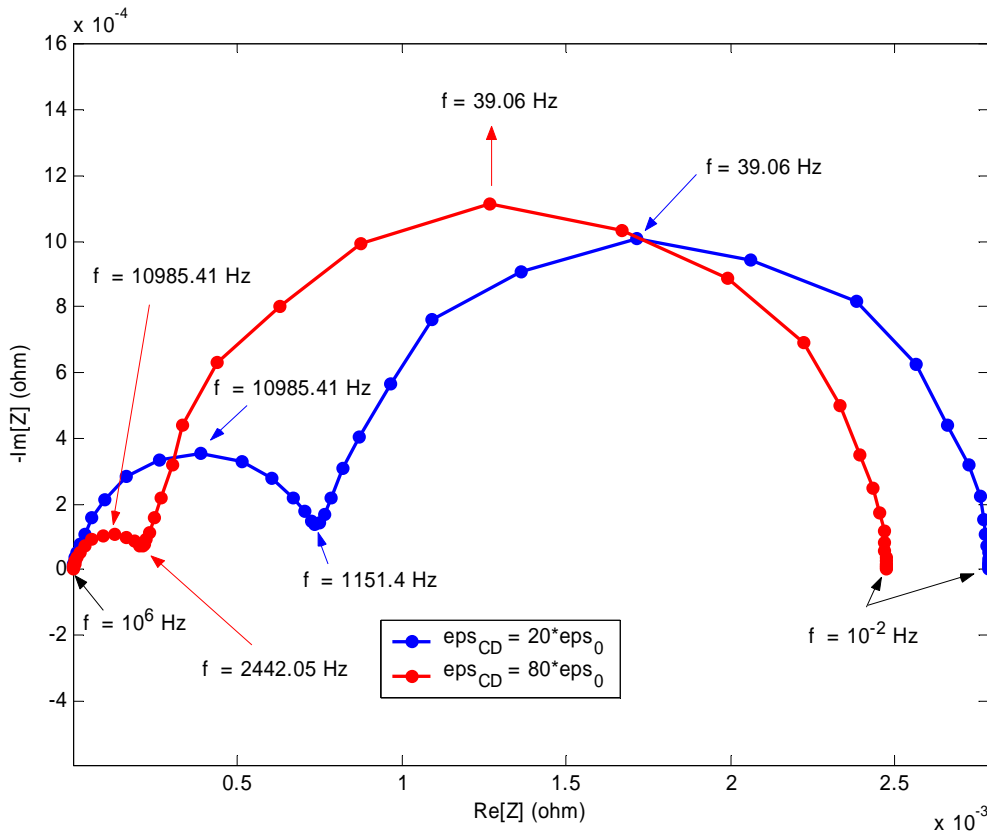


Figure IV-25 : Comparaison des SIE anodiques, pour deux valeurs de permittivité électrique (paramètres Tableau IV-2). $\epsilon_{CC} = 7\epsilon_0$, $T = 353$ K, $P = 1.5$ bar, $\bar{I} = 0.2$ A.

Coefficients de transfert électronique

La Figure IV-26 montre l'effet des valeurs des coefficients de transfert électronique α_i anodiques sur l'allure du SIE d'EME tracé à $\bar{I} = 1$ A (le même exercice pourrait être fait avec les constantes cinétiques).

Sur la Figure IV-27 nous montrons le détail de l'arc à hautes fréquences : l'amplitude de cet arc est surtout sensible à la valeur de α_{VOL} .

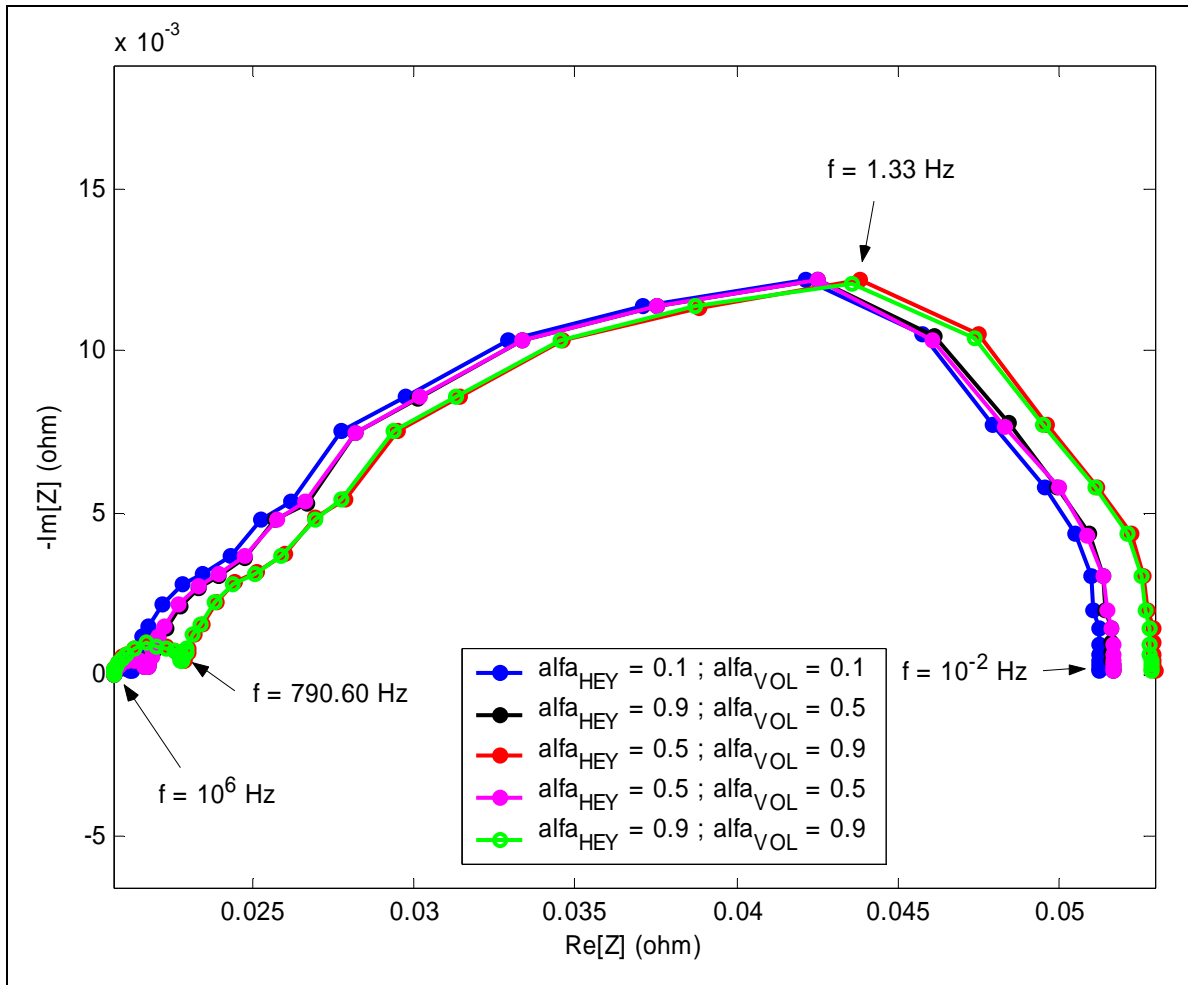


Figure IV-26 : Comparaison des SIE d'EME. Différentes valeurs de coefficients de transfert électronique anodiques. $T = 353$ K, $P = 1.5$ bar, $\bar{I} = 1$ A.

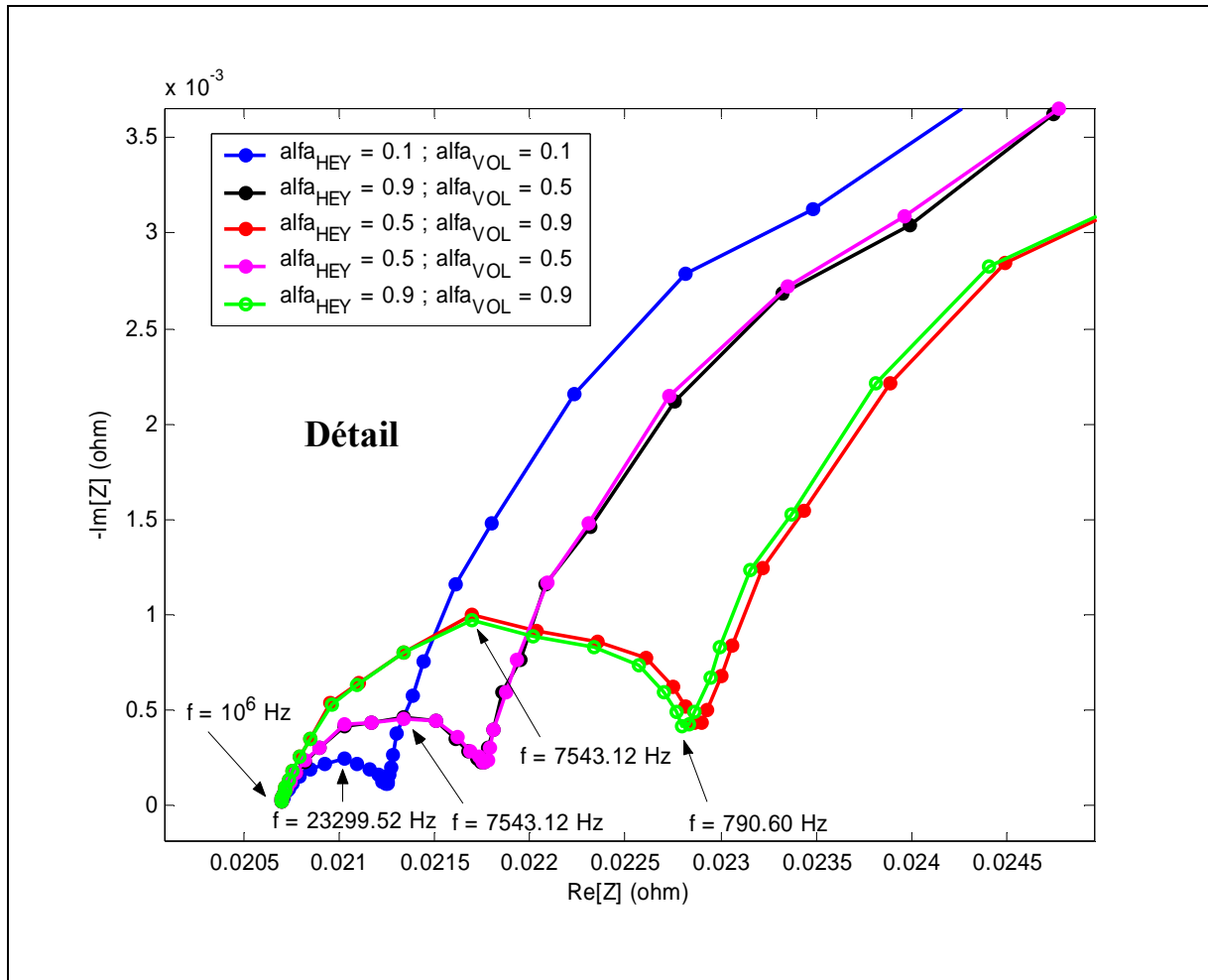


Figure IV-27 : Comparaison des SIE d'EME, pour des valeurs différentes de coefficients de transfert électronique anodiques (détail des arcs à hautes fréquences). $T = 353$ K, $P = 1.5$ bar, $\bar{I} = 1$ A.

Paramètres géométriques

Sur la Figure IV-28 nous montrons que les SIE sont sensibles aussi aux épaisseurs des électrodes (l'anode et la cathode sont supposées avoir la même épaisseur pour ce calcul).

Sur la Figure IV-29 nous étudions la sensibilité des SIE aux épaisseurs de Nafion[®] imprégné des électrodes (supposées identiques dans l'anode et dans la cathode). L'augmentation de cette épaisseur se traduit par une augmentation de l'amplitude des arcs basses fréquences (la limitation par diffusion devient plus importante). Par contre, l'arc hautes fréquences est peut sensible.

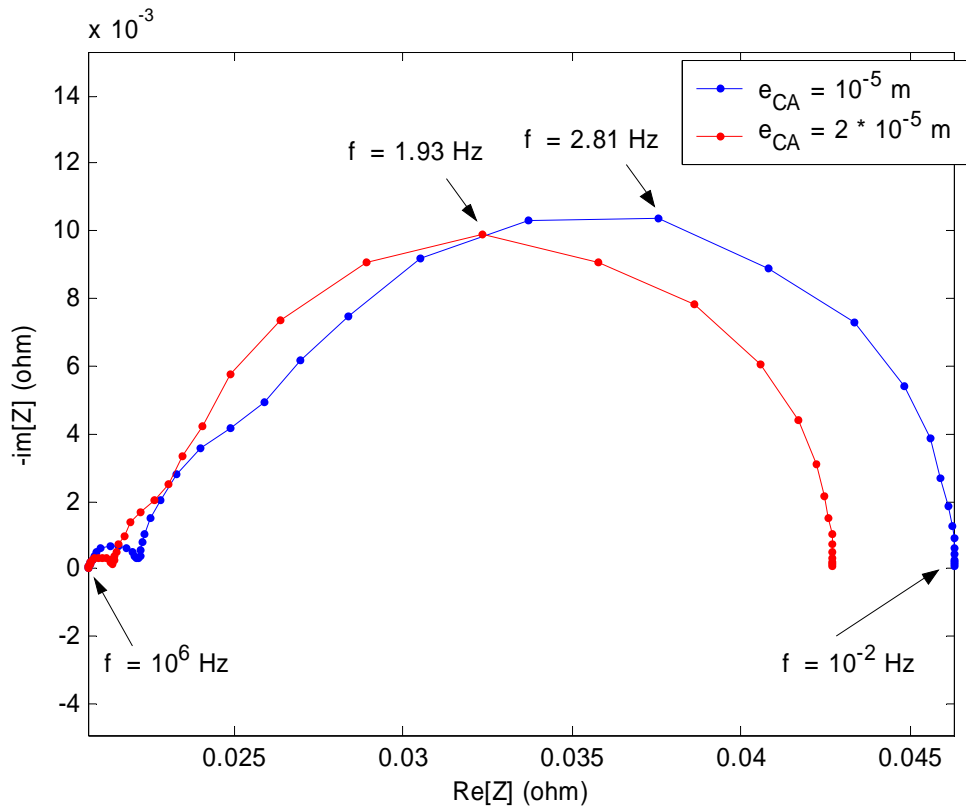


Figure IV-28 : Sensibilité du SIE d'une EME simulé à l'épaisseur des électrodes (supposés identiques). $e_{NI} = 5 \times 10^{-8}$. $\bar{I} = 1$ A, $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

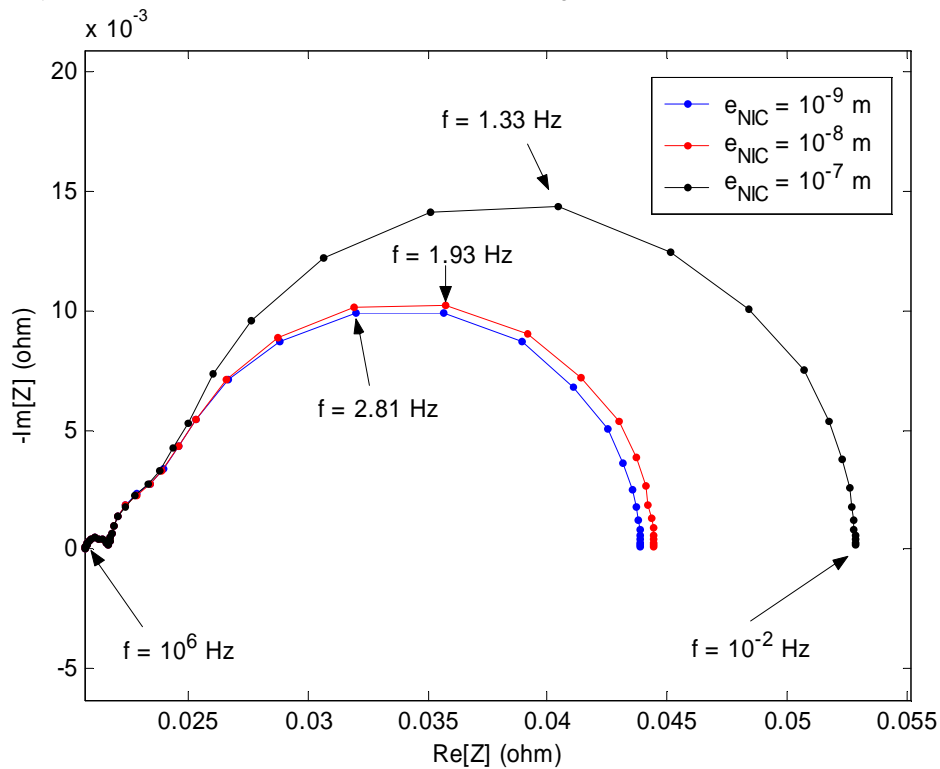


Figure IV-29 : Sensibilité du SIE d'une EME simulé à l'épaisseur de la couche de Nafion® imprégné. $\bar{I} = 1$ A, $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

L'effet de la surface active spécifique γ est montré sur la Figure IV-30. L'augmentation de sa valeur se traduit par la diminution de l'amplitude des arcs.

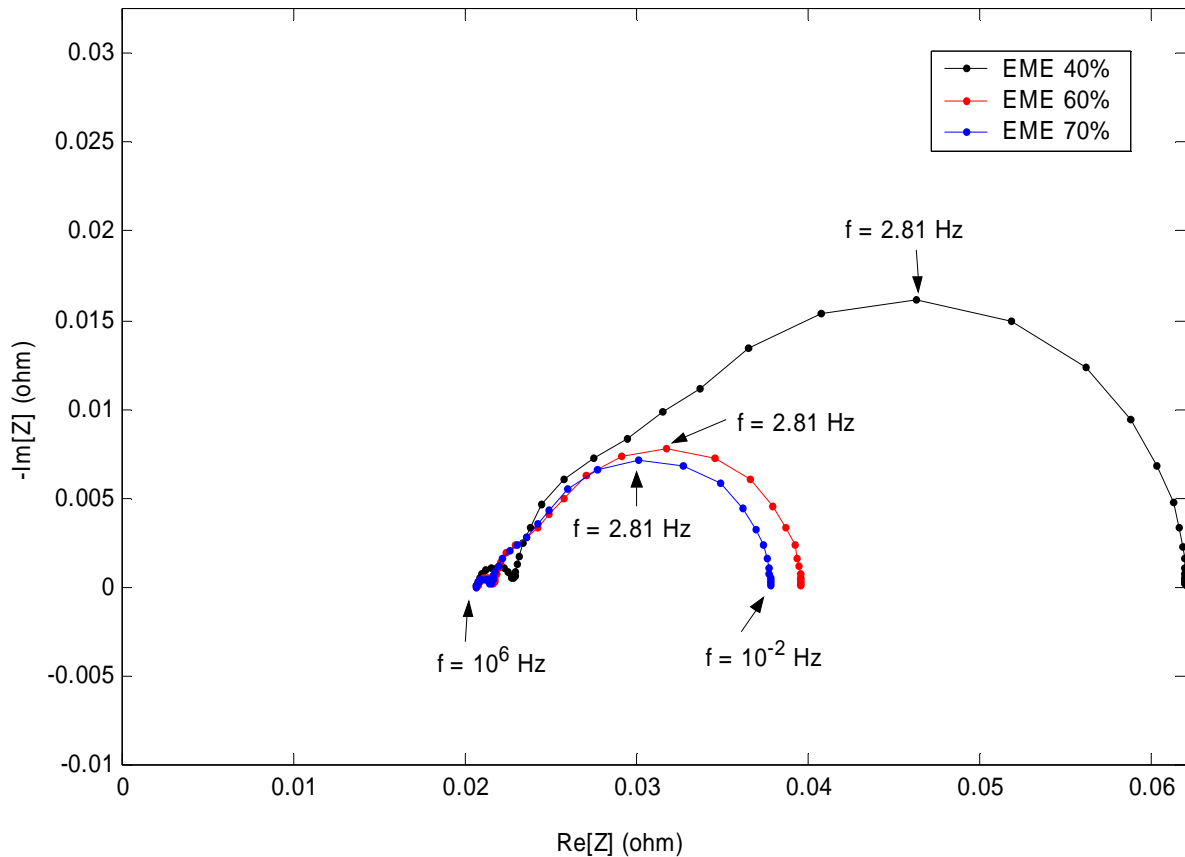


Figure IV-30 : Sensibilité du SIE d'une EME simulé à la surface spécifique γ . $\bar{I} = 1$ A, $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar. Valeurs de γ du Tableau IV-2.

Nous montrons sur les Figures IV-31 et IV-32 les SIE simulés à deux valeurs de courant nominal, pour les trois surfaces spécifiques et épaisseurs de Nafion[®] imprégné du Tableau IV-2 (cf. sous-Paragraphe IV-2-b).

Contrairement à ce qu'on observe sur la Figure IV-30 en gardant l'épaisseur de Nafion[®] constante, l'augmentation de la surface spécifique conduit à une augmentation de l'amplitude de l'arc à basses fréquences, quand l'épaisseur de Nafion[®] augmente aussi (conséquence de la limitation par diffusion des réactifs à travers cette couche). **Ce comportement est en très bonne correspondance avec les résultats expérimentaux que nous allons montrer dans le Chapitre V.** Une diminution de l'amplitude de l'arc hautes fréquences est par ailleurs observée.

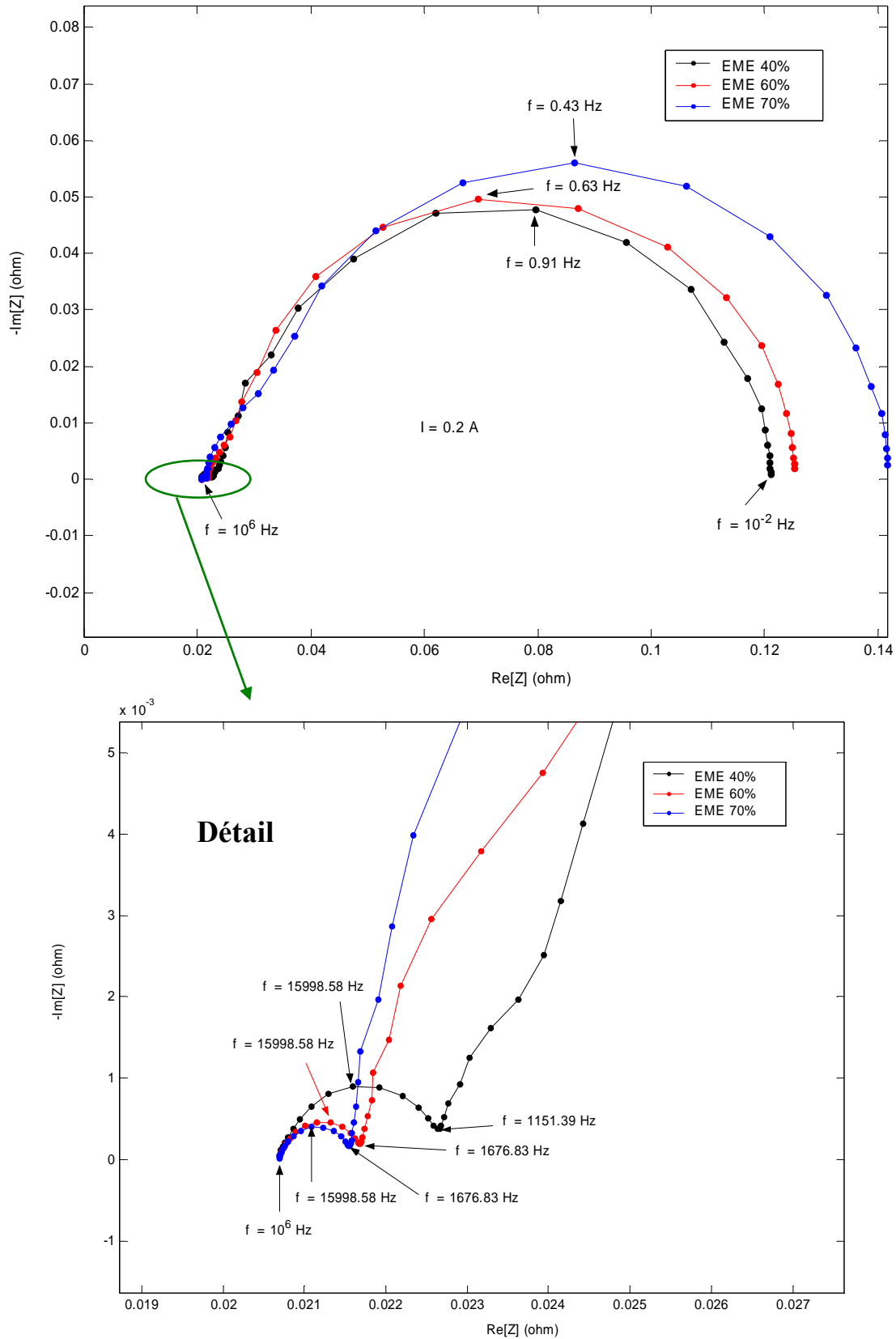


Figure IV-31 : Sensibilité du SIE simulé à la composition des électrodes (augmentation de surface spécifique, augmentation d'épaisseur de Nafion® imprégné). $\bar{I} = 0.2$ A, $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

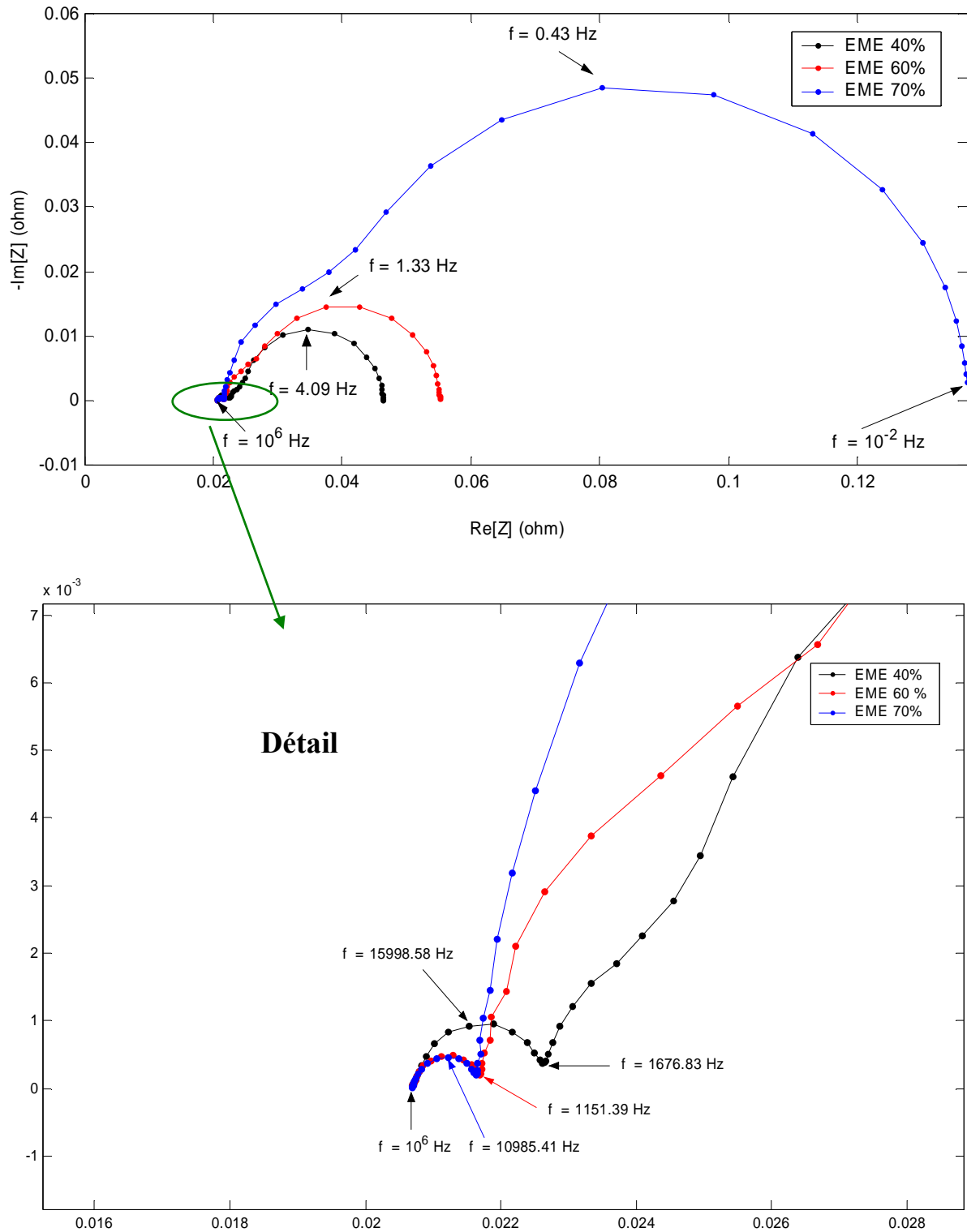


Figure IV-32 : Sensibilité du SIE simulé à la composition des électrodes (augmentation de surface spécifique, augmentation d'épaisseur de Nafion® imprégné). $\bar{I} = 1$ A, $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

Un effet du rayon de particules Pt/C pourrait aussi être étudié à l'aide de notre modèle, d'accord à l'équation (I-1).

La réponse au balayage en courant

Sur la Figure IV-33 nous montrons des balayages en courant simulés pour le cœur de pile à différentes vitesses. L'augmentation de la vitesse de balayage produit une augmentation de la puissance maximale transitoire du cœur de pile, comportement bien connu expérimentalement [Franco (2002)]. MEMEPHYS peut simuler tout type de comportement transitoire en courant (diagrammes de Lissajous, interruptions de courant...), mais que nous n'exploiterons pas ici.

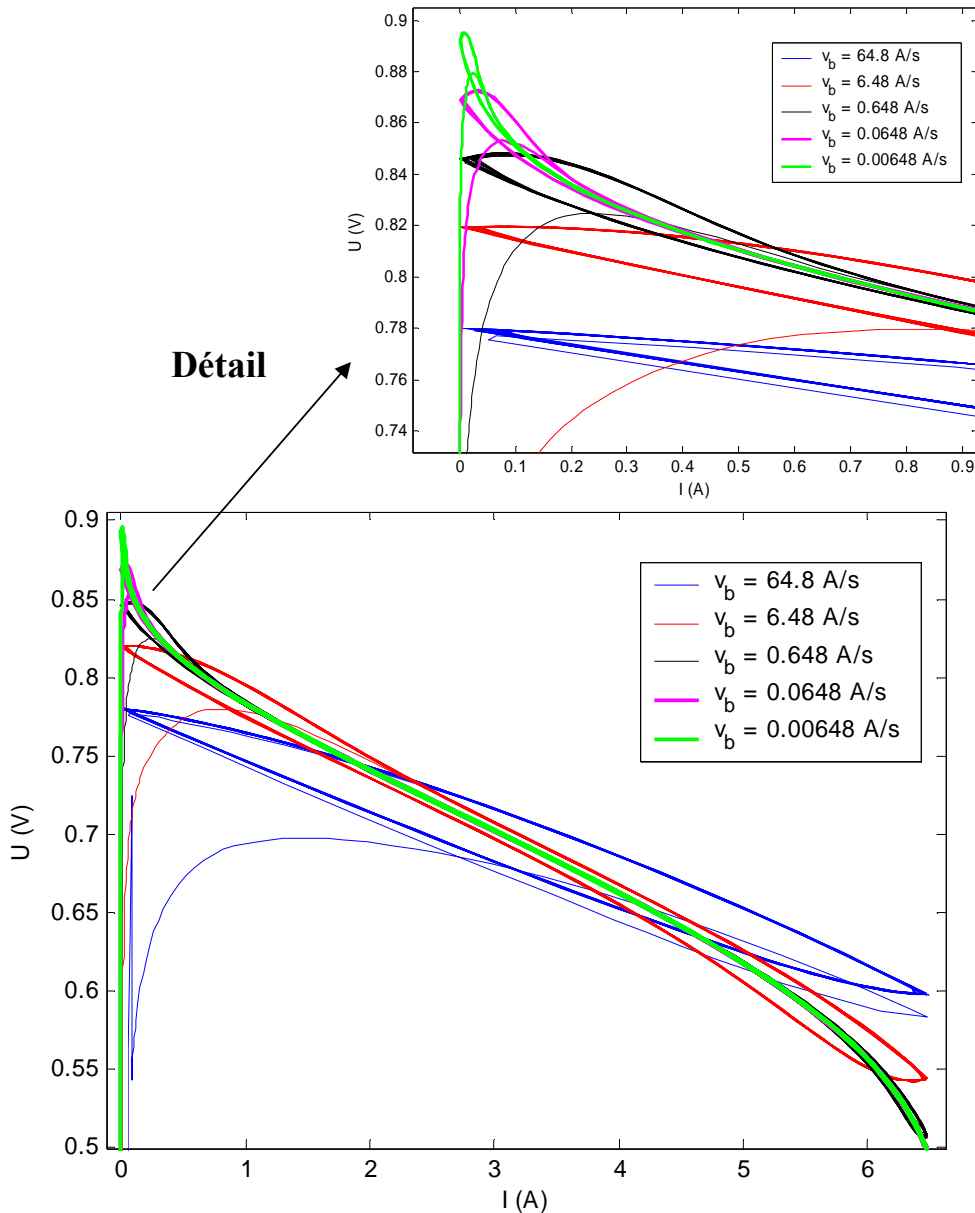


Figure IV-33 : Balayages en courant simulés à différentes vitesses pour l'EME. $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

IV-4. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons montré les capacités de calcul de l'algorithme MEMEPHYS développé en vue de la résolution numérique de notre modèle multiéchelle. Nous avons montré que le code peut calculer des régimes stationnaires et dynamiques (notamment des spectres d'impédance), et prédire leur sensibilité aux pressions, température et compositions des électrodes. Il permet aussi de mieux connaître l'effet de certains paramètres non mesurables, et d'estimer la contribution des différents phénomènes pris en compte.

Beaucoup d'études de comportement restent encore à explorer, et beaucoup de questions restent ouvertes : comment prouver expérimentalement que les mécanismes proposés dans notre modèle sont les « bons »? Comment caler les paramètres du modèle ? Le Chapitre V propose quelques éléments de réponse à ces questions.

CHAPITRE V

VALIDATION EXPERIMENTALE ET IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

Ce chapitre est consacré aux études expérimentales du comportement dynamique d'une PEFC que nous avons réalisées.

Afin de comparer les prédictions de notre modèle MEMEPHYS (cf. Chapitre IV) avec les résultats expérimentaux, et ainsi juger de sa validité, il est important de réaliser des expériences dans des conditions qui reproduisent au mieux les hypothèses du modèle. Le choix est donc fait d'une cellule de petite taille travaillant avec des rapports à stœchiométrie élevés afin d'avoir un fonctionnement homogène sur la surface des électrodes et permettre une discrétisation selon l'épaisseur uniquement. Nous travaillons avec de l'hydrogène et de l'oxygène purs afin que la présence d'eau liquide ne soit pas un frein suffisant à la diffusion pour affecter la réponse électrochimique.

Il est important d'établir un plan d'expériences qui exploite au mieux le comportement dynamique d'une PEFC en réponse à des variations de courant, température, pression des gaz réactifs et composition des électrodes (en particulier au taux de chargement en Pt). Nous avons déjà discuté dans le Chapitre I, des potentialités de la spectroscopie d'impédance linéaire, en particulier pour séparer des phénomènes se déroulant à des échelles de temps différentes, et rendre, en principe, un travail d'identification paramétrique plus facile. Le choix a donc porté sur cette technique. Bien évidemment, comme toute technique, elle a des limites. En effet, si plusieurs phénomènes se déroulent à des temps caractéristiques similaires, la SIE ne nous permet pas de les distinguer, et il faudrait recourir à d'autres techniques complémentaires (par exemple l'interruption de courant ou la microscopie in-situ). Il ne s'agit pas ici de valider chacun des phénomènes pris en compte dans notre modèle, mais de voir si les mécanismes pris en compte permettent ou non d'expliquer les caractéristiques et sensibilités des spectres d'impédance.

Nous proposons dans un premier temps de comparer qualitativement l'expérience et le modèle par rapport à la sensibilité des spectres aux conditions de fonctionnement (courant nominal, température imposée, pression des gaz réactifs) et à la composition des électrodes. Ensuite la question d'une comparaison quantitative se pose : Comment identifier la valeur des paramètres mal connus du modèle ? (notamment les constantes cinétiques du mécanisme de réduction de l'oxygène). Nous allons voir qu'une méthode d'identification complète est trop compliquée pour être appliquée à notre modèle, mais que le calage est possible si on suppose certains de ces paramètres connus.

Les résultats expérimentaux montrés dans ce Chapitre constituent aussi des résultats intéressants en eux mêmes. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une étude de ce type est faite pour une PEFC.

V-1. LA CELLULE ET LE BANC DE TESTS « PAC-MAILLE ». LES DISPOSITIFS D'ACQUISITION.

La mise en œuvre de notre plan d'expérience nécessite la parfaite maîtrise des conditions de fonctionnement de la cellule : il faut pouvoir fixer de façon indépendante la pression, la température, les concentrations en réactifs et la teneur en eau dans la cellule. Cette opération est difficile voire impossible sur une cellule de moyenne ou grande taille. Il est possible de maîtriser les conditions d'entrées des gaz et du fluide de refroidissement éventuel, mais les variables caractéristiques du système vont évoluer à l'intérieur de la cellule.

Une solution pour avoir des conditions uniformes sur une cellule est de travailler avec des débits de gaz élevés en entrée par rapport aux débits consommés ou produits dans la cellule. Par « débits élevés » il faut comprendre ici des rapports à la stœchiométrie de 10, voire 100 pour les débits de gaz réactifs. Cela est possible une cellule de très petite taille: la cellule PAC-Maille.

V-1-a) La cellule PAC-Maille

Nous avons mis au point une cellule, ou plus précisément une « maille » de test dont les caractéristiques sont les suivantes : $S_{EME} = 2.1 \text{ cm}^2$ thermostatée comportant cinq canaux droits en parallèle d'une longueur d'une dizaine de centimètres (Figure V-1).

Les conditions d'entrée dans cette cellule sont imposées par le banc d'essais : elle comporte une zone inactive en amont de la zone « active ». Cette zone inactive permet l'établissement des régimes d'écoulement en entrée de la cellule. Une deuxième zone inactive en sortie de cellule permet d'éviter des effets de bord thermiques.

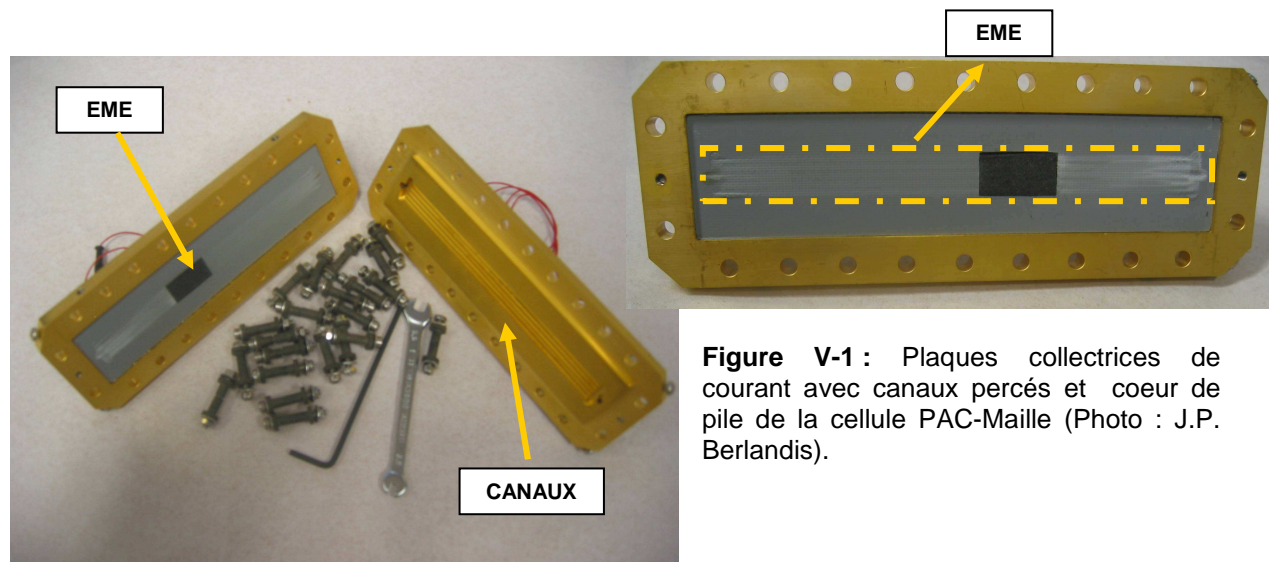


Figure V-1 : Plaques collectrices de courant avec canaux percés et coeur de pile de la cellule PAC-Maille (Photo : J.P. Berlandis).

Les deux électrodes de l'EME sont constitués de Pt/C, et ont été fournis par la société PaxiTech[®]. Trois EME avec différents taux de Pt/C ont été testés (Tableau V-1). La membrane employée est du Nafion[®] 112.

Les couches de diffusion non comprimées ont une épaisseur d'environ 185 microns. Les joints sont en silicone tramé et ont une épaisseur d'environ 175 microns (non comprimés) [Mosdale (2004)].

Cœur de pile	Chargement surfacique moyen en Pt (mg/cm ²)	γ moyen (m ² /m ³)	Epaisseur électrodes (μm)	Epaisseur Membrane (μm)
EME 40%	0.5	2.7972×10^7	15	50 (Nafion [®] 112)
EME 60%	0.7	5.59×10^7	15	50 (Nafion [®] 112)
EME 70%	0.9	6.52681×10^7	15	50 (Nafion [®] 112)

Tableau V-1 : Caractéristiques des différents cœurs de pile testés au cours de cette thèse dans la cellule PAC-Maille. Les surfaces spécifiques γ sont calculées à l'aide de la relation (I-1).

Autour du cœur il y a les collecteurs de courant (plaques distributrices) serrées par des boulons permettant de maintenir le tout. Une fois montée, la cellule a pour dimensions 15 cm de long par 6 cm de haut (Figure V-2).

Deux films chauffants permettent d'imposer la température au niveau des plaques. Les gaz réactifs sont fournis par des bouteilles sous pression. Des régulateurs de débits assurent des flux de gaz continus à travers des canalisations en inox, et à travers des humidificateurs (cf. Paragraphe V-1-b) (Figure V-3).

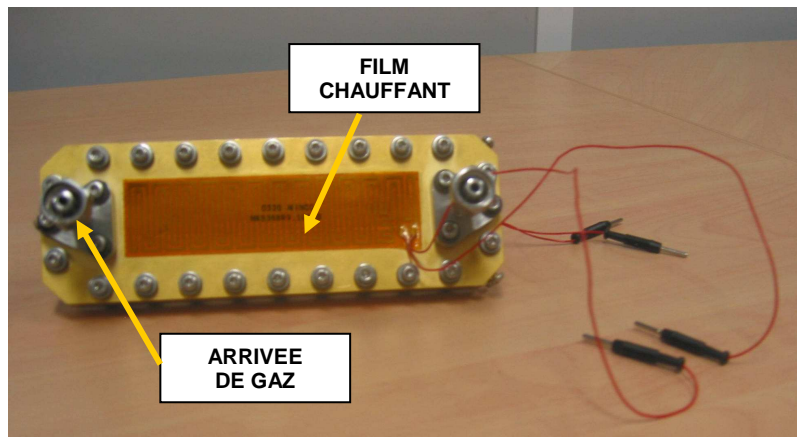


Figure V-2: Cellule PAC-Maille montée (Photo : J.P. Berlandis).

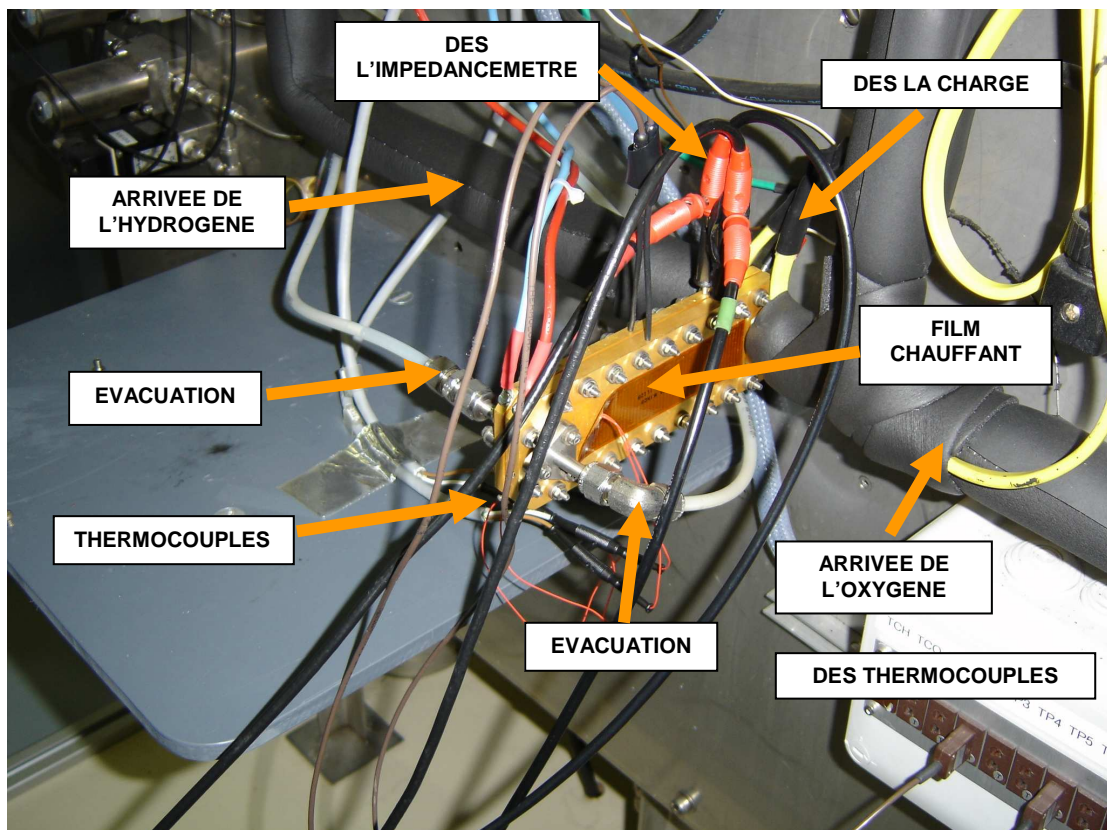


Figure V-3 : Cellule PAC-Maille et sa connectique dans le banc de tests homonyme (Photo : A.A. Franco).

V-1-b) Le banc de tests PAC-Maille et les dispositifs d'acquisition

Le banc PAC-Maille est un banc de test de mono-cellule (Figure V-4). Il constitue un montage expérimental permettant de reproduire le fonctionnement local d'une cellule, en maîtrisant notamment l'hydratation et la composition des gaz. Ce montage a été spécialement conçu pour la validation de modèles locaux comme le nôtre.

Il comporte deux circuits fluidiques principaux :

- un circuit d'alimentation de la cellule de test en mélange oxygène/azote/vapeur d'eau, qu'on appelle « circuit oxygène » ;
- un circuit d'alimentation en mélange hydrogène/azote/vapeur d'eau qu'on appelle « circuit hydrogène ».

Le conditionnement des gaz est réalisé sur ces 2 circuits. Ce conditionnement concerne la mesure et la régulation des débits, compositions, pressions, températures et températures de rosée des gaz dans la cellule de test.

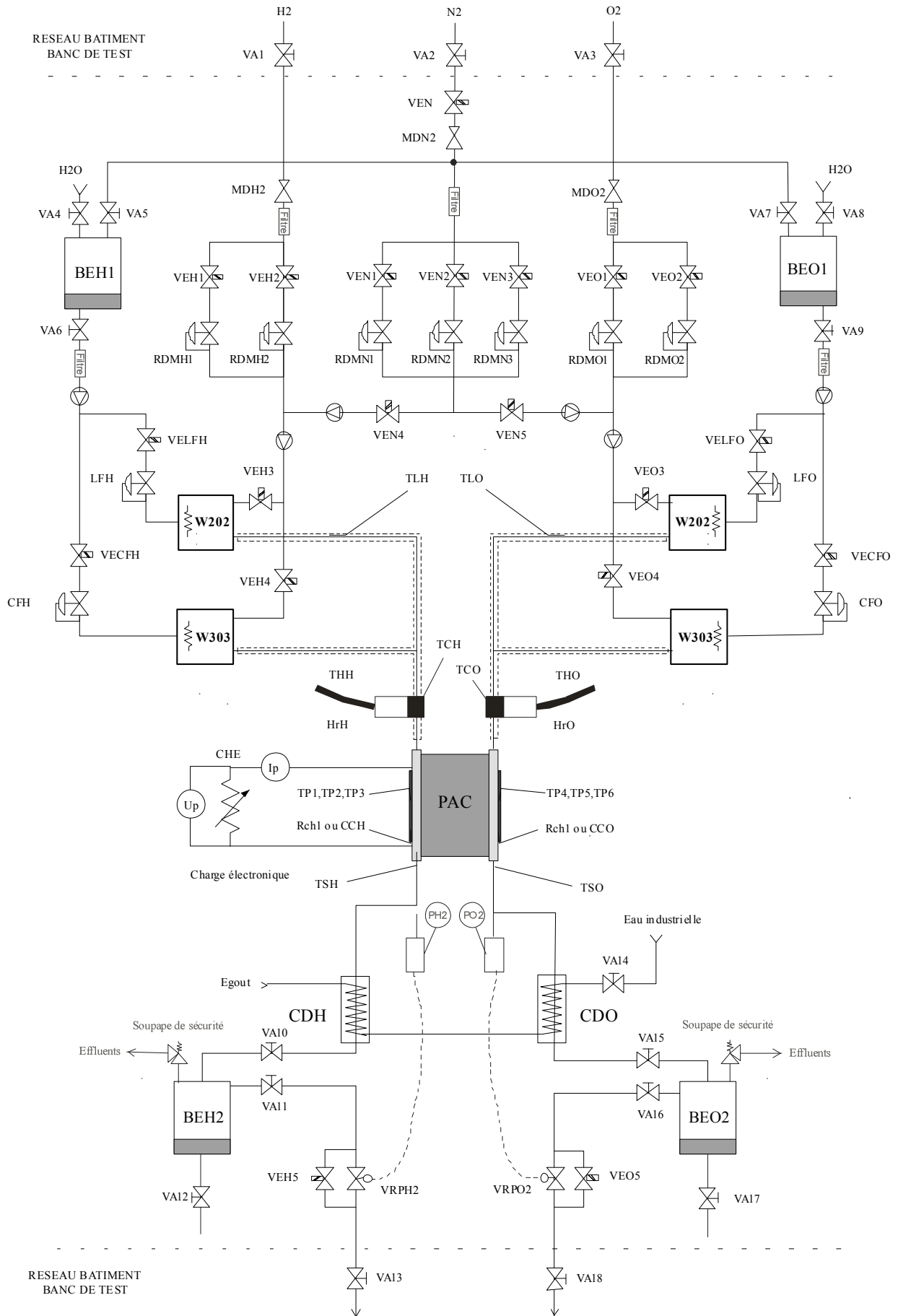


Figure V-4 : Banc de tests PAC-Maille (notations dans le Tableau V-2).

BEH1	Réservoir eau déminéralisée coté Hydrogène
BEO1	Réservoir eau déminéralisée coté Oxygène
BEH2	Réservoir eau déminéralisée coté Hydrogène
BEO2	Réservoir eau déminéralisée coté Oxygène
W202H	Petit évaporateur coté Hydrogène
W202O	Petit évaporateur coté Oxygène
W303H	Gros évaporateur coté Hydrogène
W303O	Gros évaporateur coté Oxygène
RDMxx	Régulateur de débit massique
VExx	Electrovanne
VA	Vanne d'arrêt
MDxx	Manodétendeur
CDH	Condenseur coté Hydrogène
CDO	Condenseur coté Oxygène
VRPO2	Régulateur de pression coté O2
VRPH2	Régulateur de pression coté H2
TPxx	Température pile

Tableau V-2 : Références de la Figure V-4.

Le schéma de circulation de fluides est montré dans la Figure V-5

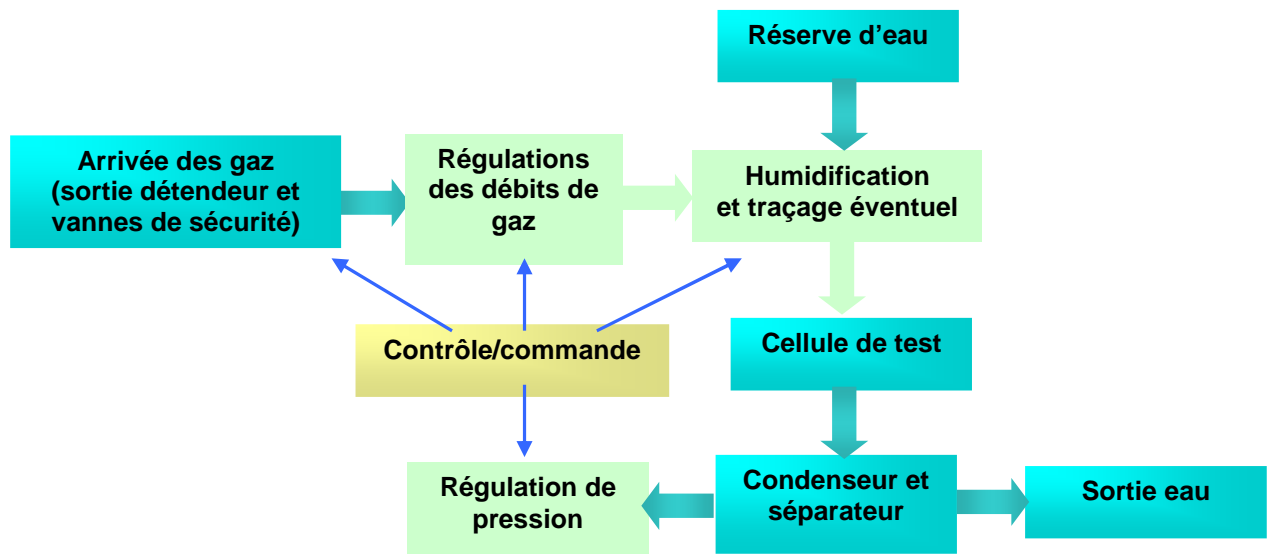


Figure V-5 : Schéma de la circulation des fluides du banc PAC-Maille.

Les plages de débits sur lesquelles on régule les gaz secs dans le circuit oxygène, sont :

- de 2 à 170 NI/h pour l'oxygène
- de 8 à 630 NI/h pour l'azote

Ces gaz peuvent être mélangés de façon homogène et être humidifiés jusqu'à saturation en vapeur d'eau pour une plage de température de 20 et 95°C et une plage de pression de 1 à 4 bars absolus.

Dans le cas du circuit hydrogène, les plages de température et de pression sont les mêmes que pour le circuit oxygène, mais il convient de multiplier tous les débits de gaz sec par 2 :

- de 4 à 340 NI/h pour l'hydrogène
- de 15 à 1260 NI/h pour l'azote

Les phases de mise en route et d'arrêt du banc durent environ une demi-heure (chauffage de la cellule et montée en pression). La dynamique demandée pour le dispositif d'humidification est de quelques secondes (<15) pour atteindre une nouvelle consigne de température de rosée, et de quelques minutes (<10) pour atteindre une nouvelle consigne de température de gaz.

L'eau utilisée est déminéralisée et déionisée. Toutes les tuyauteries et appareils sont en matériaux compatibles avec cette eau (inox 316L ou téflon) afin de ne pas polluer la cellule d'essais. Le degré d'humidification des gaz est contrôlé en maîtrisant indépendamment la température de rosée et la température effective du gaz en sortie du dispositif. Ces températures peuvent être réglées à $\pm 5^\circ\text{C}$. Le dispositif permet ainsi de fournir des gaz chauds très peu humidifiés ou secs. La pression est réglée à ± 50 mbar. Le capteur de pression pour la régulation est placé immédiatement en sortie de la cellule de test. On dispose, en amont de ces systèmes de conditionnement des gaz, d'une alimentation en hydrogène, azote et oxygène à 6 bars. Deux réservoirs d'eau pressurisés à 5 bars permettent d'alimenter les systèmes d'humidification.

Le tout est assemblé et monté sur un châssis posé au sol. Sa hauteur est d'environ deux mètres, la longueur est de deux mètres et la largeur d'un mètre (Figure V-6). Les appareils (débitmètres, régulateurs, dispositifs de mesures) sont ainsi facilement accessibles et démontables.

Une charge électronique sert à consommer la puissance électrique produite par la pile et à imposer ainsi le courant stationnaire. La charge ainsi que le banc de test sont contrôlés par un PC via des cartes d'acquisition qui assurent également l'interface pour le stockage des données.

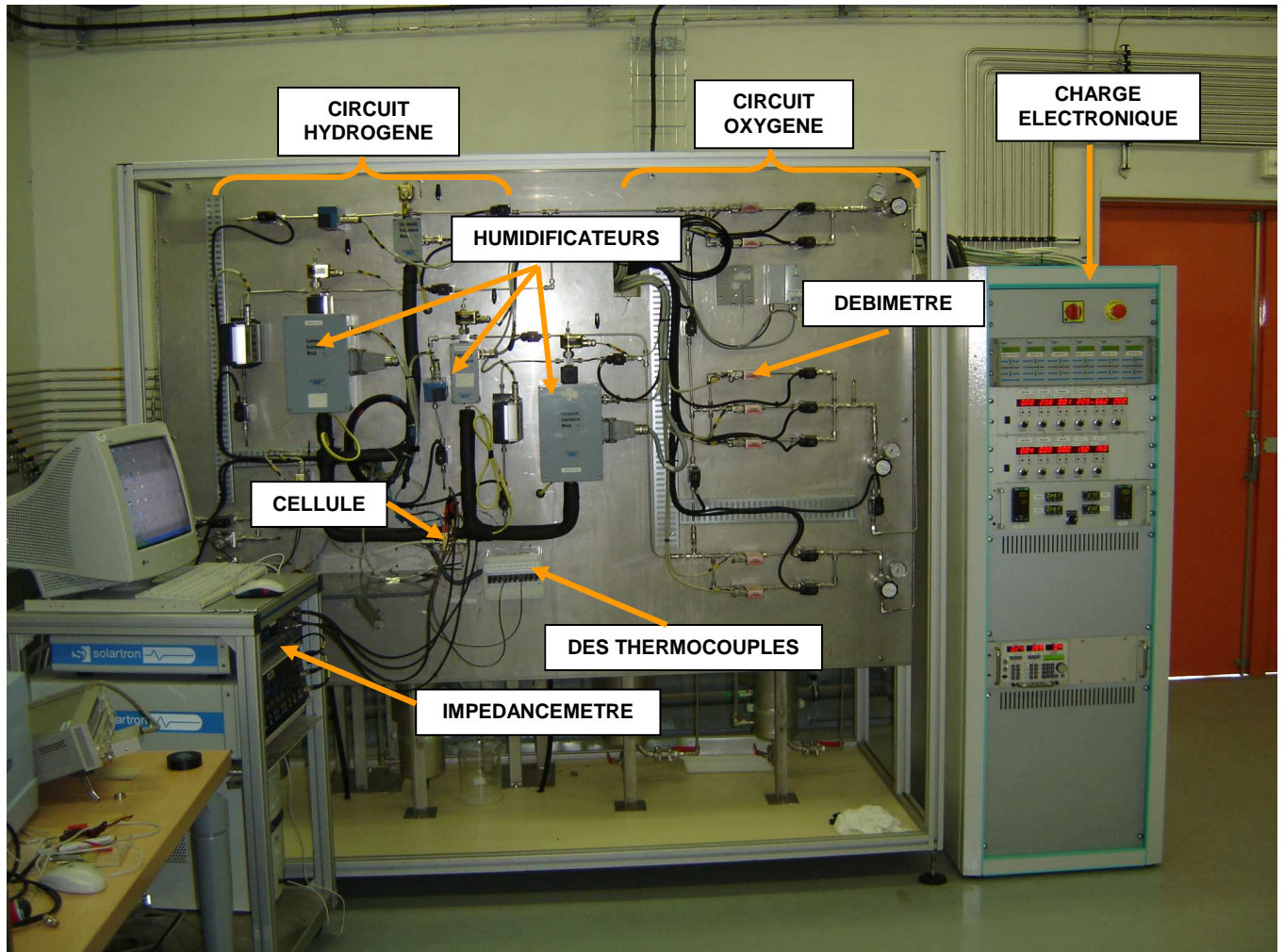


Figure V-6 : Vue du banc de tests PAC-Maille (centre), de la charge électronique (à droite) et du dispositif de mesure Solartron® (à gauche) (Photo : A.A. Franco).

Les débits et pressions de gaz, ainsi que la température de la pile et la valeur de courant demandé, sont contrôlés à l'aide d'un automate conçu sur RSView® (Figures V-7 et V-8). Il assure la commande, le conditionnement des mesures et la gestion des événements provoquant un arrêt d'urgence, s'il existe le risque de détruire la pile (très haute température, très fort courant, différence de pression entre anode et cathode trop importante...).

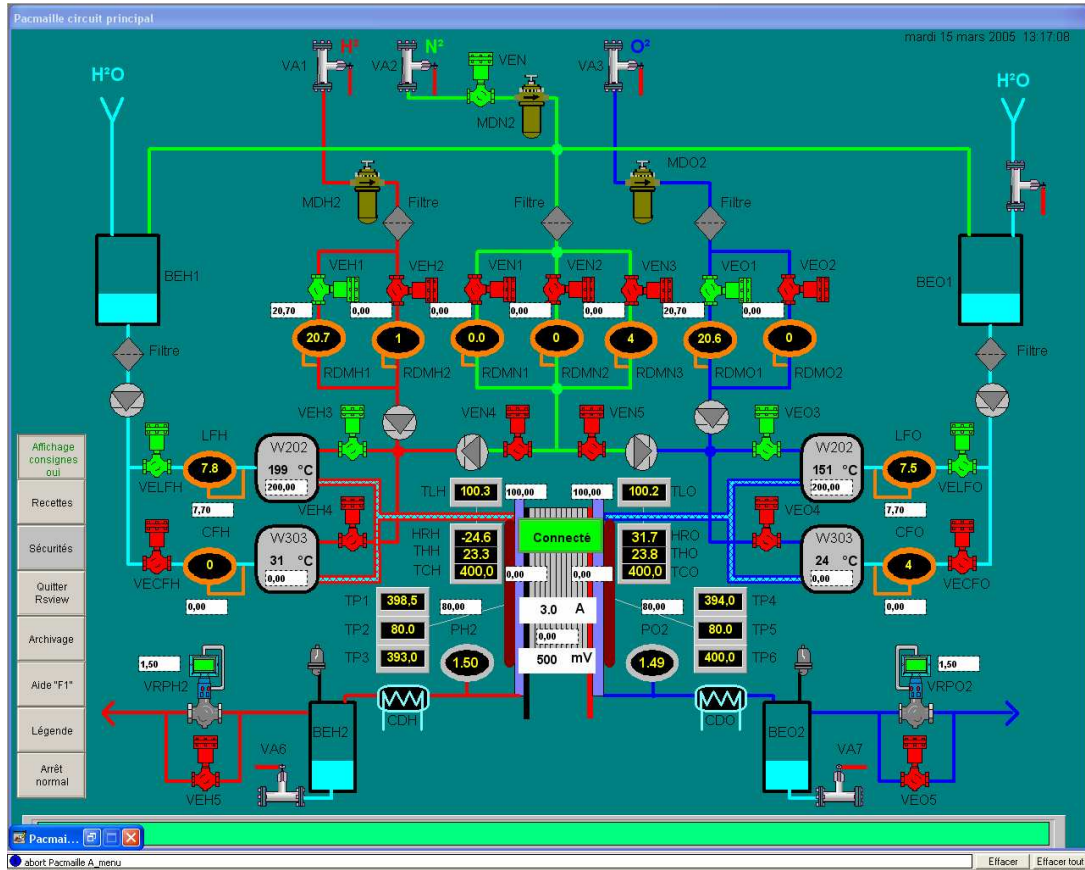


Figure V-7 : L'interface de contrôle du banc PAC-Maille : logiciel RSView32®. Il reprend les circuits d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Au centre la pile en cours de test est représentée.

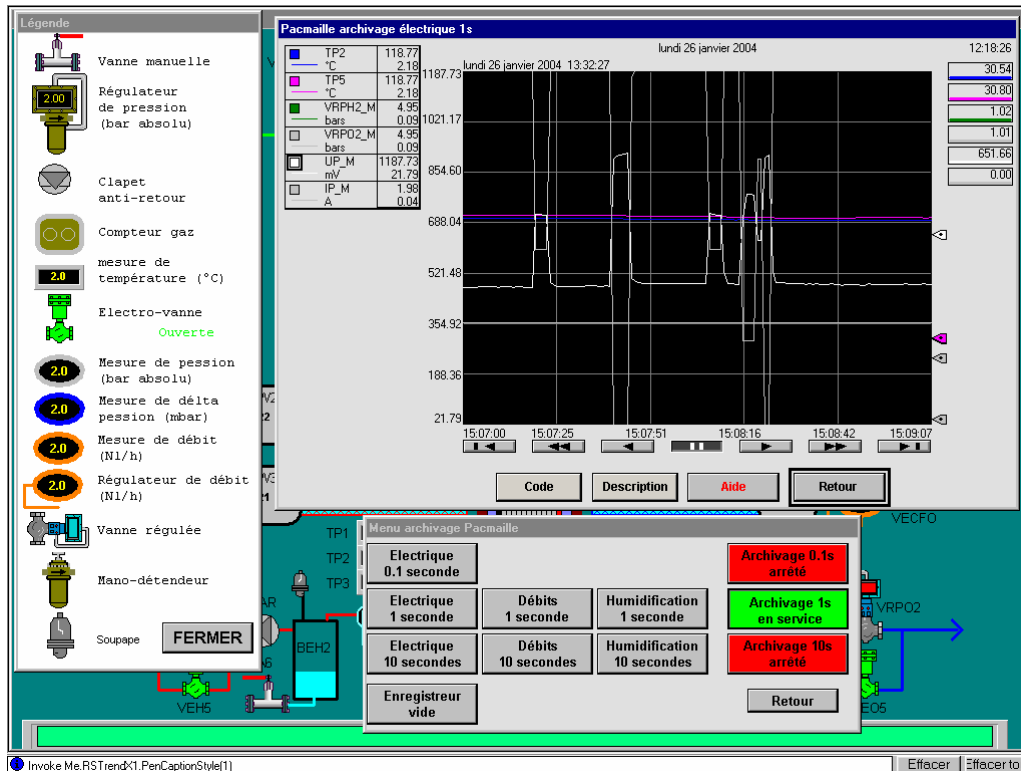


Figure V-8 : L'interface de contrôle du banc PAC-Maille : logiciel RSView32®.

Le banc de mesure se compose d'une Interface Electrochimique Solartron® 1287 et d'un analyseur de fonction de transfert Solartron® 1260, reliés à un PC. Les logiciels Zplot/ZView® permettent de faire le traçage des spectres d'impédance et leur traitement post-mesure.

Les fichiers de mesure obtenus ont été convertis pour être exploités à l'aide de Excel® et Matlab®.

Pour effectuer une mesure d'impédance, nous faisons débiter du courant à travers la charge électronique. Nous suivons l'évolution du potentiel de cellule, température, humidification, et pressions à travers l'automate en RSVIEW®. Une fois l'état stationnaire atteint, un courant sinusoïdal est appliqué à l'aide du Solartron®.

Le banc d'impédance utilisé est prévu pour quatre électrodes, mais la cellule n'a que deux électrodes ; c'est pour cela que l'on relie l'*électrode de travail* avec la première *électrode de référence* et la *contre électrode* avec la deuxième électrode de référence. Puis, pour la mesure, l'électrode de travail est reliée à la cathode de la pile et la contre électrode à l'anode de la pile (Figure V-9).



Figure V-9 : A gauche, Interface Electrochimique et Analyseur Solartron®. A droite, montage expérimental.

Deux types de mesure sont réalisés. D'abord, l'étude de l'évolution du potentiel en fonction du temps permet de vérifier la stabilité du système. Ensuite, l'étude de l'évolution temporelle du potentiel et le tracé du diagramme d'impédance en courant, permettent d'obtenir la mesure de l'impédance du système en appliquant un courant modulé de faible amplitude (5% de la valeur du courant nominal) tout en récupérant les valeurs du potentiel de cellule avant et après la mesure d'impédance. Le balayage en fréquence peut se faire de manière croissante ou décroissante, ce qui permet de vérifier une éventuelle évolution du diagramme d'impédance

dans le temps. Pour toutes les mesures, 10 points sont mesurés par décade, pour des fréquences comprises entre 10000 Hz et 0.1 Hz.

Ensuite des études de sensibilité sont réalisées : au courant nominal, aux pressions, à la température et au taux de chargement en Pt des électrodes (cf. Paragraphe V-3).

V-2. REPONSE STATIONNAIRE DE LA CELLULE: COURBES DE POLARISATION

Nous montrons dans la Figure V-10 la courbe caractéristique de polarisation (cf. Chapitres I et IV) $\bar{U}_{cell} = \bar{U}_{cell}(\bar{I})$, donnant la variation de la différence de potentiel aux bornes en fonction du courant nominal pour les trois cœurs de pile testés (cf. Tableau V-1). Ces courbes sont tracées à partir des valeurs stationnaires du potentiel de cellule juste avant de déclencher chaque spectroscopie d'impédance, pour des pressions $P_A = P_C = 1.5$ bar et température $T = 353$ K choisies comme référence. Les potentiels de cellule, un instant après chacune de ces spectroscopies, n'ont pas changé de plus de 3%. La spectroscopie a un petit effet (d'amélioration ou de dégradation) sur le potentiel de cellule, ce qui pourrait expliquer la déformation des courbes de polarisation de l'EME 40 et 60%. Sur la Figure IV-11 nous montrons les courbes caractéristiques de puissance $P(I) = I \times U_{cell}$ correspondant à chacun des trois cœurs de pile en fonction du courant nominal. Comme nous pouvons le constater, les cœurs de pile EME 40 et 60% semblent avoir une puissance maximale plus importante que celle de l'EME 70%.

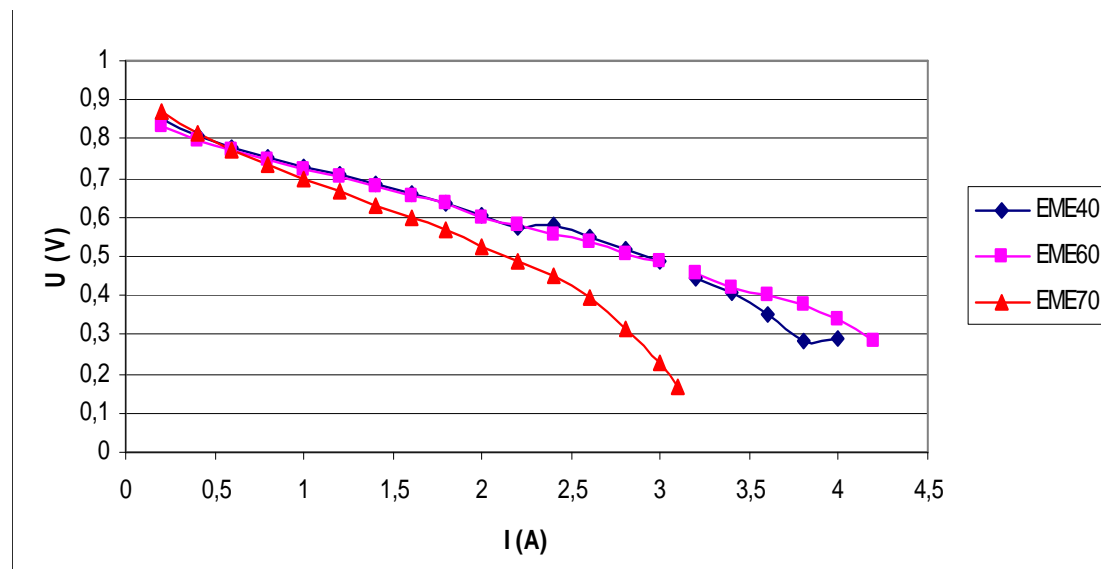


Figure V-10 : Courbes caractéristiques de polarisation pour les trois cœurs de pile testés. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

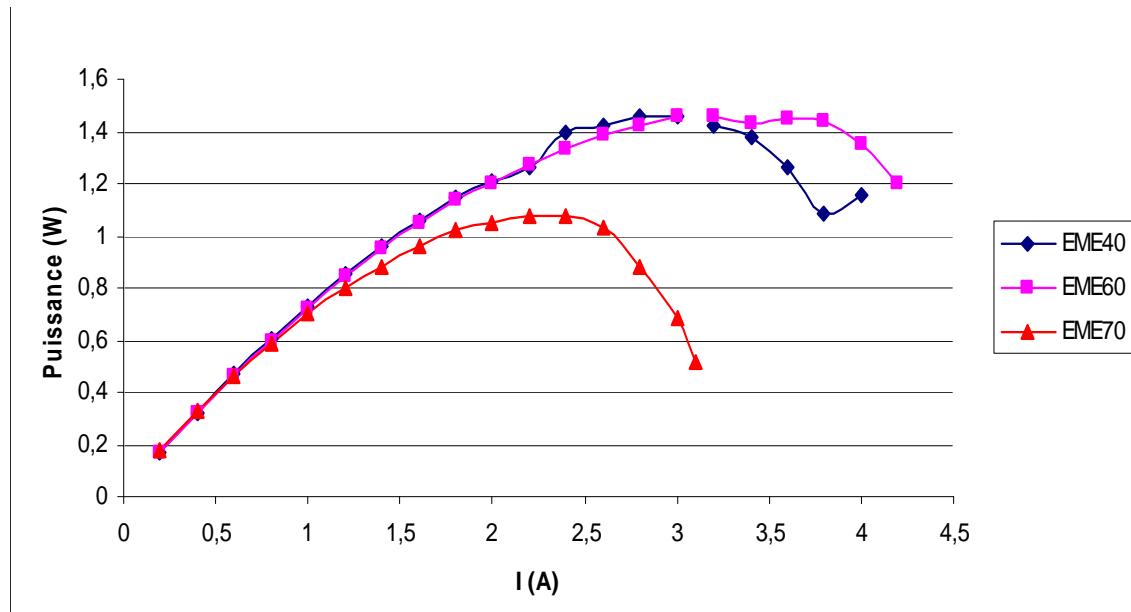


Figure V-11 : Courbes caractéristiques de puissance pour les trois cœurs de pile testés. $P_A = P_C = 1.5 \text{ bar}$, $T = 353 \text{ K}$.

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre IV nous pouvons expliquer la différence entre la courbe de polarisation de l'EME 70% et celles des autres, par l'augmentation de l'épaisseur moyen de Nafion[®] imprégné e_{NI} en même temps que l'augmentation de la surface active spécifique γ (cf. Figure IV-16).

V-3. REPONSE DYNAMIQUE DE LA CELLULE : SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

V-3-a) Etude de stabilité

Une PEFC est un réacteur catalytique avec un comportement (quantifié à partir de la mesure du potentiel de cellule) en évolution constante dans le temps. A courant, température et pressions constantes, le potentiel de cellule peut augmenter ou diminuer. A priori, plusieurs explications sont possibles : l'humidification du milieu Nafion[®], la formation de gouttes (et donc de sites noyés empêchant les réactifs accéder aux sites catalytiques), une évolution structurale (répartition de grains de Pt), ou des mécanismes de dégradation des composants (Nafion[®], C, Pt...).

Sur les Figures V-12-14 nous montrons, pour les trois cœurs de pile étudiés, des spectres d'impédance tracés à différents instants de temps, au même courant nominal, température et pressions de réactifs. Nous indiquons aussi les potentiels de cellule correspondants, mesurés un instant avant le déclenchement de la spectroscopie.

En particulier, les Figures V-12 et V-14 montrent des comportements cycliques : les spectres voient leur amplitude augmenter puis revenir à leur taille originale.

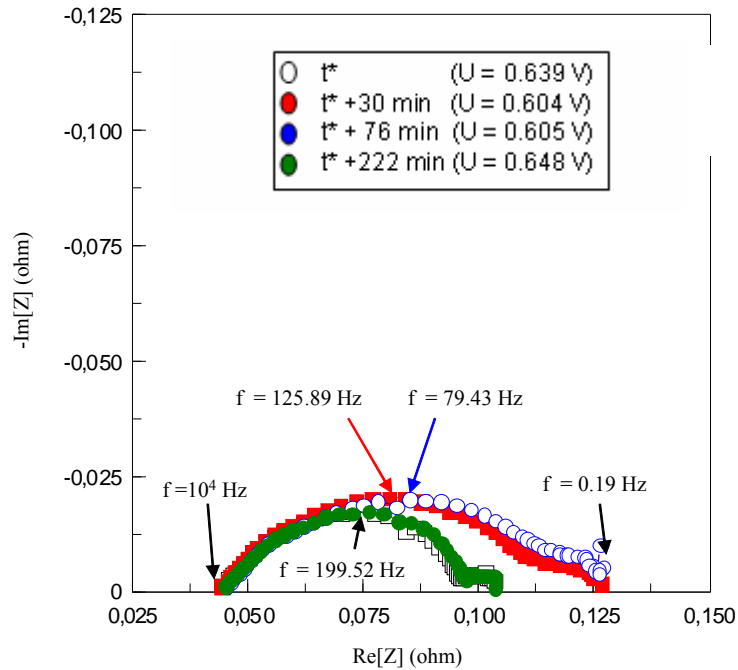


Figure V-12 : EME 40%: Evolution du SIE dans le temps. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K, $\bar{I} = 2$ A.

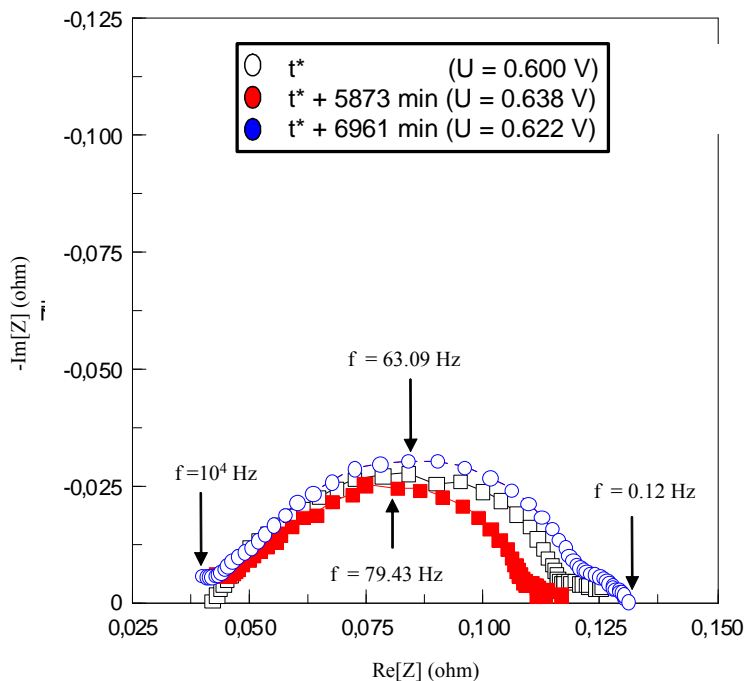


Figure V-13 : EME 60%: Evolution du SIE dans le temps. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K, $\bar{I} = 2$ A.

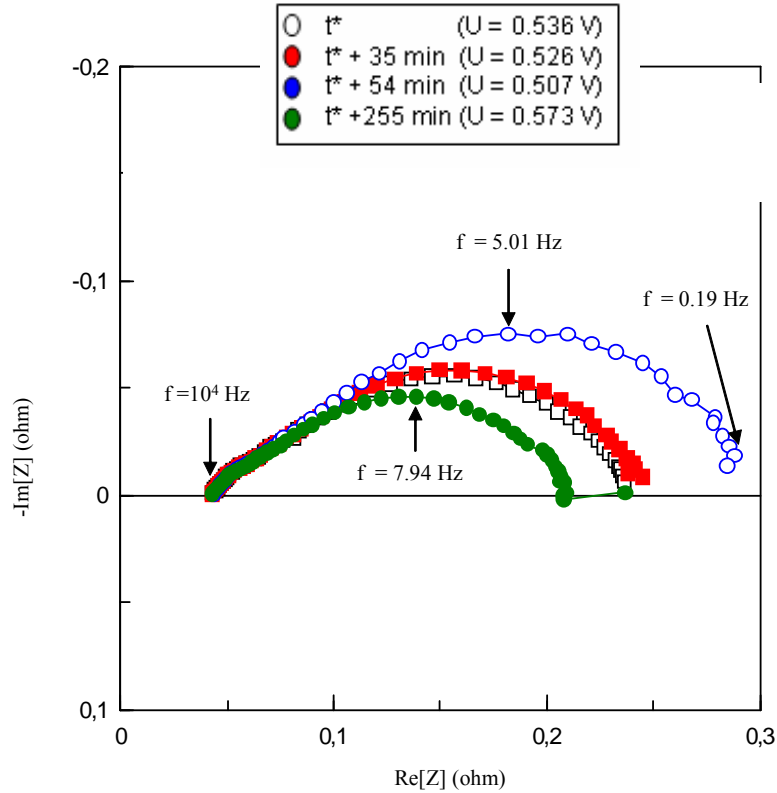


Figure V-14 : EME 70%: Evolution du SIE dans le temps. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K, $\bar{I} = 2$ A.

Sur la Figure V-13 (EME 60%) nous montrons l'évolution du spectre et du potentiel de cellule pour une période de 30 heures. La variation de l'amplitude des arcs ainsi que du potentiel de cellule peuvent cependant être négligées car les études de sensibilité que nous avons menées se déroulent sur des temps courts.

V-3-b) Etude de sensibilité du SIE au courant nominal

La méthodologie employée pour cette étude est illustrée sur les Figures V-15 et V-16 qui montrent les consignes de courant et la réponse du potentiel de cellule. D'abord, on fixe une valeur de courant stationnaire à la cellule, et ensuite on laisse s'établir le régime stationnaire (le temps de stabilisation du potentiel est de l'ordre de quelques secondes). Ensuite, nous traçons le spectre. La pile est quasiment stable après la mesure : on constate une légère amélioration du potentiel (sauf pour des courants nominaux supérieurs à 4 A). Nous changeons ensuite la valeur du courant, et nous répétons la procédure.

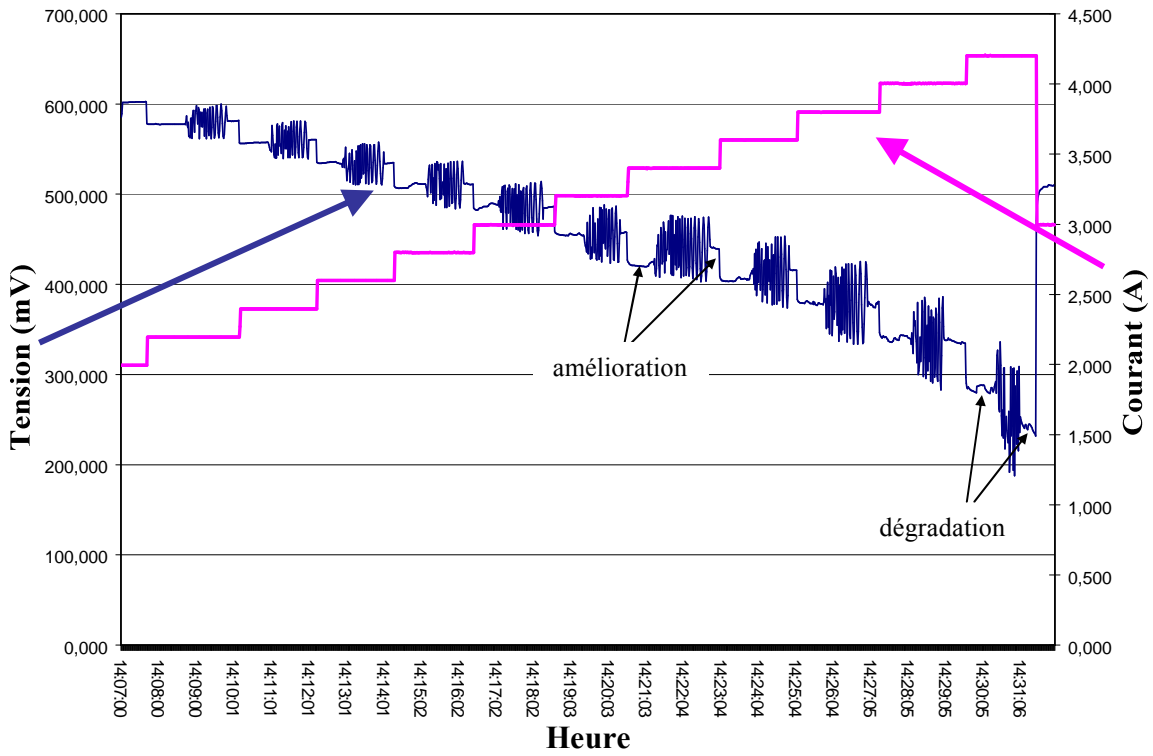


Figure V-15 : EME 60% : Courants nominaux et réponse du potentiel de cellule. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

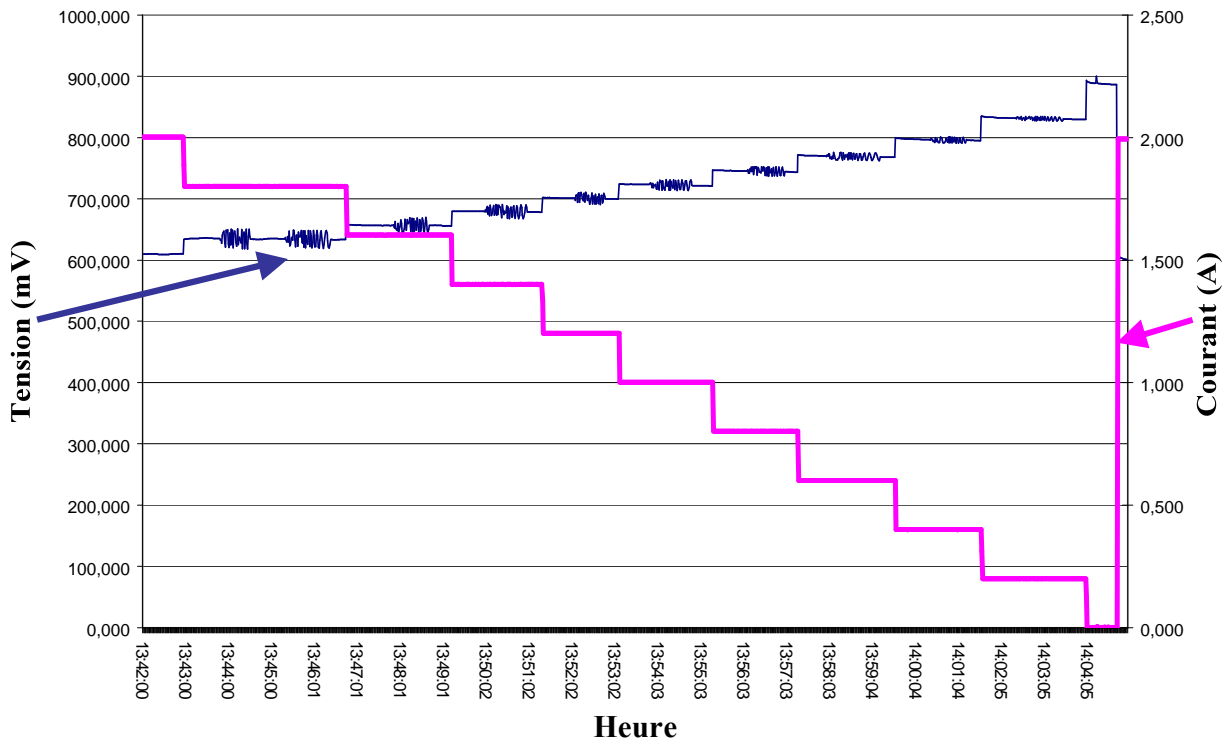


Figure V-16 : EME 60% : Courants nominaux et réponse du potentiel de cellule. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

Pour tous les cœurs de pile testés sur PAC-Maille, le comportement du spectre d'impédance avec le courant est toujours le même : diminution de l'amplitude lorsqu'on augmente le courant nominal pour atteindre un *arc limite*. Au-delà, l'amplitude augmente. **Cette observation est qualitativement conforme aux prédictions de notre modèle MEMEPHYS (cf. Figures IV-18 et IV-19).**

L'inversion de tendance a lieu au niveau du point d'inflexion de la courbe de polarisation à forts courants (la diffusion commence à devenir limitante). La valeur du courant correspondant à l'arc limite, est plus ou moins élevée, en fonction du taux de platine dans les électrodes. La Figure IV-17 montre quelques uns des spectres que nous avons tracés pour l'EME 40%, pour des courants compris entre 0.2 et 4 A (pour des courants plus forts, les sécurités du banc de tests PAC-Maille s'activent, pour éviter une destruction de la pile !).

Pour les courants très forts (3.8-4 A) un deuxième demi-cercle à hautes fréquences (entre 1000 et 10000 Hz) devient plus prononcé (qualitativement en accord avec le détail de la Figure IV-19), et un troisième à basses fréquences (au-dessous de 0.1 Hz).

Dans ces figures, nous apercevons aussi que la fréquence du sommet de l'arc augmente dans le sens des courants croissants (en accord aussi avec le comportement prédit par nos calculs).

Pour les EME 60 % (Figure V-18) et 70 % (Figure V-19) le comportement est analogue. Les gammes de courants étudiées ici sont comprises entre 0.2 et 4.2 A, et 0.2 et 3.1 A respectivement.

Nous pouvons remarquer par ailleurs (Figure V-18) que la résistance de la cellule (intersection du spectre d'impédance avec l'axe des réels à haute fréquence) est indépendante du courant, ce qui valide notre hypothèse d'une hydratation constante dans la phase Nafion[®] (membrane et Nafion[®] imprégné).

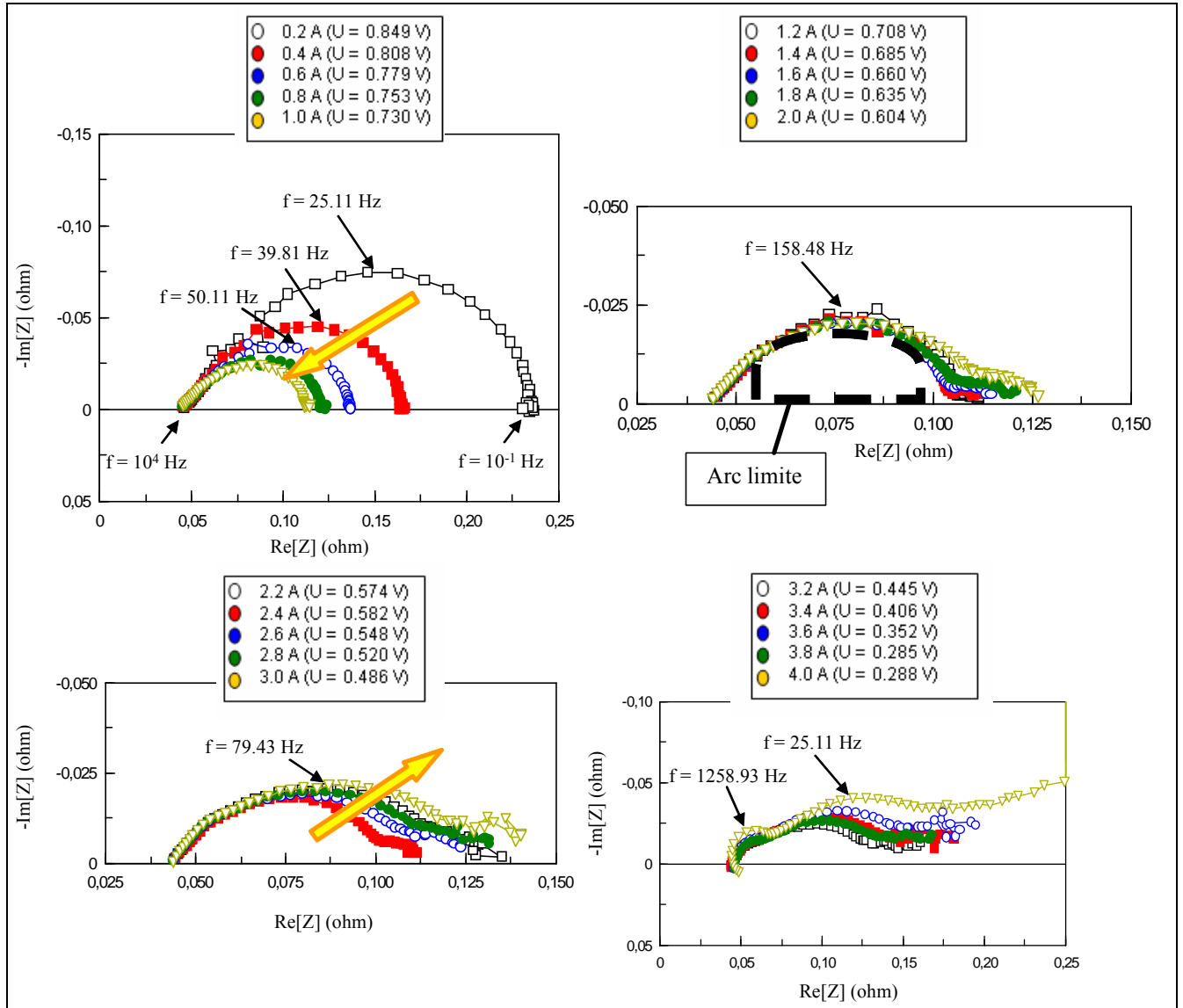


Figure V-17 : EME 40% : Sensibilité du SIE au courant nominal. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

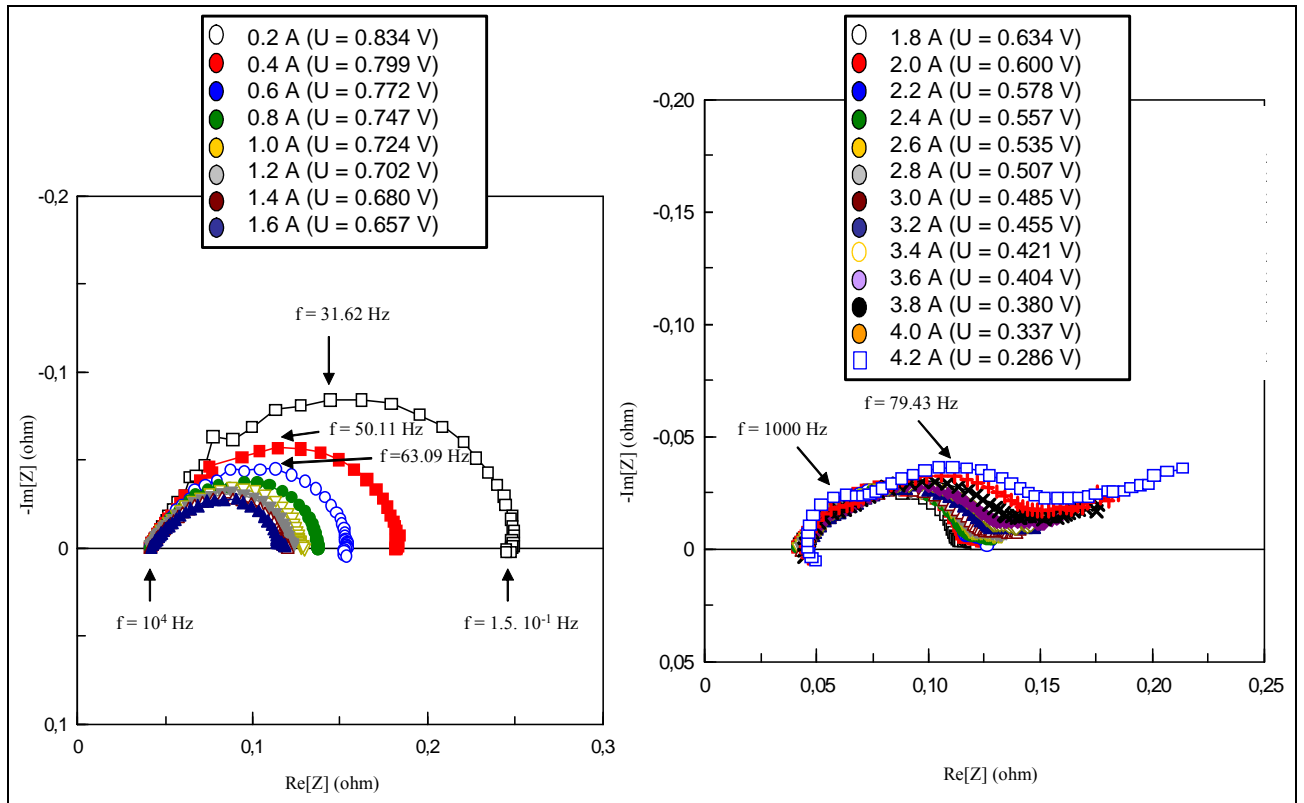


Figure V-18 : EME 60%: Sensibilité du SIE au courant nominal. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K. L'apparition d'une partie inductive à hautes fréquences et à forts courants peut être liée au câblage du système de mesure.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure V-19d, à forts courants, une variation de courant de 100 mA provoque une variation de potentiel de presque 100 mV. La boucle à hautes fréquences devient plus prononcée.

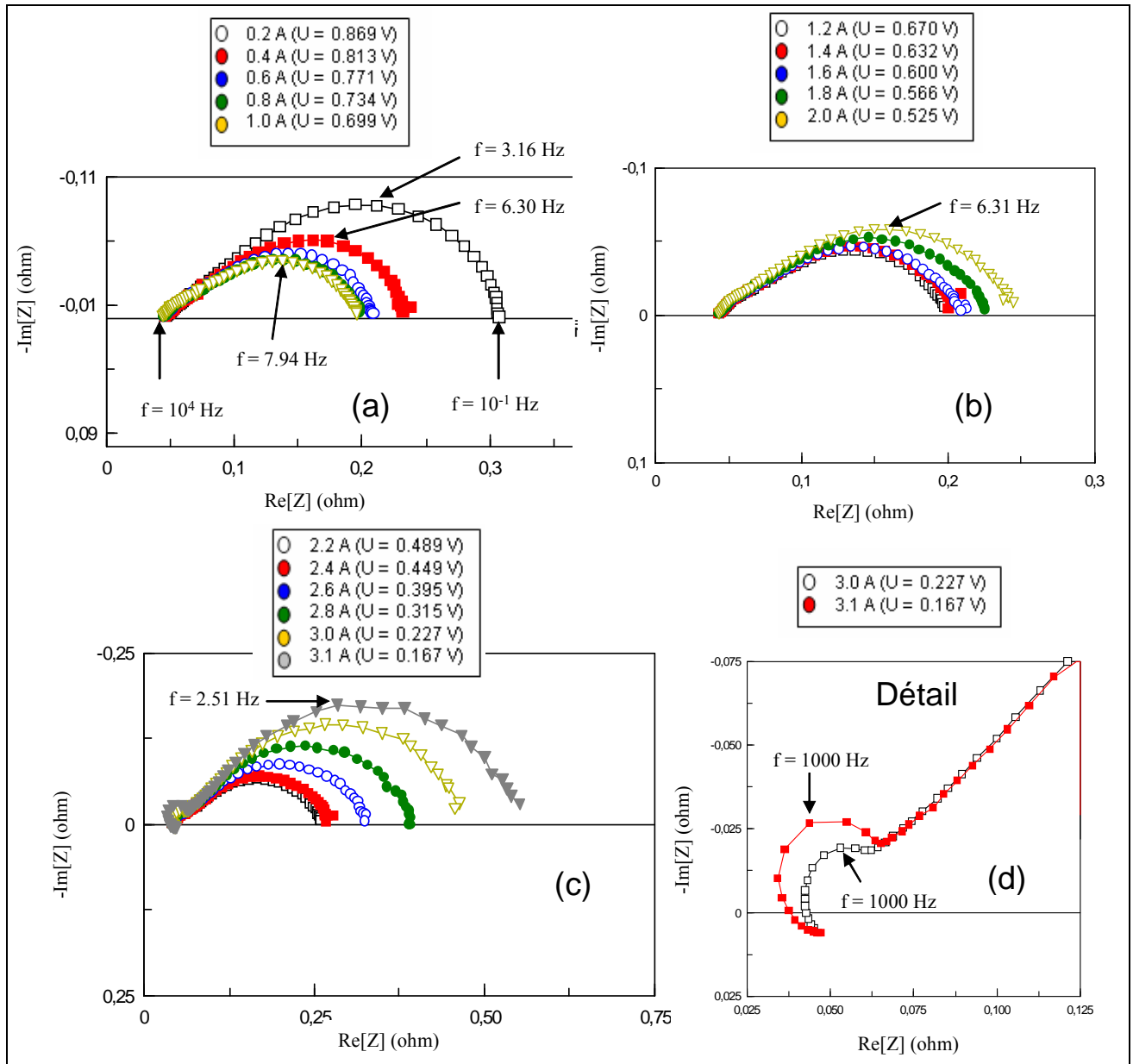


Figure V-19 : EME 70% : Sensibilité du SIE au courant nominal. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K.

V-3-c) Etude de sensibilité du SIE à la température

L'étude de sensibilité des spectres d'impédance à la température de cellule imposée, a été réalisée selon la procédure suivante : aux mêmes pressions et courant nominal ($P_A = P_C = 1.5$ bar et $\bar{I} = 2$ A) nous avons d'abord imposé une température à l'aide des films chauffants (environ 7 minutes pour chauffer 20 K). Nous attendons que le potentiel de cellule soit stable en partant de 353 K, car il est plus rapide de refroidir la cellule que de la réchauffer (de l'ordre de la dizaine de minutes dans le sens du réchauffement, et de cinq minutes dans le

sens de refroidissement). Une fois la mesure stable, nous traçons le spectre. Nous enregistrons le potentiel de cellule avant et après la mesure, nous changeons la consigne de température, et ainsi de suite.

Sur la Figure V-20 nous montrons les spectres d'impédance tracés sur l'EME 40% à des températures différentes, imposées par les plaques chauffantes.

La tension de cellule augmente avec la température, en atteignant un plateau à partir de 343 K. L'augmentation de la température produit la diminution de l'amplitude de l'arc et le décalage vers les parties réelles plus petites.

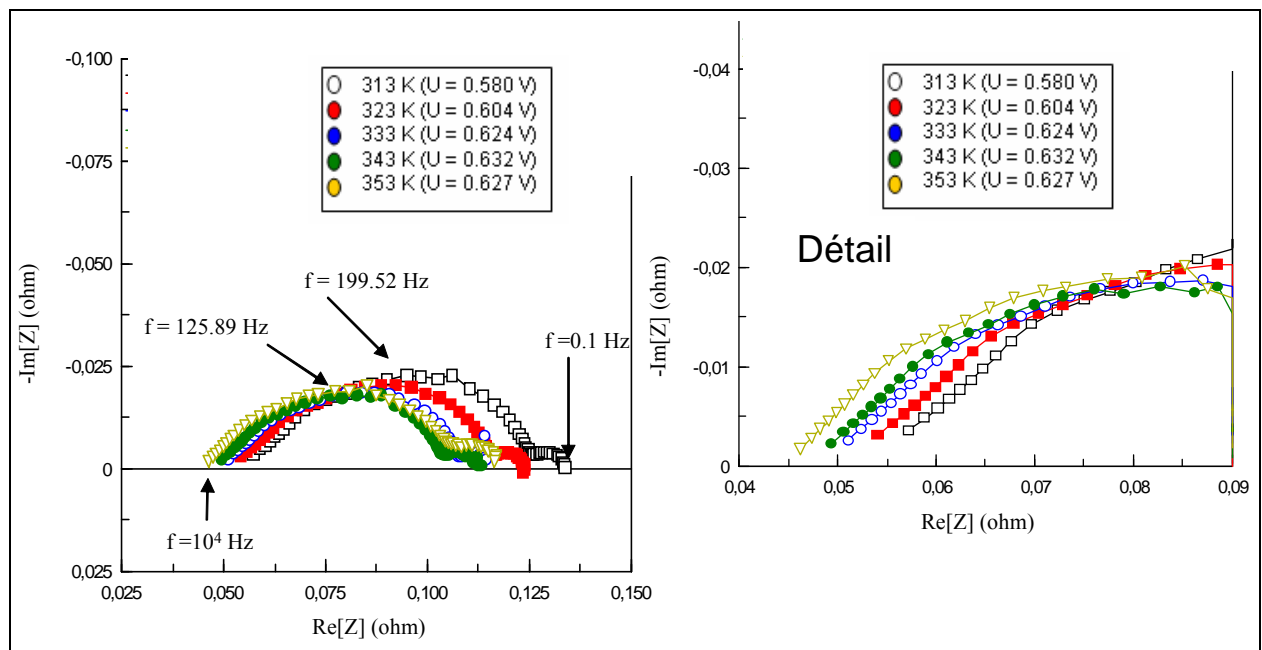


Figure V-20 : EME 40% : Sensibilité du SIE à la température imposée. $P_A = P_C = 1.5$ bar, $\bar{I} = 2$ A.

Ce déplacement vers la gauche dans la partie hautes fréquences du spectre dès qu'on augmente la température, peut s'expliquer à l'aide de la relation (II-28) entre la conductivité protonique et la température. On voit que dès que la température augmente la conductivité augmente, et la résistance du transport protonique dans la phase Nafion[®] diminue. Concernant la diminution de l'amplitude de l'arc avec la température, elle est liée à l'amélioration de la diffusion des réactifs dans les électrodes (augmentation de leurs coefficients de diffusion).

Nos résultats de simulation sont qualitativement en accord avec ce comportement (cf. Figure IV-20), même si la valeur de déplacement prédite par notre modèle est supérieure. Cela veut dire que la relation de la conductivité protonique à la température pourrait être recalée sur ces essais.

Concernant les fréquences de sommet, nous voyons qu'elles ne changent pas beaucoup avec l'augmentation de la température (à courant fixe), ce qui est aussi en accord avec nos simulations.

Le comportement discuté semble se reproduire aussi pour les spectres d'impédance relatifs aux EME 60% et 70%, comme nous le montrons sur les Figures V-21 et V-22.

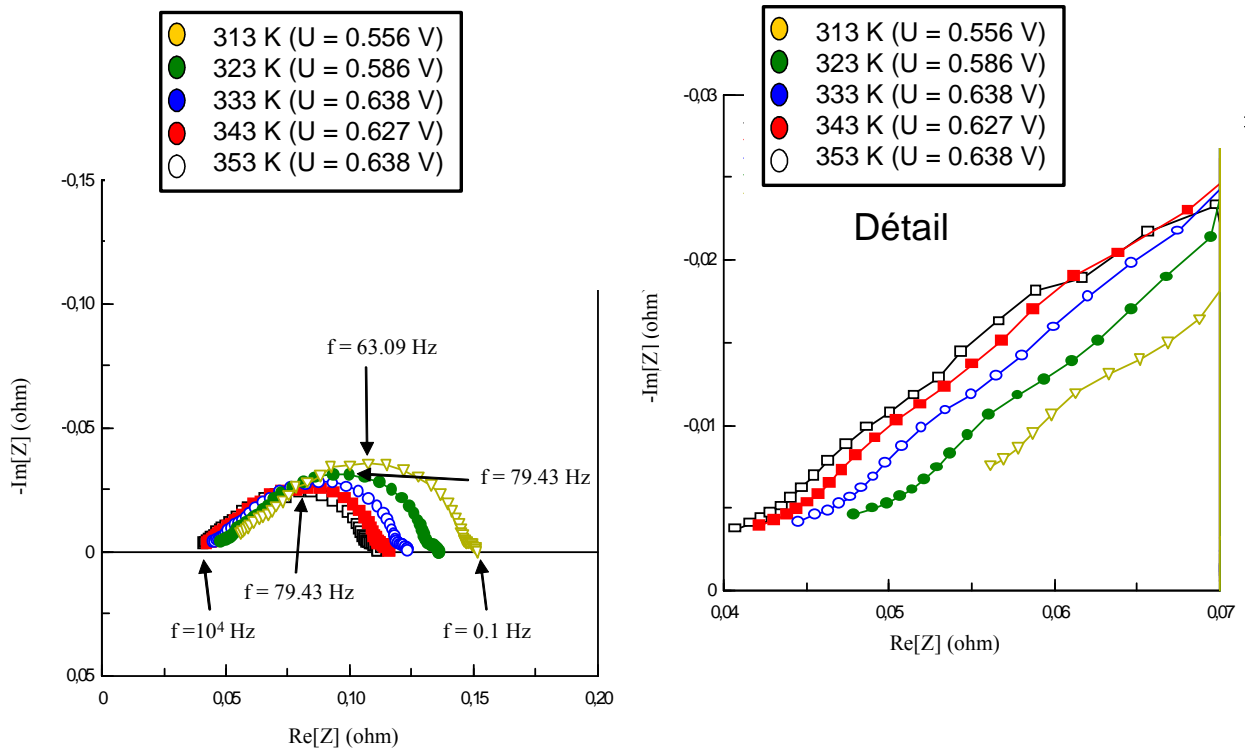


Figure V-21 : EME 60%: Sensibilité du SIE à la température imposée $P_A = P_C = 1.5$ bar, $\bar{I} = 2$ A.

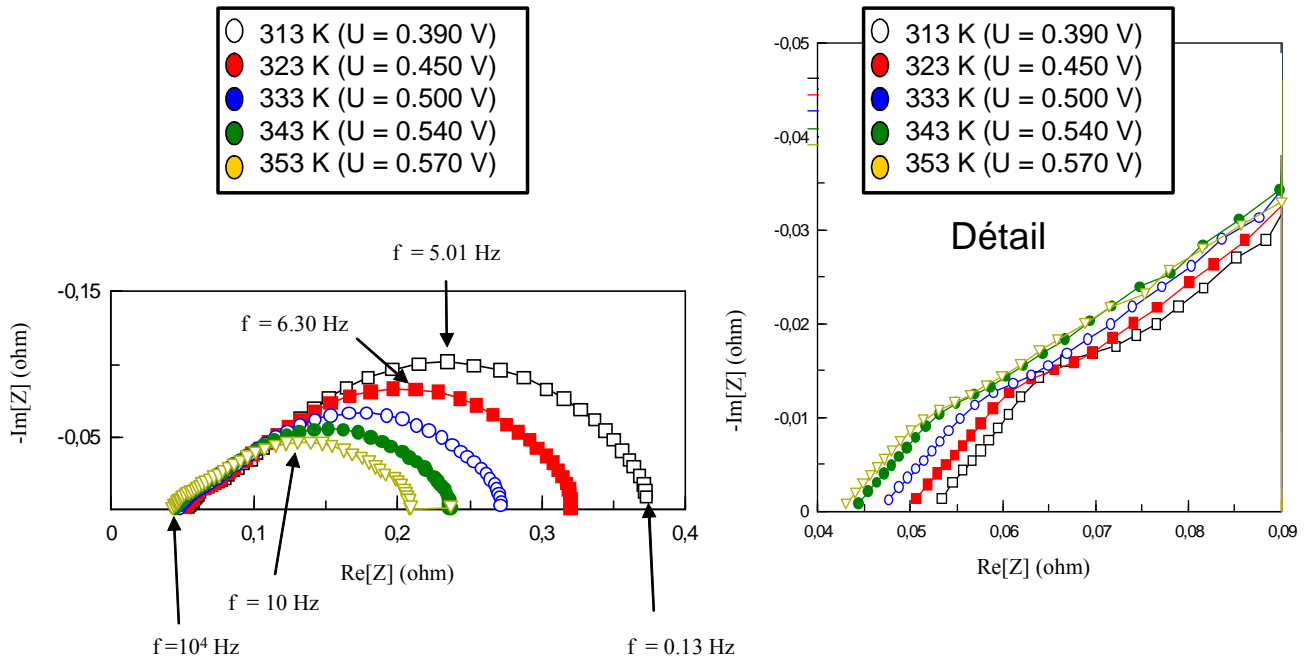


Figure V-22 : EME 70%: Sensibilité du SIE à la température imposée. $P_A = P_C = 1.5 \text{ bar}$, $\bar{I} = 2 \text{ A}$.

V-3-d) Etude de sensibilité du SIE aux pressions imposées

Pour les études de sensibilité des spectres d'impédance aux pressions des réactifs, nous avons fixé la température ($T = 353 \text{ K}$) et le courant nominal ($\bar{I} = 2 \text{ A}$).

Nous avons imposé les mêmes pressions à l'anode et à la cathode. Lors de la diminution de pression avec le banc de tests, le temps d'établissement du régime stationnaire est plus rapide que lors son augmentation (une dizaine de secondes au lieu de quelques minutes). Une fois le potentiel de cellule stable, nous avons procédé au traçage du spectre. Nous enregistrons le potentiel de cellule, et nous changeons la consigne de pression.

Comme nous pouvons le constater sur les Figures V-23-25 l'effet de la pression est toujours le même : son augmentation conduit à la diminution de l'amplitude des arcs. Concernant les potentiels de cellule nous voyons qu'ils augmentent avec l'augmentation des pressions. Les fréquences au sommet augmentent également. Cette sensibilité aux pressions met en évidence la sensibilité des réactions aux pressions, et non la diffusion des réactifs qui est un phénomène linéaire.

Nos résultats de simulation sont qualitativement en accord avec ce comportement (cf. Figure IV-21)

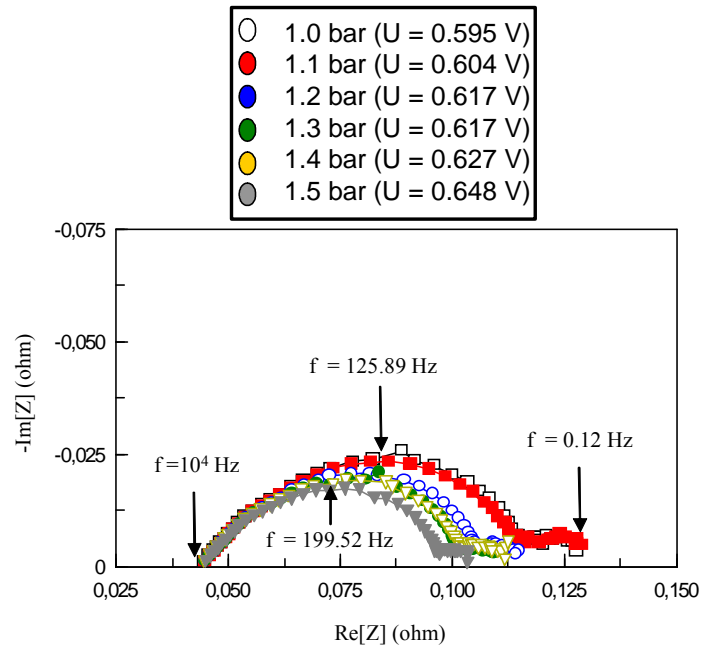


Figure V-23 : EME 40% : Sensibilité du SIE aux pressions des gaz réactifs. $T = 353$ K, $\bar{I} = 2$ A.

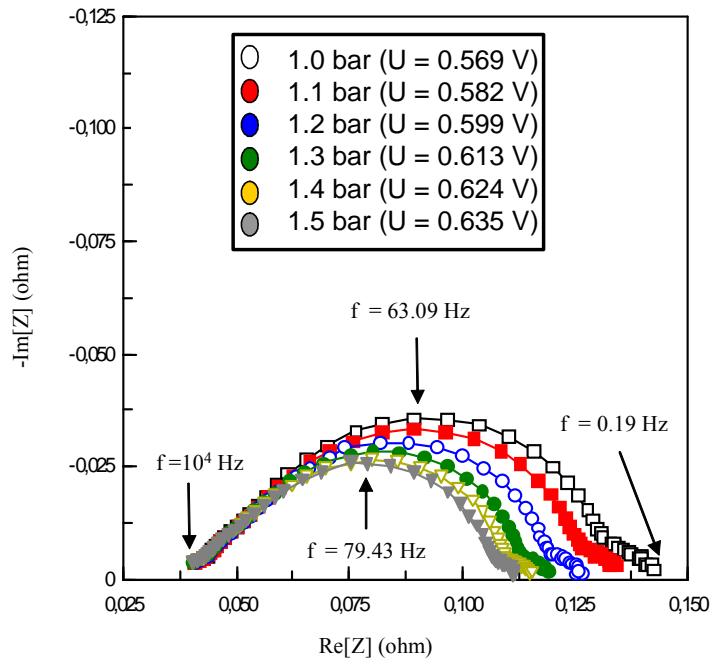


Figure V-24 : EME 60% : Sensibilité du SIE aux pressions des gaz réactifs. $T = 353$ K, $\bar{I} = 2$ A.

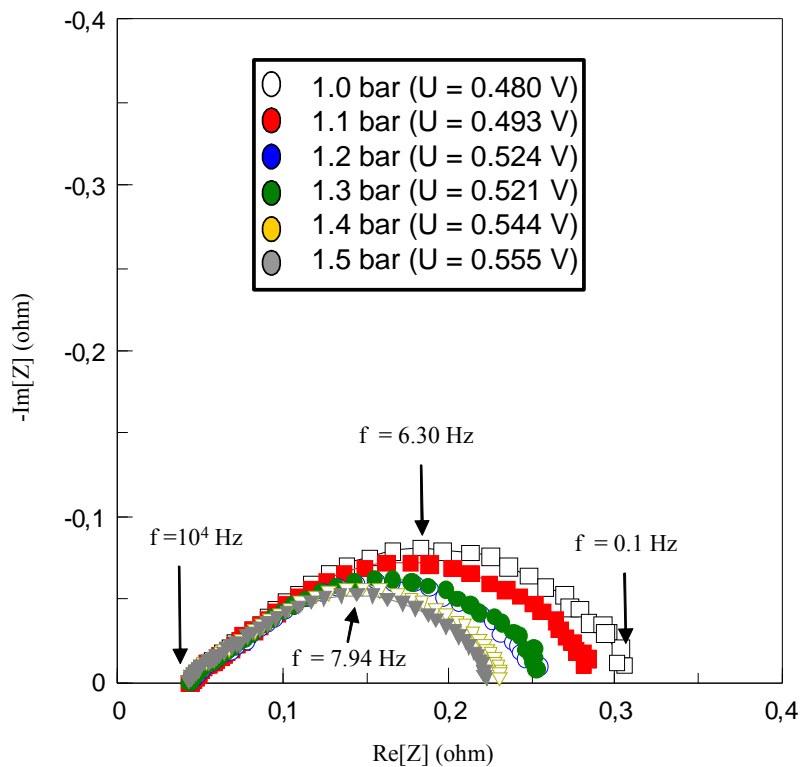


Figure V-25 : EME 70% : Sensibilité du SIE aux pressions des gaz réactifs. $T = 353$ K, $\bar{I} = 2$ A.

Nous avons aussi réalisé des expériences avec des déséquilibres de pressions. Pour ne pas détruire la pile, nous n'avons pas testé des différences supérieures à 0.3 bar (à cause des risques de percement de la membrane). Ces résultats ne seront pas exploités ici.

V-3-e) La pile à combustible « idéale » existe-elle ? Sensibilité des spectres au chargement en Pt dans les électrodes

Selon l'application visée d'une cellule, il s'agit de trouver le bon compromis entre quantité de Pt, quantité de Nafion[®], quantité de C et quantité d'espace vide (pores) pour maximiser la puissance ou le rendement à un coût, encombrement ou masse donnée (fonctions des quantités employées de ces matériaux).

Nous avons vu (cf. Chapitre IV) que si dans nos simulations nous augmentons la valeur de surface active spécifique γ à épaisseur de Nafion[®] imprégné constante, les amplitude des arcs à basses fréquences du SIE diminuent (cf. Figure IV-30). Mais, si nous supposons une

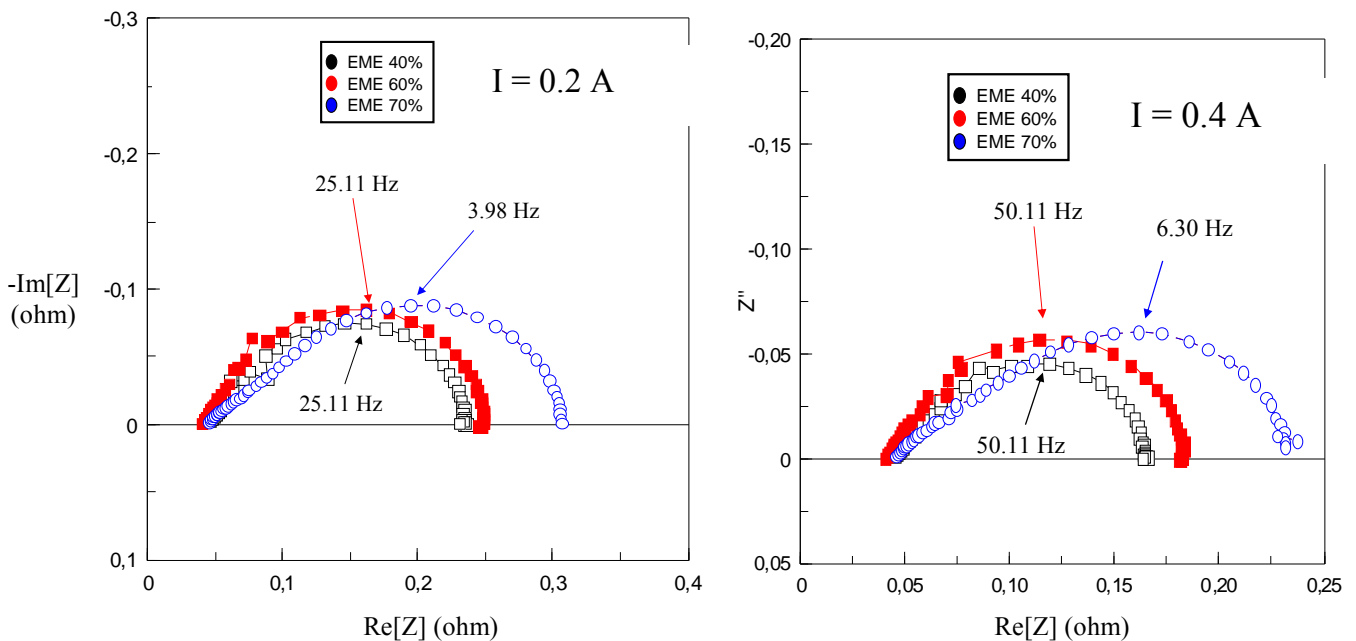
relation de proportionnalité directe entre l'épaisseur du Nafion[®] imprégné et γ , cette tendance est inversée.

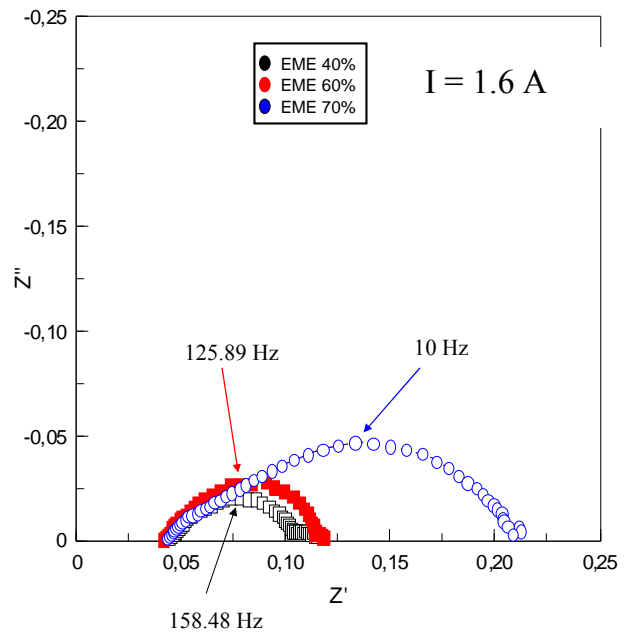
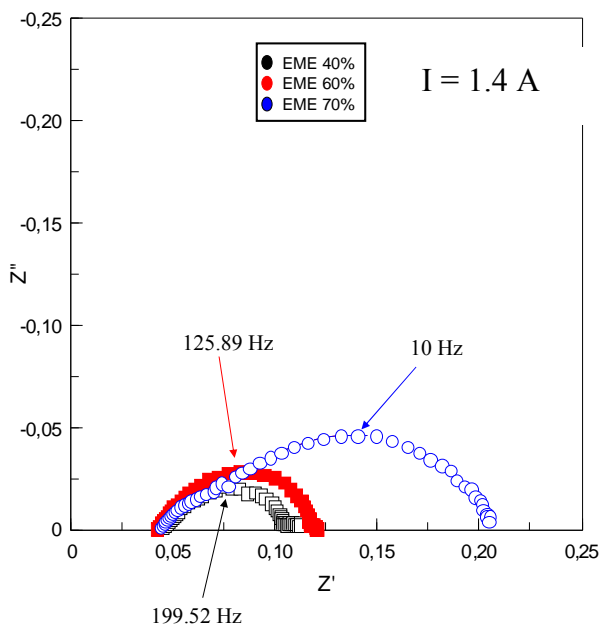
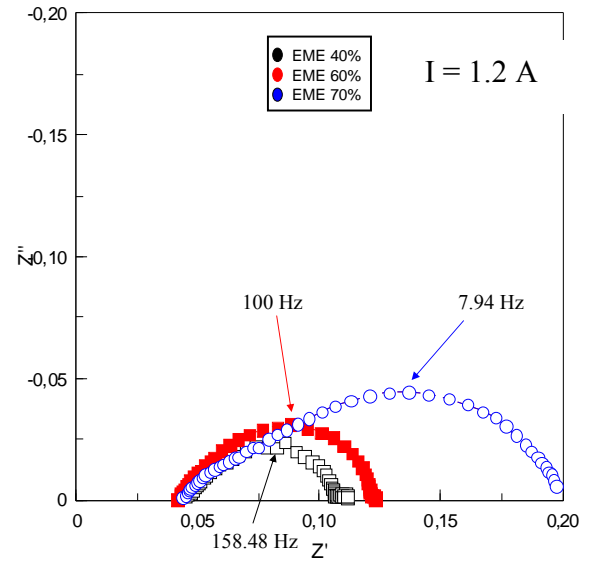
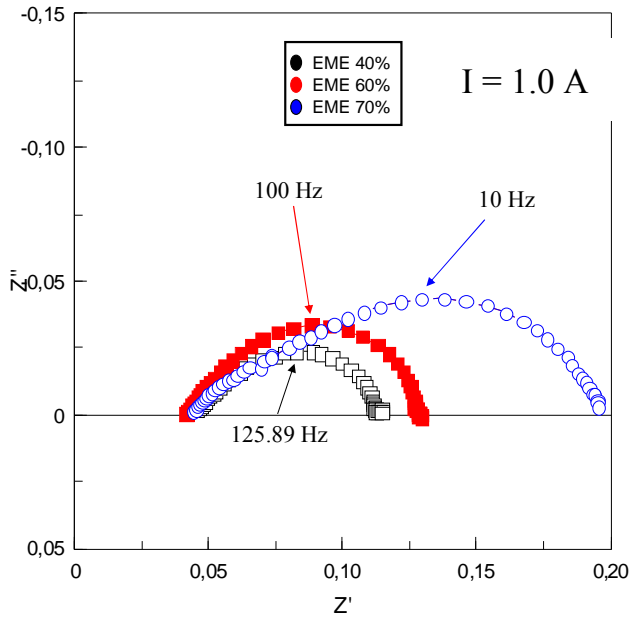
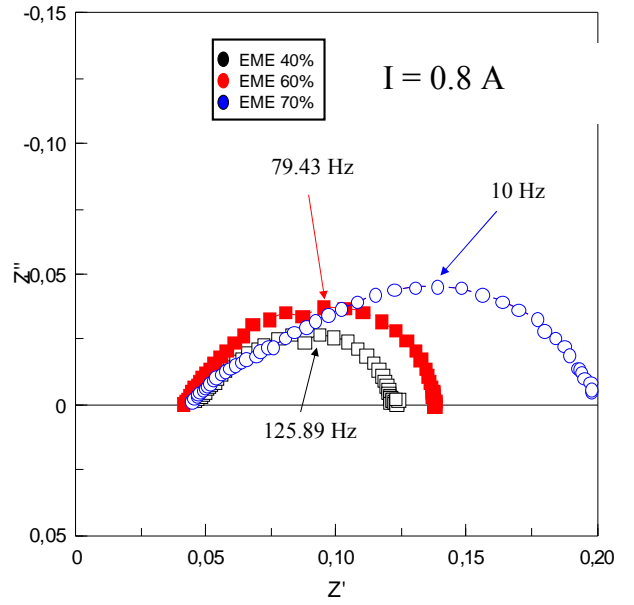
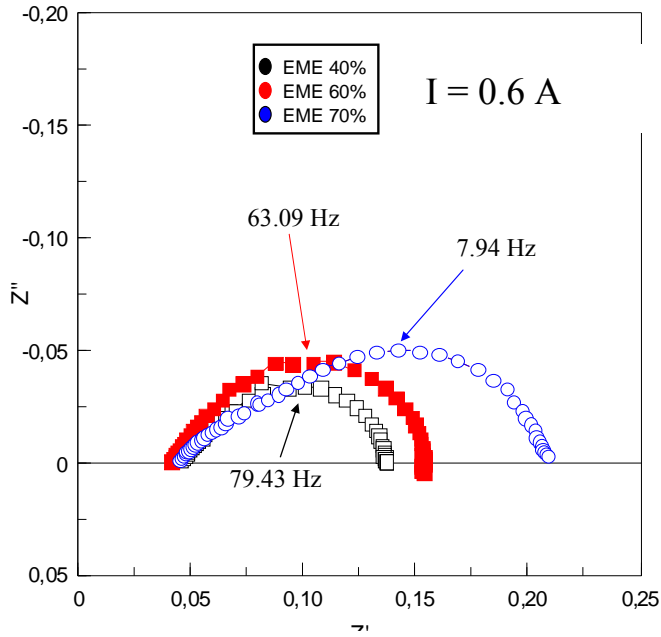
Sur la Figure V-26 nous comparons à différents courants nominaux (compris entre 0.2 et 4 A), les spectres d'impédance pour chacun des trois taux en Pt testés (à température et pression fixés à $T = 353$ K et à $P_A = P_C = 1.5$ bar).

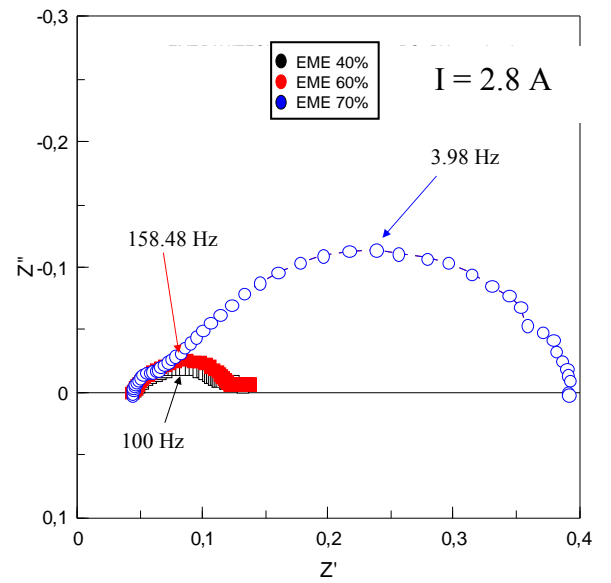
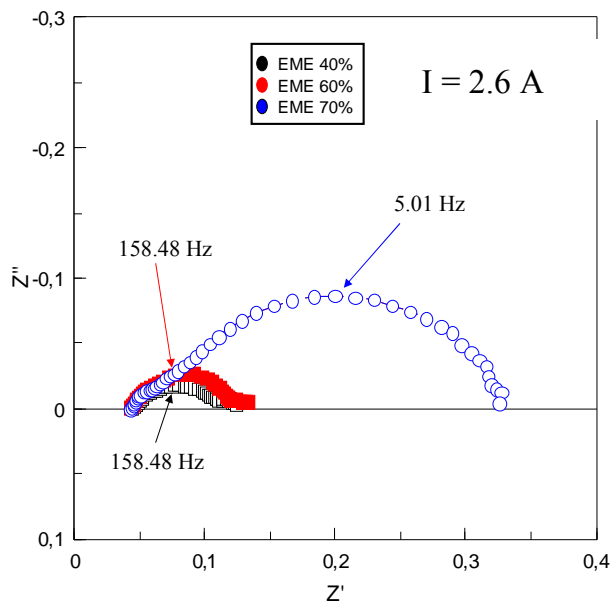
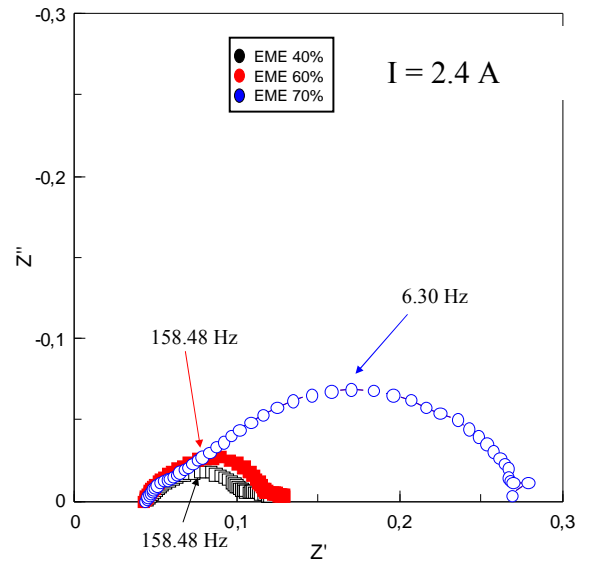
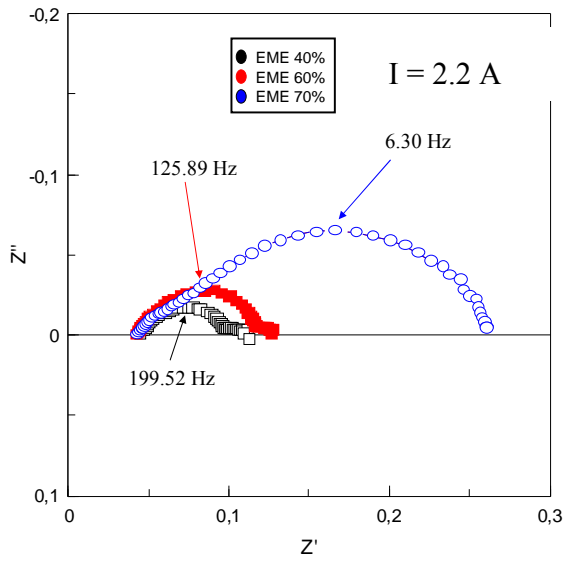
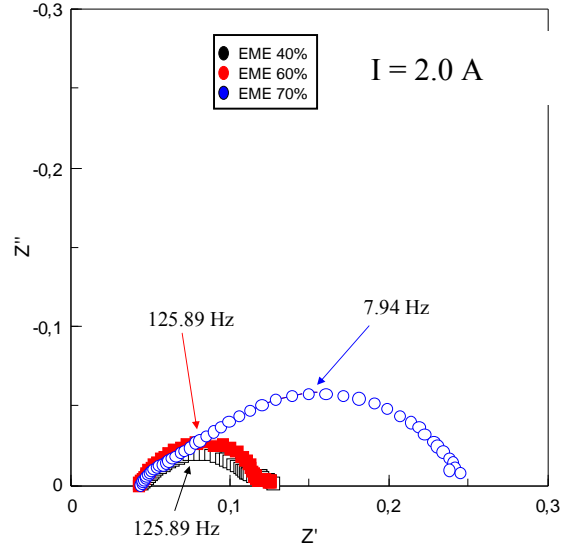
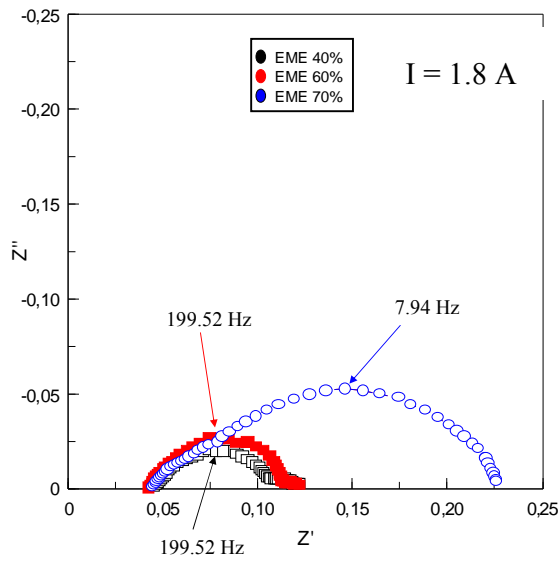
Le spectre de l'EME 70% se rapproche plus vite à son arc limite que les autres, et le courant limite est donc inférieur (cf. Figures IV-16 et V-10). En outre, les spectres correspondants aux EME 40% et 60% restent proches (tout comme leur courbes de polarisation, cf. Figures IV-16 et V-10) pour tous les courants.

Les calculs présentés dans le Chapitre IV (cf. Figures IV-31 et IV-32) sont en accord avec ce comportement.

Ceci montre aussi l'importance de réaliser une étude de sensibilité des spectres d'impédance au courant nominal. Tracer un spectre d'un cœur de pile est intéressant, mais il est nécessaire d'en tracer plusieurs pour comprendre le système dans toute sa gamme de fonctionnement.







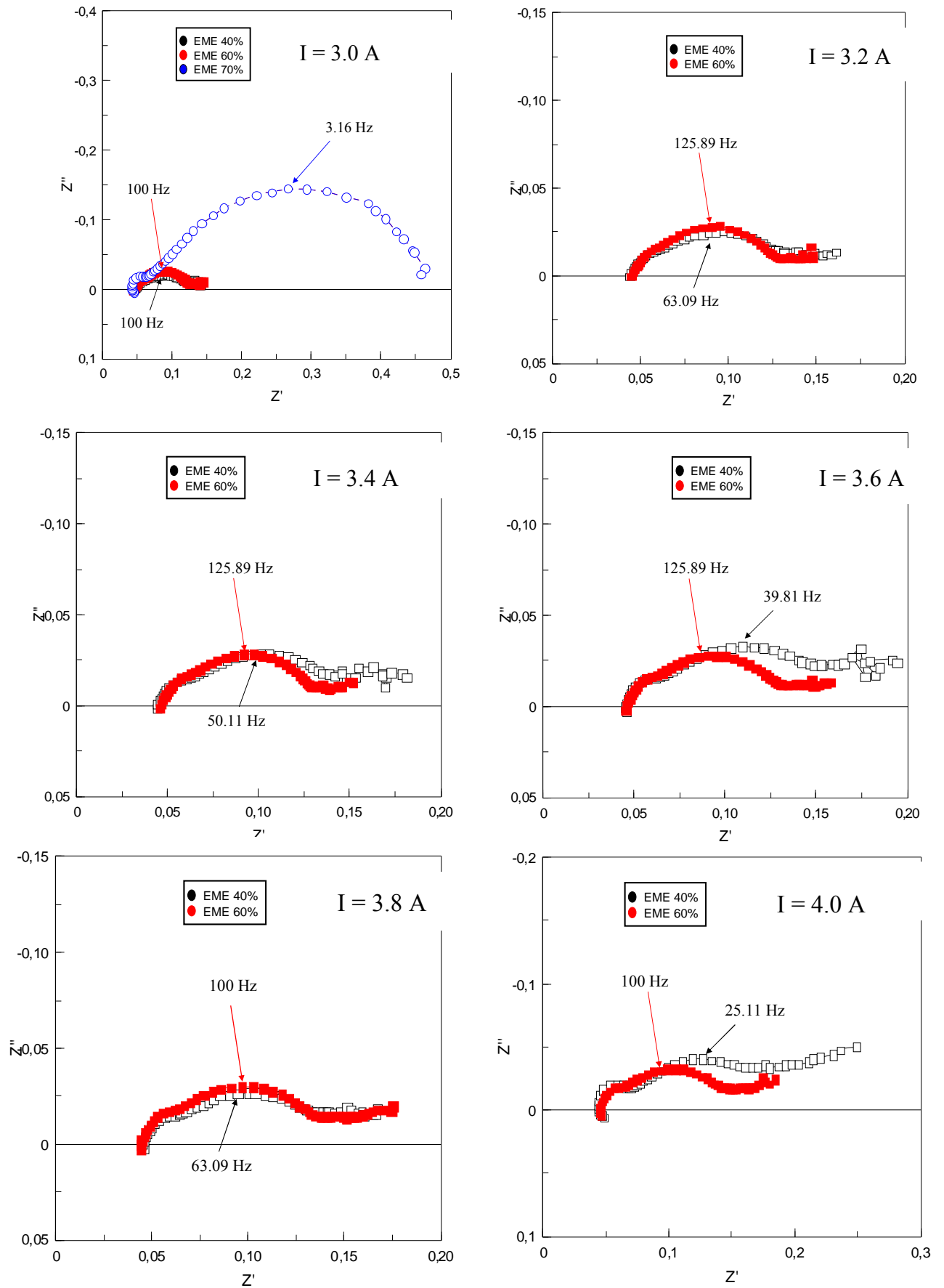


Figure V-26 : Sensibilité du SIE au taux de chargement en Pt, en fonction du courant nominal. $T = 353\text{ K}$, $P_A = P_C = 1.5\text{ bar}$.

La Figure V-27 montre que les différences entre spectres correspondants aux trois cœurs de pile testés, se retrouvent pour différentes températures.

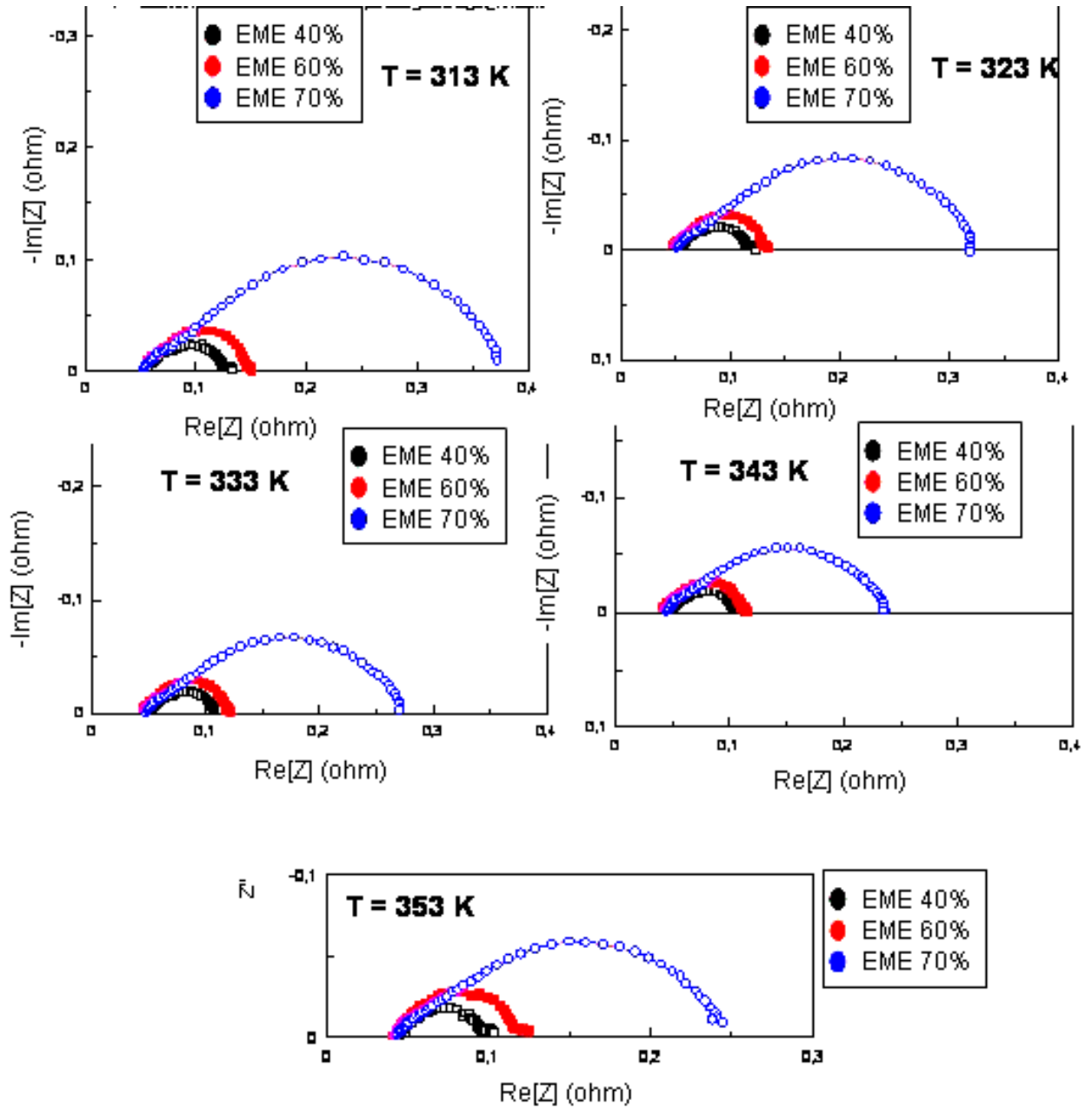


Figure V-27 : Sensibilité du SIE au taux de chargement en Pt, en fonction de la température imposée.

$P_A = P_C = 1.5$ bar, $\bar{I} = 2$ A.

V-4. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE DE NOTRE MODELE : ETUDE PRELIMINAIRE

Les modèles de connaissance comme le nôtre sont obtenus à partir de modèles physiques représentant les processus à diverses échelles avec des paramètres ayant une signification physique. Ces modèles sont très puissants, mais leur identification complète est souvent irréalisable en pratique du fait de leur complexité.

Lorsque la paramétrisation d'un système d'équations décrivant un modèle est linéaire, des méthodes existent pour faire l'identification, mais ces méthodes ne sont pas utilisables dans le cas général d'un modèle non linéaire [Walter et Pronzato (1997)].

Notre modèle MEMEPHYS est fortement non linéaire par rapport à ses variables et à ses paramètres. Il ne peut pas être linéarisé de façon exacte (nous avons essayé de le réduire à une expression analytique d'impédance électrique, sans réussite : nous sommes arrivés à un système d'équations différentielles ordinaires sans solution analytique).

Toutes les expériences faites (en fonction du courant, température, pression et composition) auraient été riches pour un travail d'identification analytique d'un modèle plus simple, avec une méthodologie simple (comme celle proposée par [Wang et al. (2003)]). D'autres méthodes, comme celle proposée par [Berthier et al. (1996)] [Sadkowski (1999)] sont pratiques pour des mécanismes réactionnels simples. La recherche de regroupement de termes comme le proposent [Harrington et Conway (1987)] n'est pas possible ici car nous contrôlons le courant (non le potentiel) et nous prenons en compte le couplage avec le modèle dipolaire (molécules d'eau).

Il reste donc les méthodes numériques pour identifier notre modèle.

A partir des spectres expérimentaux correspondants à l'EME 60%, nous avons supposé que leur point de coupure à hautes fréquences correspond à la résistance de la membrane. Nous avons ainsi corrigé l'expression L_M/g_{H^+} (cf. équation II-28) par un facteur 2. Nous avons fixé tous les paramètres du Tableau IV-1, avec $\varepsilon_{CD} = 10\varepsilon_0$ et $e_{NI} = 5.0278 \times 10^{-8}$.

A partir de critères définis, l'identification paramétrique permet de trouver les valeurs numériques des paramètres d'un modèle, par optimisation de ces critères. Les critères se définissent sous la forme d'une fonction scalaire des erreurs de la sortie du modèle par rapport aux données expérimentales.

Nous avons procédé à une première étude d'identification de MEMEPHYS restreinte aux critères quadratiques (nous avons choisi la méthode des Moindres Carrés.). Ces critères sont les plus utilisés, leurs succès tient au fait qu'ils ont un caractère intuitif, et sont d'un traitement mathématique aisé [Chantre (1995)].

Cette étude a été faite en régime stationnaire, et nous avons cherché estimer les paramètres cinétiques cathodiques $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$, et k_{-3} , ainsi que la surface active spécifique γ et les permittivités électriques ϵ_{CCA} et ϵ_{CCC} . Le critère quadratique retenu s'écrit :

$$e = \sum_k (U_{cell_k}^{CAL} - U_{cell_k}^{EXP})^2 \quad (V-1)$$

avec

$$U_{cell_1}^{EXP} = 0.8339, U_{cell_2}^{EXP} = 0.7244, U_{cell_3}^{EXP} = 0.5997 \quad (V-2)$$

qui sont des valeurs de potentiel de cellule sur la courbe de polarisation expérimentale correspondante à l'EME 60% ($P_A = P_C = 1.5$ bar, $T = 353$ K) à $\bar{I} = 0.2, 1$ et 2 A.

Pour minimiser le critère, nous avons utilisé la fonction FMINCON de Matlab[®], conçue pour trouver des minimums contraints d'une fonction scalaire d'un ensemble de variables, à partir de valeurs initiales données (*optimisation contrainte non linéaire*) [Matlab].

Les valeurs des paramètres obtenues du calage sont :

$\gamma = 6.0576 \times 10^7$	$\text{m}^2/\text{m}^3,$	$\epsilon_{CCA} = 4.0206\epsilon_0,$	$\epsilon_{CCC} = 10.788\epsilon_0,$	$k_1 = 448.6073,$
$k_{-1} = 3.6457 \times 10^{-4},$	$k_2 = 4.8106 \times 10^4,$	$k_{-2} = 1.24 \times 10^{-2},$	$k_3 = 3.8823 \times 10^6,$	
$k_{-2} = 6.6908 \times 10^{-4}.$				

La courbe de polarisation calée est montrée sur la Figure V-28.

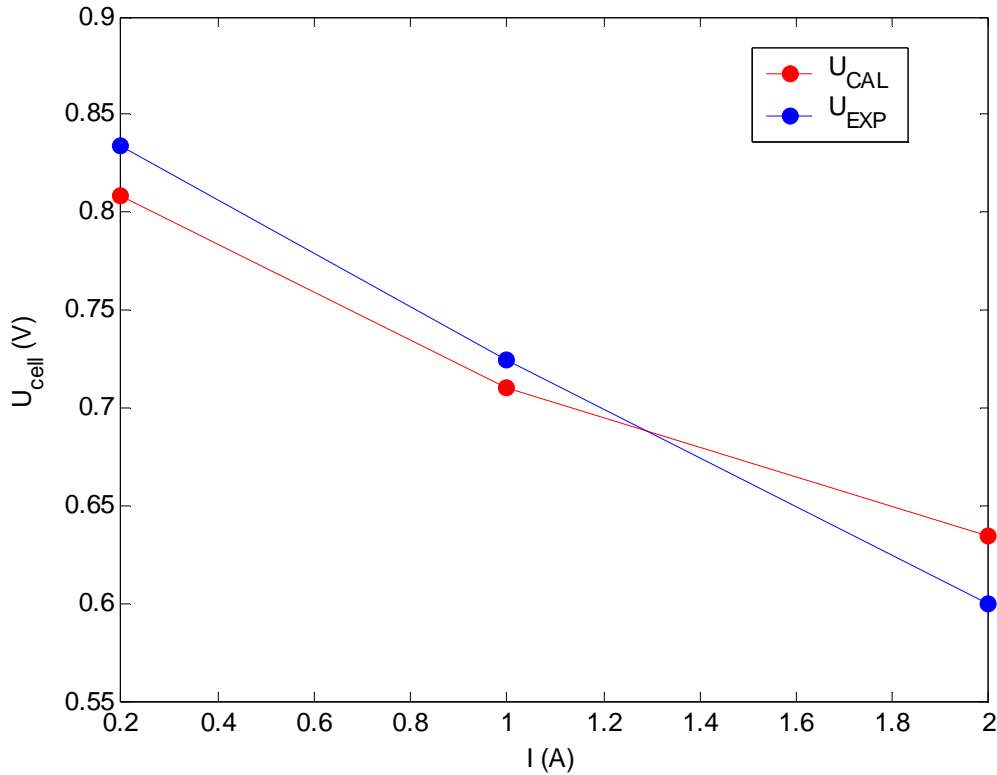


Figure V-28 : Courbe expérimentale et courbe calée par l'optimisation du critère quadratique (V-1).
 $T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

Si maintenant nous simulons le spectre correspondant au courant nominal $\bar{I} = 1$ A, nous remarquons qu'il ne se superpose pas au SIE expérimental (Figure V-29). La simulation se rapproche de l'expérience si on augmente l'épaisseur e_{NI} , mais l'effet est d'éloigner les potentiels stationnaires (Figure V-30).

Il faut donc recalculer les paramètres cinétiques pour la nouvelle valeur de e_{NI} , et voir s'il est possible de converger par itérations successives. Une autre méthode serait de définir un critère mixte sur les potentiels et les spectres et de caler en même temps les paramètres cinétiques et l'épaisseur.

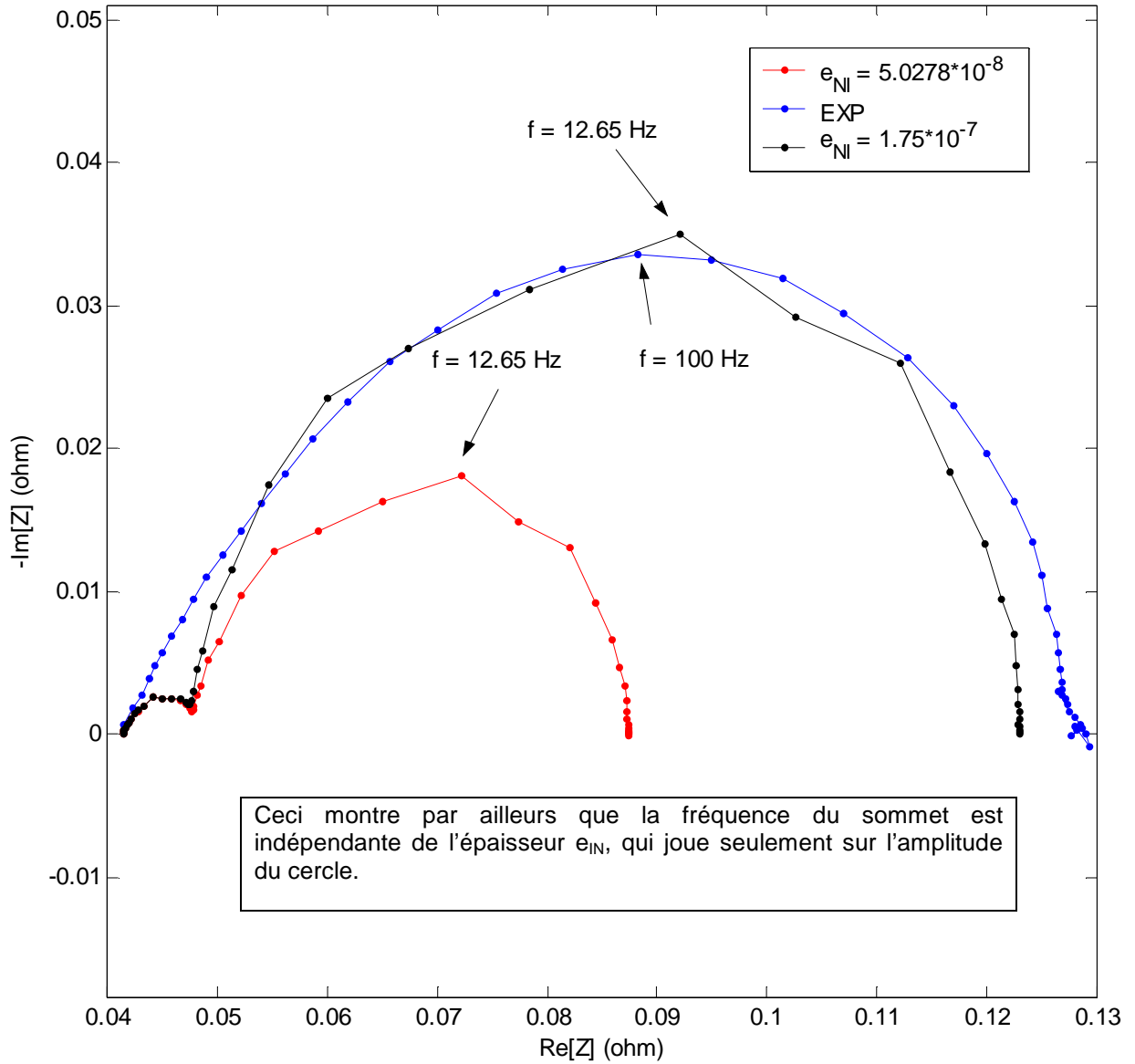


Figure V-29 : Spectres d'impédance expérimental et simulés avant et après la correction dans e_{NI} .
 $T = 353 \text{ K}$, $P_A = P_C = 1.5 \text{ bar}$, $\bar{I} = 1 \text{ A}$.

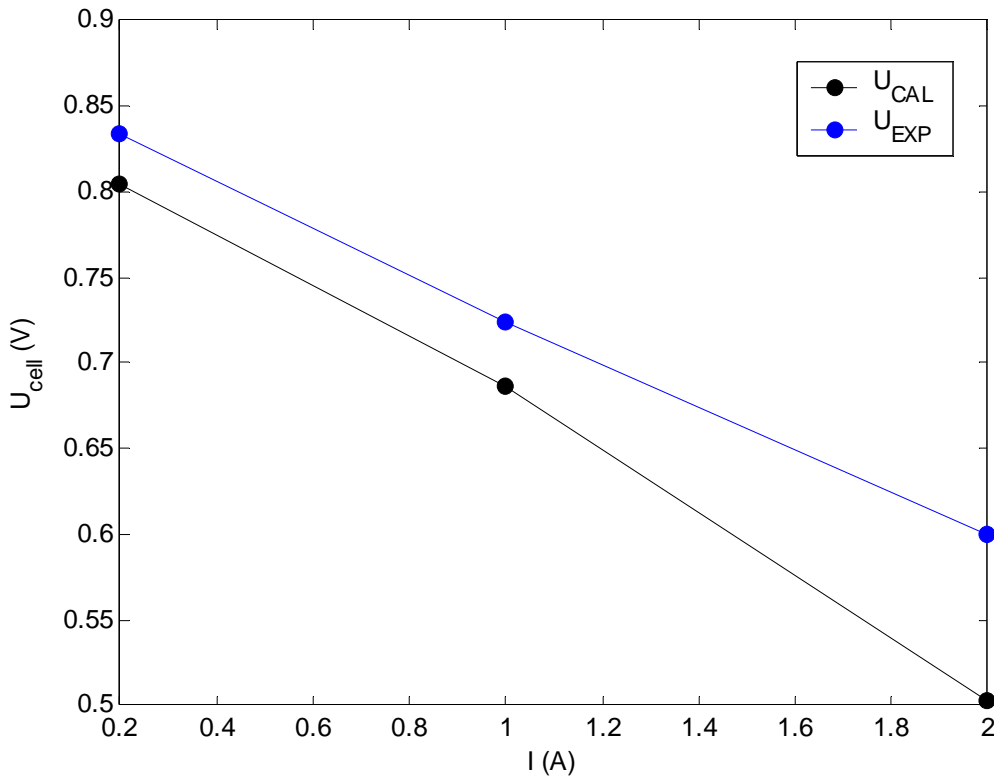


Figure V-30 : Courbes de polarisation expérimentale et simulée, avant et après la correction de $e_{NI} \cdot T = 353$ K, $P_A = P_C = 1.5$ bar.

V-5. CONCLUSIONS

Dans ce Chapitre nous avons réalisé un série d'expériences sur une cellule de petite taille (PAC-Maille) afin d'étudier la sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement (courant nominal, pression des gaz réactifs, température de la cellule) et à la composition des électrodes. Les différentes expériences menées nous permettent de valider qualitativement le modèle MEMEPHYS.

L'identification globale étant difficile du fait des nombreux paramètres, nous proposons dans un travail futur de faire des mesures in-situ de spectres d'impédance des électrodes séparées par rapport à une référence [Kuhn et al. (2005)], permettant ainsi le calage indépendant des modèles anodique et cathodique.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

« Le but de la physique n'est pas découvrir ce qu'est la Nature, mais ce que l'on peut dire sur elle ».

Niels Bohr (1885-1962)

Le premier objectif de notre travail, et le noyau original, était de proposer un nouveau **modèle de compréhension** du **comportement dynamique** des **phénomènes électrochimiques au coeur des électrodes** d'une pile à combustible de type PEFC. Ce modèle se voulait adapté à l'**analyse** de spectres d'impédance, et au **diagnostic** des piles en fonctionnement, mais aussi à l'**évaluation de l'effet de la composition** (notamment la quantité de Pt) et de la morphologie des électrodes sur leur performance (outil pour la **conception**). Nous voulions doter le modèle d'une structure **modulaire** et **modulable**, afin qu'il soit facilement couplable à d'autres phénomènes physico-chimiques et réutilisable dans d'autres contextes (autres types de piles ou systèmes électrochimiques).

Bien que ce travail constitue une première approche, ce premier objectif a été atteint : basé sur la thermodynamique irréversible et l'électrodynamique, nous avons proposé un **modèle non linéaire** et novateur pour la simulation de la dynamique d'un assemblage Electrode/Membrane/Electrode (EME) de PEFC. Du fait que trois échelles géométriques très différentes sont impliquées, comme conséquence de la prise d'une référence de potentiel électrique commune pour les deux électrodes, l'EME est représenté par un **modèle multiéchelle** : une description **MICROscopique** des phénomènes de transport dans l'épaisseur des électrodes et de la membrane et un modèle **MICROscopique**, distribué dans l'espace, de la diffusion de réactif à travers de la couche de Nafion[®] recouvrant les particules de Pt/C (cf. Chapitre II), sont couplés à un modèle **NANOscopique** distribué dans l'espace de l'interface électrolyte/métal (cf. Chapitre III). Ce dernier se concentre sur une description mécanistique de la double couche électrochimique, formée à cette interface en présence des

réactions électrochimiques. Le modèle NANOsopique est composé premièrement d'un sous-modèle 0D de la couche compacte constituée par des molécules d'eau adsorbées à la surface du métal où une réaction électrochimique a lieu. L'adsorption de l'espèce intermédiaire de réaction affecte la structure de couche de l'eau. Ce modèle de couche compacte décrit l'évolution dynamique de la densité dipolaire résultante et de la surtension de Frumkin entre les phases conductrices d'électrons (Pt/C) et de protons (Nafion[®]). Deuxièmement, le modèle NANOsopique comporte un sous-modèle 1-D de la couche diffuse dans l'électrolyte composé d'ions en mouvement dans l'espace (protons) et de contre-ions fixes (sites sulfonés). La description du transport ionique tient compte des effets de diffusion et de champ électrique. À l'interface, le courant est donné par la cinétique de réaction et la variation temporelle de la densité électronique de surface, dépendants de la surtension de Frumkin.

Le modèle multiéchelle prend en compte l'aspect volumique des électrodes. Il a été simulé à l'aide d'un outil numérique (**MEMEPHYS**: Modèle Electrochimique Multi-Echelle Physique) que nous avons développé dans un environnement couplant Matlab[®]/Simulink[®] et Femlab[®] (cf. Chapitre IV).

La mise en œuvre de la théorie **Bond Graph en dimension infinie**, nous a permis de doter notre modèle d'un caractère **hiérarchisé, modulaire et modulable**.

Un Bond Graph représente les propriétés thermodynamiques, les lois de conservation à chaque échelle et le couplage multiéchelle, par un réseau d'éléments multiports connectés par des liens (bonds) en indiquant l'identité des paires des variables de puissance conjuguées (intensives et variation des variables extensives). Il est montré dans cette thèse que cette approche amène à une description graphique du système facilement **réutilisable** (le couplage avec d'autres phénomènes physico-chimiques est ainsi possible facilement).

Elle constitue ainsi une alternative intéressante de modélisation face aux systèmes d'équations différentielles aux dérivées partielles et leurs conditions de frontière. Ce Bond Graph en dimension infinie a été implémenté sous 20-Sim[®] pour calculer les causalités d'interconnexions.

Les deuxième et troisième objectifs concernaient l'**étude de la réponse stationnaire et dynamique de notre modèle** et sa **validation expérimentale**. Ces objectifs ont aussi été atteints: nous avons réalisé des études de comportement du modèle en regardant l'influence des conditions de fonctionnement et de chargement en platine des électrodes sur les caractéristiques des spectres d'impédance. Le modèle permet également d'évaluer la contribution des différentes couches (MICRO et NANOsopiques) et des phénomènes

physiques. Nous avons étudié la contribution des différents phénomènes pris en compte dans le modèle (nous avons prouvé qu'aucun de ces phénomènes n'était négligeable) (courant nominal, température et pressions).

Nous avons développé un **protocole expérimental** en vue d'étudier le comportement dynamique (spectroscopie d'impédance) d'une cellule de petite taille (**PAC-Maille**). La sensibilité des spectres simulés aux conditions de fonctionnement et composition des électrodes est en bonne correspondance qualitative avec les résultats expérimentaux. En particulier, nous avons démontré que les inversions du sens de variation de la taille des spectres avec l'augmentation du courant peuvent être expliquées par des phénomènes électrochimiques et de diffusion dans la couche de Nafion[®] imprégné.

Une **identification** entre les spectres simulés et expérimentaux est difficile en raison de la grande quantité de paramètres. Une démonstration de l'identifiabilité du modèle s'avère très complexe, comme souvent avec les modèles de connaissance. Cependant, des travaux d'identification paramétrique ont débuté, en donnant de premiers résultats encourageants.

Cette « **surparamétrisation** » du modèle peut être aussi vue comme un avantage, car une large gamme de types de comportements peut être simulée (comme nous le montrons avec notre étude de sensibilité paramétrique -cf. Chapitre IV-).

Un des aspects les plus importants de notre modèle est qu'il est basé sur la thermodynamique irréversible : en étant donc une **approche intermédiaire** entre celles de Monte Carlo ou de la Dynamique Moléculaire et les modèles type circuit électrique analogue, il peut aider à la communication entre les théoriciens et les expérimentateurs (Figure VI-1).

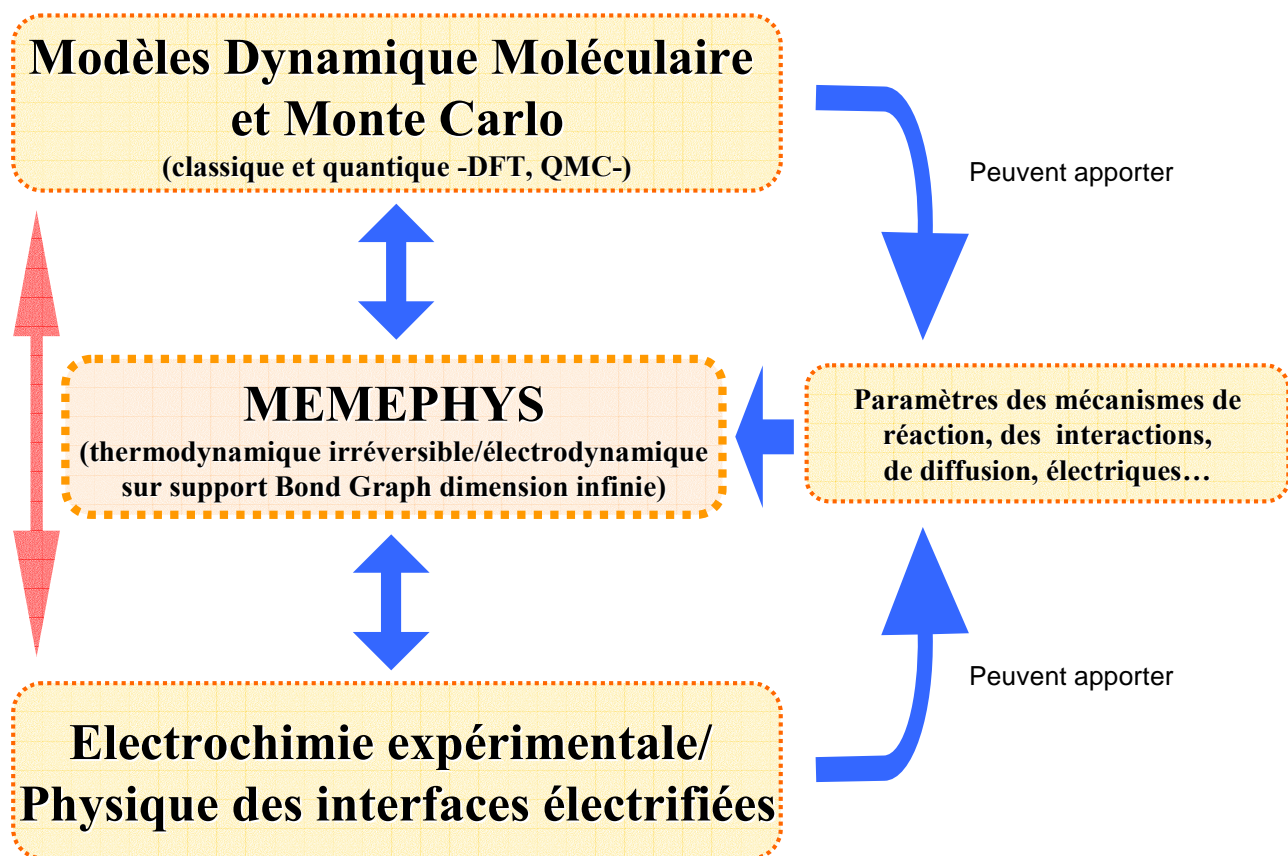


Figure VI-1 : Position de notre modèle dans le contexte de l'électrochimie physique : il peut être utile pour faciliter la communication entre les approches électrochimiques expérimentales et les approches théoriques/numériques de niveau moléculaire ou atomistique.

Notre travail ouvre des questions et des perspectives intéressantes, et il reste beaucoup de choses à explorer par rapport au calage et l'utilisation du modèle.

Concernant les modèles aux échelles MICROscopiques, nous avons choisi des corrélations expérimentales, comme les coefficients de diffusion des gaz réactifs dans le Nafion[®] ou les conductivités électroniques et protoniques. En particulier, des lois d'équilibre ont été supposées pour l'absorption des gaz réactifs à l'interface Nafion[®]/pore. Des travaux expérimentaux ou numériques (de type Dynamique Moléculaire ou Monte Carlo) pourraient apporter des nouvelles corrélations, valables même en régime hors équilibre.

Concernant les modèles NANOscopiques, il serait intéressant d'inclure -afin de les quantifier- les effets de solvation et des interactions inter-ionique et ion/dipôle, ou des expressions de permittivité électrique du Nafion[®] variant avec la quantité d'eau [Rubatat (2003)].

Par rapport aux mécanismes de réaction électrochimique, il serait intéressant d'étudier la réponse de notre modèle pour d'autres valeurs de paramètres cinétiques. Concernant la réduction de l'oxygène, nous avons pris un mécanisme de Damjanovic modifié. On connaît très peu des choses sur les mécanismes et les cinétiques de réduction de l'oxygène (d'autant moins que nous écrivons les vitesses de réaction en fonction de la surtension de Frumkin, qui n'est pas une quantité mesurable [Bockris et Khan (1993)]). Des approches type Dynamique Moléculaire ou Monte Carlo pourraient contribuer à proposer des mécanismes, malgré le fait qu'elles soient basées sur hypothèses fortes [Bockris et Abdu (1998)] [Hartnig et Koper (2002)] [Jacob et al. (2004)] [Rai et al. (2005)] [Rai et Pitsch (2005)] [Spohr et al. (2005)]. Nous sommes convaincus qu'une méthode expérimentale permettant d'isoler les réponses anodique et cathodique doit être mise au point pour des mesures in-situ par spectroscopie d'impédance [Diard et al. (2002)] [Kuhn et al. (2005)]. Cela permettrait d'avancer dans la difficile tâche de l'identification paramétrique des modèles cinétiques.

En outre, l'exploitation de méthodes expérimentales non linéaires, comme l'**interruption de courant** et la conception d'**électrodes** dites « **modèles** » [Kuhnke et al (2005)], dans lesquels on maîtrise les épaisseurs de Nafion[®] imprégné et la géométrie des électrodes, pourrait être intéressante pour le calage de notre modèle.

A plus long terme, notre travail se poursuivra au CEA/LPAC, en vue du diagnostic, de la compréhension et de la prédiction des spectres d'impédance expérimentaux.

Nous proposons de réaliser à l'aide de notre modèle une étude théorique et expérimentale des **phénomènes de dégradation** des sites actifs aux électrodes d'une PEFC en fonctionnement, de la dégradation de la performance catalytique dans les électrodes d'une PEFC (mécanismes et cinétiques d'oxydation/dissolution du Pt) en fonction des conditions de fonctionnement. Une étude expérimentale sur une cellule en fonctionnement est prévue. Le taux de dégradation catalytique en fonction du temps sera quantifié à l'aide du suivi de l'évolution des spectres d'impédance électrochimique, et à travers le suivi du potentiel de cellule à courant, pressions et température fixés.

Le modèle MEMEPHYS existant sera ensuite couplé à un mécanisme de dégradation identifié par une étude bibliographique [Kucernak et Sleightholme (2005)] [Müller (2005)] [Murthy et Sisofo (2005)], et sa réponse dynamique (évolution simulée de la tension de cellule et spectres d'impédance) sera étudiée et comparée aux résultats expérimentaux, en vue de valider ou d'invalider l'influence du mécanisme proposé sur la dégradation de la tension de cellule.

Nous étudierons par ailleurs les effets des « **gradients** » **des compositions** et de la **taille de particules de Pt** (surface active spécifique, épaisseur de Nafion[®] imprégné ...) dans l'épaisseur de l'électrode.

Enfin, la **modulation de MEMEPHYS** par des modèles de transport d'eau sera étudiée, ainsi que le couplage avec des modèles mécaniques (variation de la concentration de sites sulfonés avec la quantité d'eau) et nous travaillerons sur l'adaptation de ce principe de modélisation multiéchelle aux autres types de piles à combustible (notamment SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)) et systèmes électrochimiques (batteries Li-Ion, batteries Pb) (cf. Annexe II).

Comme d'autres chercheurs [Eikerling, Kornyshev et Kulikovsky (2005)] (Figure (VI-2)), nous croyons fermement à l'utilité des approches physiques pour aider à comprendre les mécanismes au cœur d'une PEFC et proposer ensuite des outils qui peuvent aider à sa conception.

Ah ! Tout serait tellement plus simple si on pouvait violer les principes de la thermodynamique... (Figure (VI-3)).

FEATURE: RESEARCH

Can theory help to improve fuel cells?

MICHAEL EIKERLING, ALEXEI KORNYSHEV AND ANDREI KULIKOVSKY

A sound theoretical framework should not be seen as a time-consuming diversion, rather as the bedrock of fundamental innovation and optimization in fuel-cell materials and components.

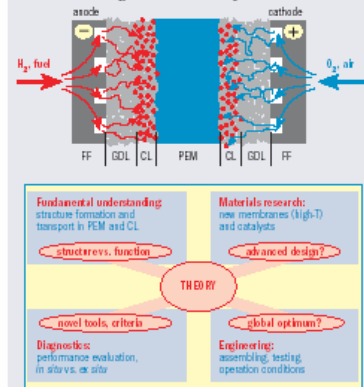
THE FUEL-CELL INDUSTRY, like many emerging-technology markets, has witnessed its fair share of over-enthusiastic speculation, unrealistic expectations and, inevitably, the loss of confidence that follows when innovations fail to live up to their advance billing. Leave behind the rugged grounds of speculation, however, and it's apparent that any realistic assessment of the commercial potential of FCs should start by answering two questions. First, how good must FCs be to overcome the hurdles to commercialization? Second, how much better could they be made on the basis of materials science, physical understanding and innovative engineering?

Optimists, for their part, are prone to talk of an avalanche-like deployment of FCs and their related infrastructure – though the cost of converting the world's carbon-based energy infrastructure to a hydrogen economy should represent a "cold shower" to this camp. What they're referring to, however, is a widely held view that the development of FCs with an acceptable price-performance will trigger the creation of a supporting fuel-supply infrastructure. And, further, the notion that the roll-out of this infrastructure will somehow complete the circle, stimulate the mass-production of FC stacks and thereby reduce their cost and attract more investment for ongoing improvement of both FCs and fuel infrastructure.

Build the perfect FC stack and everything else will follow. That's the essence of the argument. Trouble is, the path from laboratory to market for any next-generation technology is rarely so straightforward – and FC systems, in particular, are complex entities. That complexity is hidden in the microscopic details, mostly inaccessible to the experimental "eye". More specifically, FC operation entails circulation of protons, electrons, reactants and water, with the processes in the structural elements of the cell coupled strongly and nonlinearly to each other.

Optimization: the role of theory
The fundamental difficulties associated with FC design stem from this nonlinear coupling. Several tens of operational, transport, kinetic and design parameters characterize FCs, most of them strongly linked. A FC is like a living organism: malfunctioning of one organ or an unhealthy diet are likely to destroy the balance of the whole body. Or to put it another way: the FC

1. Where design meets theory



Top: layout of PEMFC with flow fields (FFs), gas-diffusion layers (GDLs), catalyst layers (CLs) and polymer-electrolyte membrane (PEM). Bottom: disciplines in FC research and various links provided by theory.

system must be designed as a whole, not as a collection of stand-alone parts.

FC design can therefore be thought of as an optimization problem in a space of several tens of parameters, with the merit function being the power density obtained at given cost and lifetime. This merit function is currently the focal point for a broad technology push, with car makers, power utilities, electronics companies and universities devoting millions of hours

Figure VI-2 : Article à Eikerling (Jülich), Kornyshev (Imperial College) et Kulikovskiy (Jülich) apparu dans The Fuel Cell Review [Eikerling et al. (2005)].



Figure V-3 : La machine perpétuelle de chute d'eau de Escher...Si on pouvait violer la thermodynamique, il y aurait peut être moins de casses têtes à résoudre pour produire de l'énergie.

ANNEXE I

THEORIE BOND GRAPH EN DIMENSION INFINIE

Les Bond Graphs reposent sur une idée très basique qui est que la physique est construite sur un ensemble de lois de conservation d'énergie et de lois constitutives. La théorie Bond Graph n'est pas une méthode graphique supplémentaire par rapport à celles qui existent déjà comme, par exemple, les schémas blocs, pour représenter les fonctions de transfert des systèmes physiques. En effet cette dernière ne concerne que les systèmes linéaires alors que la méthode Bond Graph concerne tous les systèmes dans tous les domaines (linéaires, non linéaires, continus, échantillonnés, numériques, électroniques, hydrauliques, mécaniques, thermiques, ...). Le formalisme Bond Graph permet, grâce à son approche énergétique, de développer des modèles hiérarchisés, modulaires et réutilisables.

AI-1. LES BOND GRAPHS : DE PAYNTER AUX CHERCHEURS ACTUELS

D'un point de vue de la modélisation de type réseaux [Paynter (1961), Breedveld (1984), Maschke et al. (1992)] [Golo (2002)] un système physique paramétré est décrit par un ensemble d'*éléments accumulateurs* (éléments capacitifs) et *dissipateurs* d'énergie (éléments résistifs) liés à travers une *structure d'interconnexion* conservatrice de puissance (la puissance totale qui rentre dans la structure d'interconnexion est toujours égale à zéro) (Figure AI-1). Cette structure peut être connectée à des contraintes externes (l'environnement) ou à d'autres structures à travers de ce qu'on appelle les *ports*. L'ensemble de ces éléments interconnectés, constitue ce qu'on appelle un *Bond Graph* (ou *graphe de liaisons*). Les éléments composant la structure de ce Bond Graph sont liés par des doubles lignes appelées *bonds* ou *liens de puissance*. A chaque lien de puissance sont associés deux types de variables, usuellement appelées flux et efforts, dont son produit est une puissance.

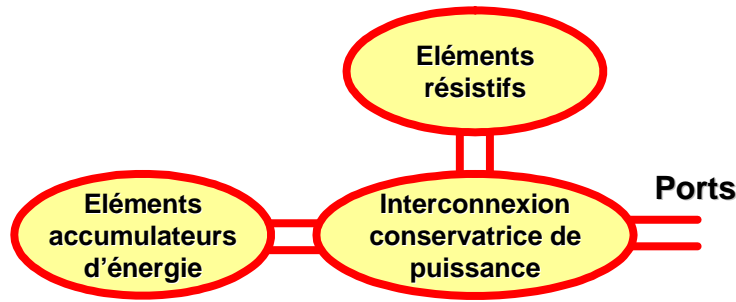


Figure AI-1: Modélisation de type réseau d'un système physique paramétré comme un ensemble d'éléments accumulateurs et dissipatifs d'énergie liés par une structure d'interconnexion conservatrice de puissance et connectée à l'environnement par de ports.

Histoire

Les Bond Graphs ont été introduits par H. M. Paynter (1923-2002) (professeur de la MIT & UT Austin), en 1959. Paynter les appelle « réticulation », et suppose qu'il est possible de concentrer et séparer les propriétés d'un objet pour le décrire comme un système de propriétés ou d'éléments interconnectés.

Dans les années soixante, la notation a été développée par ses étudiants, D. C. Karnopp et R. C. Rosenberg (qui a aussi dessiné le premier outil de calcul -ENPORT- supportant la simulation par des modèles Bond Graph à *paramètres localisés* -ou en *dimension finie*-) [Breedveld (2003)]. Dans les années soixante-dix, J.J. van Dishoorn (de l'université de Twente) et J.U. Thoma (de l'Université de Waterloo), ont été les premiers à introduire les Bonds Graphs en Europe.

En particulier, J.J. van Dishoorn a réalisé un premier prototype de logiciel basé sur les diagrammes blocs (TUTSIM), acceptant les Bond Graphs causaux simples, et qui, dix ans plus tard a servi de base pour l'écriture de 20-Sim[®] (cf. Annexe VII).

Comme la méthode Bond Graph consiste à décomposer un système physique en sous-systèmes pour obtenir un réseau d'échange d'énergie, un isomorphisme entre les systèmes Hamiltoniens de la Mécanique ([Goldstein (1986)], [Landau (1965)], [Tabor (1989)]) et les systèmes de type réseau a été établi plus tard : le concept de système *Hamiltonien Commandé par Port* introduit par [Maschke et Van der Schaft (1992b)].

Récemment, une notation des Bond Graphs a été développée, très liée à la formulation de systèmes de lois de conservation, et très utile pour l'extension des Bond Graphs à des

systèmes à *paramètres répartis* (ou systèmes continus) : les *Bond Graphs en dimension infinie* [van der Schaft et Maschke (2004)] [Eberard et Maschke (2004)] [Golo et al. (2004)].

Le traitement dans la littérature des systèmes Hamiltoniens en dimension infinie est dans la plupart des cas confiné aux systèmes avec un échange d'énergie à travers la frontière est égal à zéro. Cependant, dans des nombreuses applications le système interagit avec l'environnement (comme le cœur de PEFC que nous modélisons avec les autres composants). En 2000 et 2002, Maschke et van der Schaft [Maschke et van der Schaft (2000)] [van der Schaft et Maschke (2002)] proposent un formalisme pour représenter les systèmes physiques à paramètres répartis avec flux d'énergie à travers leur frontière comme des *systèmes Hamiltoniens à ports de dimension infinie*. L'élément clé pour cela est l'emploi de la notion de *structure de Dirac*. Ces structures ont été originalement introduites par Courant [Courant (1990)] et Dorfman [Dorfman (1993)] comme une structure géométrique généralisant les *structures symplectiques et de Poisson* [Goldstein (1986)] dans la définition d'un système Hamiltonien.

La structure de Dirac capture la structure de l'interconnexion conservatrice de puissance du modèle de type réseau (tout Bond Graph admet une représentation de type structure de Dirac). Un argument fortement lié à l'utilisation systématique des structures de Dirac dans la description de systèmes Hamiltoniens, est le fait que l'interconnexion conservatrice de puissance de structures de Dirac, définit de nouveau une structure de Dirac (on dit qu'elles sont *fermées sous interconnexion conservatrice de puissance*) [van der Schaft (1999)]. Cela veut dire qu'on peut lier un système Hamiltonien à ports (à paramètres localisés ou à paramètres répartis) à un autre, pour donner ainsi naissance à un nouveau système Hamiltonien à ports.

Dans les vingt dernières années les Bond Graphs ont été un sujet de recherche intensif dans plusieurs universités dans le monde entier, et les industriels ont trouvé de plus en plus de sujets d'application : tous les champs de la physique (à l'exception de la mécanique quantique et de la relativité), dans des sujets qui vont des systèmes mécaniques, systèmes biologiques, en passant par la thermodynamique.

Pour la théorie des Bond Graphs en dimension finie, le lecteur peut consulter entre autres [Rosenberg et Karnopp (1983)] [Breedveld (1984)] [Breedveld (1985)] [Thoma et Bouamama (2000)] [Dauphin-Tanguy (2000)], et pour quelques exemples d'application se référer à

[Breedveld (1982)] [Maschke et Chantre (1995)] [Heny et al. (2000)] [Niesner (2002)] [Breedveld et al. (2003)].

Dans cette thèse nous travaillons avec le formalisme dimension infinie, en l'appliquant à un domaine spatial de dimension 1.

Commentaire : L'application de la théorie Bond Graph telle qu'elle existe à présent pour la description d'un système physique, suppose que les effets relativistes et quantiques sont négligeables. Une première conséquence de cette hypothèse est que la matière ne peut pas être transformée en énergie, donc la quantité de matière est une quantité conservée (principe de Lavoisier). Une deuxième conséquence est que l'entropie peut être considérée comme une variable d'état de la fonction énergie et que la deuxième loi de la thermodynamique est valide. En mécanique quantique, selon le *principe de Heisenberg* [Cohen-Tanoudji et al. (1977a)] [Cohen-Tanoudji et al. (1977b)], nous ne pouvons pas connaître au même temps la position et la vitesse d'une particule. Par exemple, les éléments C de la théorie Bond Graph en mécanique ont besoin, en causalité intégrale, d'avoir une vitesse comme entrée pour calculer un déplacement. En mécanique quantique si on connaît la vitesse précise, l'intervalle d'incertitude sur la position (ou déplacement) est infini.

Par ailleurs, dans la théorie quantique le concept de causalité n'existe pas toujours : en effet, il a été démontré que deux particules se trouvant très loin l'une de l'autre peuvent échanger d'information, en faisant même qu'un effet puisse précéder une cause [Morrison (1990)]. Mais ceci n'empêcherait pas une représentation Bond Graph que, à la base, est acausale.

AI-2. LES BOND GRAPHS EN DIMENSION INFINIE

Pour présenter les Bond Graphs en dimension infinie, nous allons commencer par deux exemples canoniques : un système diffusion-réaction et l'oscillateur électrique LC. Nous discuterons ensuite le Bond Graph décrivant la dynamique du potentiel protonique ϕ dans la couche diffuse (cf. Chapitre III), et un exemple de Bond Graph multiéchelle décrivant une colonne d'adsorption de gaz dans des cristaux, à l'aide de l'utilisation de l'élément **coupling**.

AI-2-a) Les systèmes « diffusion-réaction »

Imaginons un réservoir contenant une espèce A en solution qui se transforme en une espèce B sous l'action d'une réaction chimique dans le volume (supposé isotherme et isochoire). Le Bond Graph en dimension infinie de la Figure AI-2 représente le modèle dynamique de la diffusion du produit de réaction B comme l'interconnexion de cinq éléments multiport représentant les phénomènes physiques élémentaires : **C**, **0**, **R**, **1** et **DTF**.

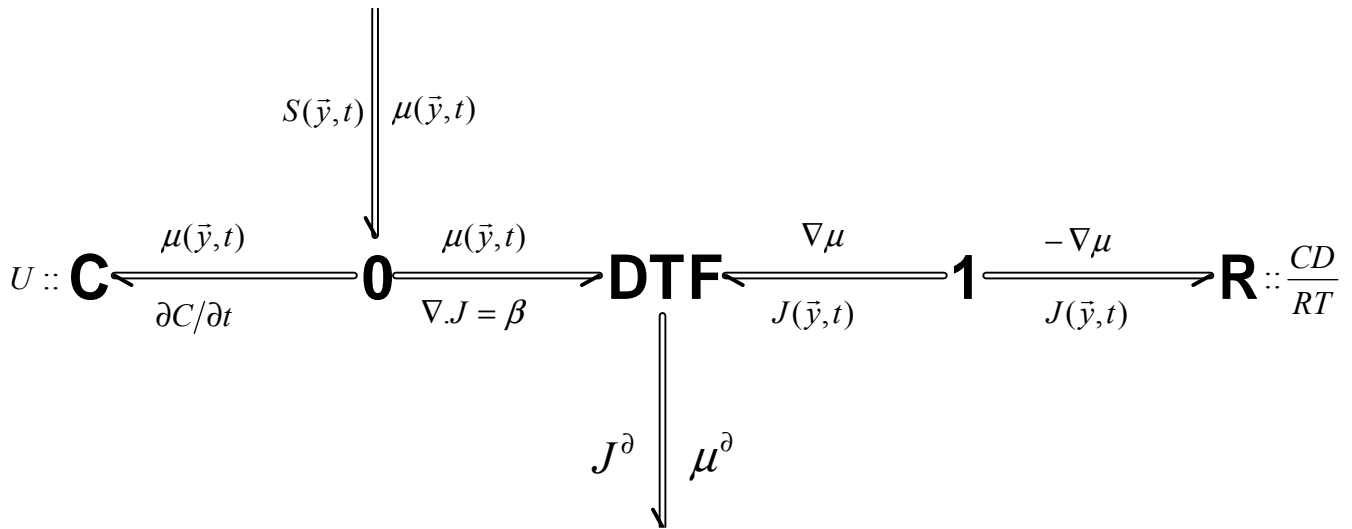


Figure AI-2 : Représentation Bond Graph acasual du processus de diffusion.

Ces éléments sont liés par de liens orientés appelés « bonds » qui sont associés avec une paire de variables conjuguées (f, e) (flux, effort) et associées avec un produit dont l'unité est une puissance. Ces liens sont représentés par des demi-flèches décrivant l'orientation du transfert entre deux éléments. Cela est très similaire aux flux de signaux bilatéraux liant des blocs proposés par Mangold [Mangold et al. (2002)]; la différence est premièrement qu'ici nous avons une relation acasale entre les multiports (qui seulement manifeste sur l'identité des variables partagées) et deuxièmement qu'ici le produit des variables conjuguées représente nécessairement une puissance [Couenne et al. (2005)].

L'élément noté par le symbole **C** représente l'accumulation d'énergie et les propriétés thermodynamiques. Il a à son port la paire de variables conjuguées, variation de la concentration et potentiel chimique ($\partial C / \partial t, \mu$). La propriété thermodynamique est définie par exemple par la relation idéale (cf. Chapitre II) :

$$\mu(p,T) = \mu_0(T) + RT \ln a \cong \mu_0(T) + RT \ln C \quad (\text{AI-1})$$

liant la concentration et le potentiel chimique.

L'élément noté **0** fait référence à l'équation de bilan :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\beta + S \quad (\text{AI-2})$$

ainsi que à l'hypothèse d'équilibre local de la thermodynamique irréversible [Van Rysselberghe (1963)] [Wisniewski et Reidel (1976)] [Keizer (1987)] [Prigogine et Kondepudi (1999)]. S ici est une source de flux (flux de réactif contrôlé à travers la réaction chimique volumique) ou d'effort (concentration de réactif contrôlée par une réaction chimique volumique). β est la divergence du flux, que nous décrivons plus bas.

L'élément noté **R** représente le processus de diffusion (loi de fermeture), défini par la relation dissipative d'énergie (« loi » de Fick par exemple) :

$$-\frac{CD}{RT} \nabla_{T,P} \mu = J \quad (\text{AI-3})$$

qui lie les deux variables conjuguées, flux et gradient de potentiel chimique du réactif ($J, \nabla_{T,P} \mu$).

L'élément noté **1**, le dual de la jonction **0**, assure le respect de la convention de signe : le flux est défini comme l'opposé de la force thermodynamique (équation AI-3).

L'élément central dénoté par **DTF** représente l'interconnexion entre les parties accumulatives, dissipatives et de frontière du modèle. Il combine deux relations différentielles adjointes :

- $F = \nabla_{T,P} \mu$, la définition de la force thermodynamique comme le gradient du potentiel chimique [Prigogine et Kondepudi (1999)]

- $\beta = \nabla.J$, la loi de conservation (AI-2) à travers la divergence du flux thermodynamique.

En outre, le **DTF** définit les deux variables de frontière obtenues par le théorème de Stokes [Santalo (1993)] [Appel (2002)] appliqué au volume du système modélisé V :

$$\oint_V \mu \cdot \nabla J + \oint_V \nabla \mu \cdot J = (\mu J)_{|\partial V} \quad (\text{AI-4})$$

où ∂V note la frontière du réservoir, qui peut être, par exemple, l'interface avec une autre échelle. L'équation constitutive (AI-4) exprime aussi la continuité de puissance de cet élément [van der Schaft et Maschke (2004)].

Les relations constitutives des éléments multiports sont (computationnellement) acausales : il y a seulement une relation entre les variables de puissance conjuguées, ce qui signifie qu'il est impossible de dire si une variable est la « cause » de l'autre. Pourtant, de façon analogue aux diagrammes-blocs, lorsque les relations constitutives sont employées dans un algorithme pour calculer certaines sorties d'un modèle, elles prennent la forme d'une « assignation ». L'effort (ou flux) pour lequel une certaine valeur est assignée, est une variable dépendante de l'assignation, pendant que un flux (ou effort) qui est utilisé pour calculer cette valeur, est une variable indépendante. La causalité computationnelle (ou tout simplement *causalité*) dans un Bond Graph, est représentée en attachant un petit trait, appelée *trait causal*, perpendiculairement au lien à l'extrémité où l'effort est la variable indépendante.

La causalité permet d'une part d'assigner une structure de calcul au modèle, et d'autre part d'en faire l'analyse afin de détecter l'existence possible d'invariants dynamiques et de contraintes.

Sur la Figure AI-3 nous montrons le Bond Graph représentant le même processus de diffusion, couplé avec une source de flux **Sf**.

Il existe certaines contraintes dans l'assignation de causalité : les sources ont causalité fixée et pour les éléments accumulateurs d'énergie **C** une causalité intégrale elle est préférable numériquement.

Les jonctions ont des formes causales restreintes (jonctions **0** un trait causal, jonctions **1** un « côté ouvert »). Mise à part la signification computationnelle, la notion de causalité a aussi une signification physique : il est physiquement impossible d'imposer ou contrôler au même

temps un effort et un flux dans un port. Par exemple, si la force d'un dispositif mécanique, qui se comporte comme un 1-port (charge), doit être contrôlée il est impossible de contrôler sa vitesse conjuguée (et position) au même temps.

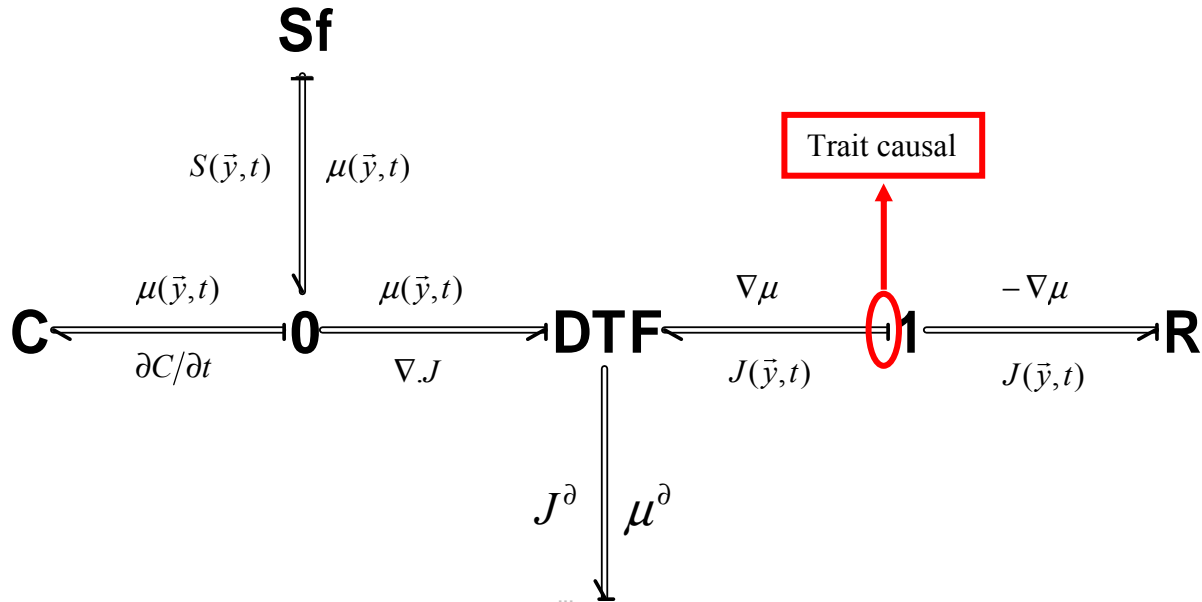


Figure AI-3 : Représentation Bond Graph causal du processus de diffusion.

Notons que si une source d'effort **Se** avait été mise à sa place (avec les causalités des autres éléments sur la figure), la causalité dans l'élément **C** aurait été dérivée, ce qui indique l'existence de contraintes algébriques.

Les causalités associées à la frontière du **DTF** ne sont pas fixées.

Les causalités d'un Bond Graph permettent ainsi d'écrire directement le système d'équations et de découvrir les problèmes numériques avant de passer à l'écriture du code de calcul

AI-2-b) Deux lois de conservation en interaction canonique

Un exemple paradigmatique d'interaction canonique entre deux lois de conservation est l'oscillateur électrique LC (Figure AI-4) [Maschke et van der Schaft (2001)]. Le Bond Graph représente deux éléments accumulateurs d'énergie **C** interconnectés à travers un gyrateur symplectique¹⁶ [Breedveld (1982)] qui fait le dual entre les variables de puissance et

¹⁶ Si le domaine thermique est inclus, cet élément est nommé **RS** [Breedveld et al. (2003)].

représente le couplage canonique électromagnétique dans un circuit électrique (**SGY** et **C** forment l'élément **I**, l'inertie ou inductance).

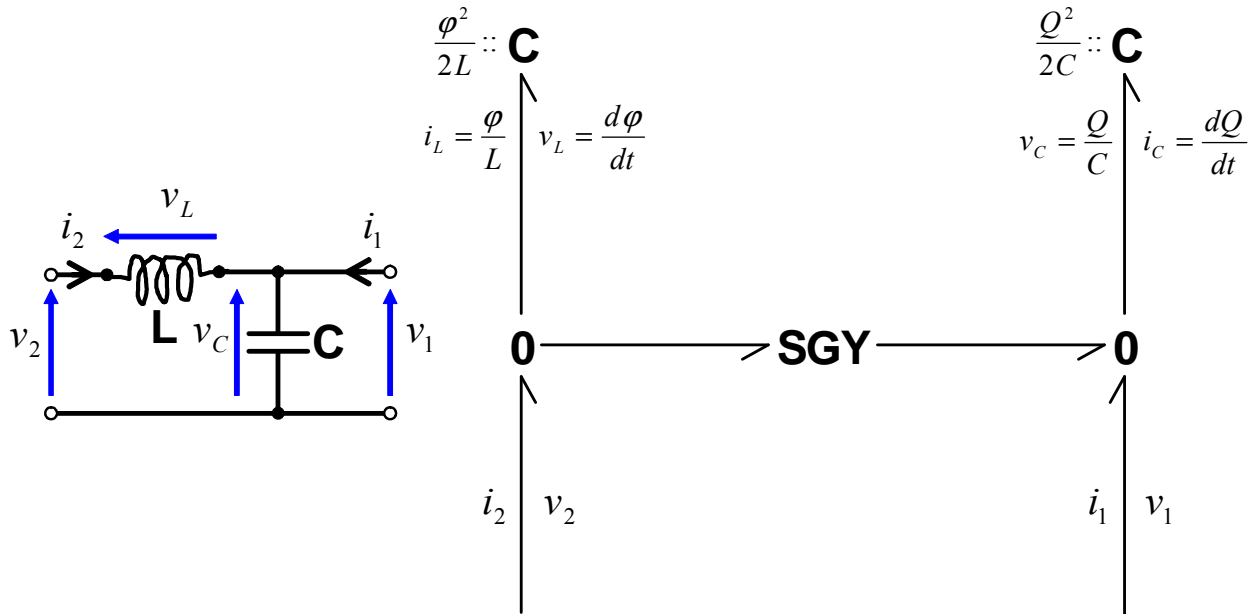


Figure AI-4 : L'oscillateur LC avec ports et sa représentation Bond Graph. Q : charge, φ : flux magnétique.

Cette représentation Bond Graph reflète exactement la structure Hamiltonienne de la dynamique (le système Hamiltonien à ports). Elle est produite par la fonction Hamiltonienne étant l'énergie totale (prise ici quadratique pour l'exemple) :

$$H(Q, \varphi) = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} + \frac{1}{2} \frac{\varphi^2}{L} \quad (\text{AI-5})$$

et elle est définie par rapport à un crochet de Poisson donné par la *matrice symplectique* J^S et les vecteurs g_1 et g_2 :

$$J^S = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad g_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad g_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{AI-6})$$

et la dynamique :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} Q \\ \varphi \end{pmatrix} = J^s \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial Q} \\ \frac{\partial H}{\partial \varphi} \end{pmatrix} + g_1 i_1 + g_2 v_2 \quad (\text{AI-7})$$

avec les variables généralisées d'effort dans les ports, définies par :

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ i_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_1^t \\ g_2^t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{\partial H}{\partial q} \end{pmatrix} \quad (\text{AI-8})$$

Nous pouvons noter que la matrice symplectique est anti-symétrique ce qui implique que l'énergie est conservée (cela correspond à la continuité de puissance d'une structure jonction généralisée, ici réduite tout simplement au *gyrateur symplectique*). La matrice symplectique et les deux vecteurs correspondant à la jonction généralisée de la Figure AI-4, correspond à une structure géométrique de l'espace des variables d'énergie : la structure de Dirac.

Si maintenant on considère une ligne de transmission sans pertes, le modèle de différences finies, donnerait exactement le modèle représenté dans la Figure AI-4, interconnecté par le port 1 avec un gyrateur à la maille suivante. En allant à la limite d'une maille infinitésimale, les variables deviennent fonction non seulement du temps, mais aussi de la variable spatiale $z \in [0, L]$ tout au long de la ligne. Les variables d'énergie sont maintenant la densité de charge électrique $Q(t, z)$ et la densité de flux magnétique $\varphi(t, z)$ définissant l'énergie électromagnétique $H(Q, \varphi)$. Les variables de co-énergie $v(t, z)$ et $i(t, z)$ deviennent aussi distribuées au long de la ligne. L'énergie totale de la ligne de transmission est donc :

$$\aleph(Q, \varphi) = \int_0^L H(Q, \varphi) dz \quad (\text{AI-9})$$

Et la dynamique de la ligne de transmission, les équations du télégraphe, peuvent être écrites en fonction des variables d'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} Q(z, t) \\ \varphi(z, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} \\ -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial Q} \\ \frac{\partial H}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \quad (\text{AI-10})$$

De nouveau, la dynamique est du type Hamiltonienne (comme dans l'équation (AI-7)) où la matrice symplectique est remplacée par une matrice opérateur. Une intégration par parties [Maschke et van der Schaft (2001)] permet de calculer le bilan de puissance suivant :

$$\int_0^L \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial Q} & \frac{\partial H}{\partial \varphi} \\ -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial Q}{\partial H} & \frac{\partial \varphi}{\partial H} \end{pmatrix} dz = v(L,t)i(L,t) - v(0,t)i(0,t) \quad (\text{AI-11})$$

L'équation de bilan (AI-11) montre que l'opérateur matrice représente une interconnexion continue de puissance si les conditions de frontière sont telles qu'il y a un flux de puissance nul à travers les frontières de la ligne. En termes de Bond Graphs, le couplage canonique interdomaine représenté par le gyrateur symplectique à 2 ports de la Figure AI-4, devient **un élément de type gyrateur à 3 ports** pour le système distribué : le nouveau port correspond au flux d'énergie à travers les frontières $z = 0, L$. Cet élément de jonction se nomme *Structure de Dirac-Stokes* (noté **SDS**) [van der Schaft et Maschke (2004)].

Un autre exemple de son utilisation est montré sur la Figure AI-5. Le Bond Graph de cette figure, représente les équations de Maxwell (cf. Annexe VI) dans un système de volume V en l'absence de courants¹⁷, comme l'interconnexion de cinq éléments : deux éléments **C**, deux éléments **0** et l'élément **SDS**.

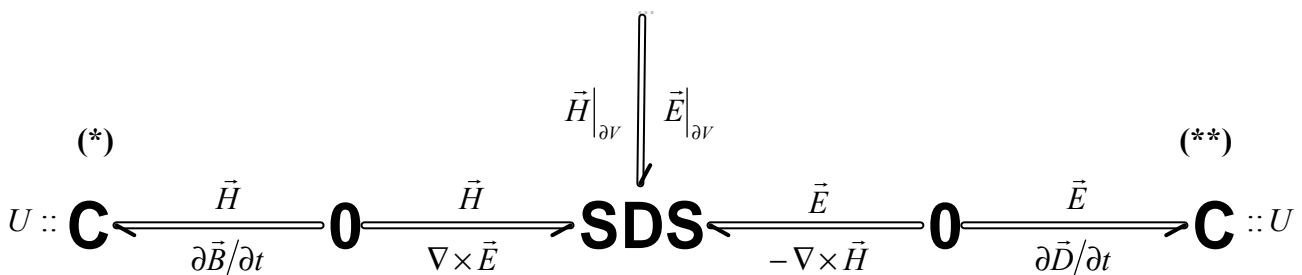


Figure AI-5 : Représentation Bond Graph du champ électromagnétique.

¹⁷ On peut traiter aussi le cas où il y a un courant, en ajoutant une source de flux à l'élément **0** connecté au **C** **(**)** [van der Schaft et Maschke (2004)].

L'élément **C (*)** a pour paire de variables conjuguées à son port, la variation du champ magnétique et le vecteur intensité magnétique $(\partial\vec{B}/\partial t, \vec{H})$. Il représente l'accumulation d'énergie magnétique.

L'élément **0** à droite, exprime l'équation de bilan :

$$\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E} \quad (\text{AI-12})$$

(troisième équation de Maxwell ou loi de Faraday, cf. Annexe VI).

L'élément noté **C (**)** a pour paire de variables conjuguées à son port, la variation du vecteur déplacement et le champ électrique $(\partial\vec{D}/\partial t, \vec{E})$. Il représente l'accumulation d'énergie électrique.

L'élément **0** à gauche, exprime l'équation de bilan :

$$\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} = \nabla \times \vec{H} \quad (\text{AI-13})$$

(deuxième équation de Maxwell ou loi d'Ampère, cf. Annexe VI).

Enfin, l'élément **SDS** représente le couplage entre les parties magnétiques et électriques, à travers les relations définies par un opérateur matriciel (de manière analogue à l'équation (AI-10)) :

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \\ \frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\nabla \times \\ \nabla \times & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{pmatrix} \quad (\text{AI-14})$$

Le **SDS** définit à ses frontières le **vecteur intensité magnétique** et le **champ électrique** (\vec{H}, \vec{E}) .

Dans notre modèle, nous avons écrit les équations de Maxwell en fonction des potentiels scalaire et vecteur (cf. Chapitre III), car nous avons besoin de connaître la variable potentiel scalaire ϕ à la frontière de la couche diffuse ($x = L$) pour pouvoir ainsi calculer le potentiel électronique ψ dans le milieu Pt/C (équation de D'Alembert (III-21)).

Remarquons que la formulation Hamiltonienne présentée ci-dessus exprime les équations de Maxwell avec un crochet de Poisson qui admet des *fonctions de Casimir* (fonctions dont leur divergence est nulle). Il existe une autre formulation Hamiltonienne utilisant les potentiels scalaire ϕ et potentiel \vec{A} définie sur un crochet de Poisson symplectique. Cependant cette formulation ne peut pas exprimer le flux de puissance à travers la frontière à travers la définition d'une structure de Dirac [Maschke (2004)].

Ceci nous a amené à proposer une nouvelle formulation Bond Graph écrite en variable potentiel (cf. Chapitre III et sous-paragraphe suivant).

AI-2-c) Représentation de la décomposition du modèle du champ électrique dans la variable potentiel électrique

Dans le modèle du transport protonique de la couche diffuse (cf. Chapitre III), nous n'utilisons que la partie électrique (non magnétique) des équations de Maxwell. Pour le couplage électrique/diffusion nous utilisons le **potentiel électrique scalaire** ϕ . Nous proposons la structure de jonction de la Figure AI-6 qui couple ce potentiel avec le champ électrique E .

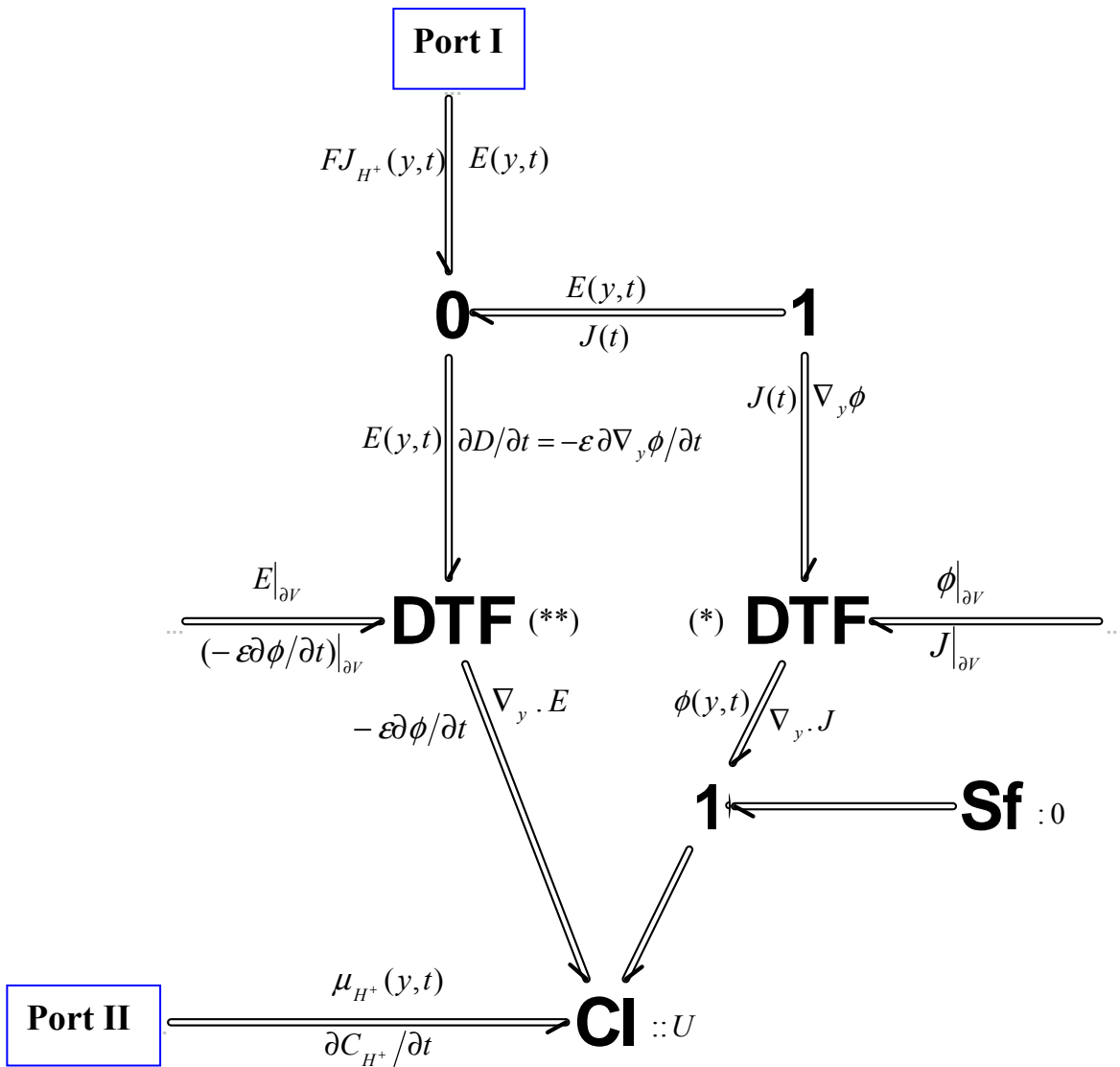


Figure AI-6 : Représentation Bond Graph des équations de Maxwell en une dimension, en présence de charges et d'un courant protonique.

L'élément noté **0** exprime le bilan de courant :

$$J(t) = FJ_{H^+}(y,t) + \frac{\partial D(y,t)}{\partial t} \quad (\text{AI-15})$$

où la connexion avec le modèle de transport protonique a lieu à travers le port I.

L'élément noté **1** qui lie le **0** au **DTF (*)**, assure la convention de signe telle que le champ électrique s'exprime comme l'opposé du gradient de potentiel : $E(y,t) = -\nabla_y \phi$.

Le **DTF (*)** combine les deux relations différentielles adjointes : l'opposé du champ électrique exprimé comme le gradient du potentiel ionique $\nabla_y \phi$ et la loi de conservation de la densité de courant totale exprimée par la divergence du flux $\nabla_y \cdot J$. La source de flux **Sf** impose une divergence de la densité de courant totale $\nabla_y \cdot J$ nulle, donc cette densité est indépendante de la coordonnée y (car nous nous situons dans un cas unidimensionnel).

Aux frontières de ce **DTF** nous avons la densité de courant J et le potentiel ϕ (ces frontières peuvent être connectées à d'autres modèles ayant lieu dans d'autres échelles).

Le **DTF (**)** combine le champ électrique $E(y,t)$ avec $-\varepsilon \partial \phi / \partial t$. Aux frontières nous avons le champ électrique $E(y,t)$ et la variation du potentiel ionique (ces frontières peuvent aussi être connectées à d'autres modèles ayant lieu dans d'autres échelles).

Enfin, l'élément noté **CI** a trois ports : un premier avec les variables conjuguées $(\mu_{H^+}(y,t), \partial C_{H^+} / \partial t)$ connecté à travers le port II au modèle de transport protonique, un deuxième avec les variables $(\phi(y,t), \nabla_y \cdot J)$ connecté au **DTF (*)**, et un troisième avec les variables conjuguées $(\nabla_y \cdot E, -\varepsilon \partial \phi / \partial t)$ connecté au **DTF (**)**. Cet élément représente le couplage entre l'accumulation de matière $\partial C_{H^+} / \partial t$ et l'équation de D'Alembert (III-21), réécrite comme un système de deux équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{F}{\varepsilon} \left(\exp\left(\frac{\mu_{H^+} - \mu_{H^+0}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{FIX} - \mu_{FIX0}}{RT}\right) \right) = -v \frac{\partial \xi}{\partial t} + \nabla_y \cdot E \\ \xi = -\varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{array} \right. \quad (\text{AI-16})$$

L'élément **CI** est une combinaison d'un élément **I** et un élément **C**. Sa loi constitutive s'écrit comme un produit de type matrice/vecteur. Cet élément apparaît aussi dans les Bond Graphs 0-dimensionnels employés dans la modélisation d'effets électromagnétiques avec des parties mécaniques [Rosenberg et Karnopp (1983)].

AI-2-d) Le couplage entre échelles: Élément « coupling »

Cet élément, introduit dans le Chapitre II, a été conçu par Maschke et al. [Couenne et al. (2005)] dans le cadre de la modélisation Bond Graph d'une colonne d'adsorption isotherme (employée pour la séparation d'un mélange gazeuse par adsorption [Ruthven et al. (1994)] [Leinekugel-Le-Cocq (2004)]). Si la zéolite est employée comme milieu adsorbent, le phénomène de transfert de matière peut être décomposé en : l'échelle de la colonne, l'échelle du pellet et l'échelle du cristal (Figure AI-7).

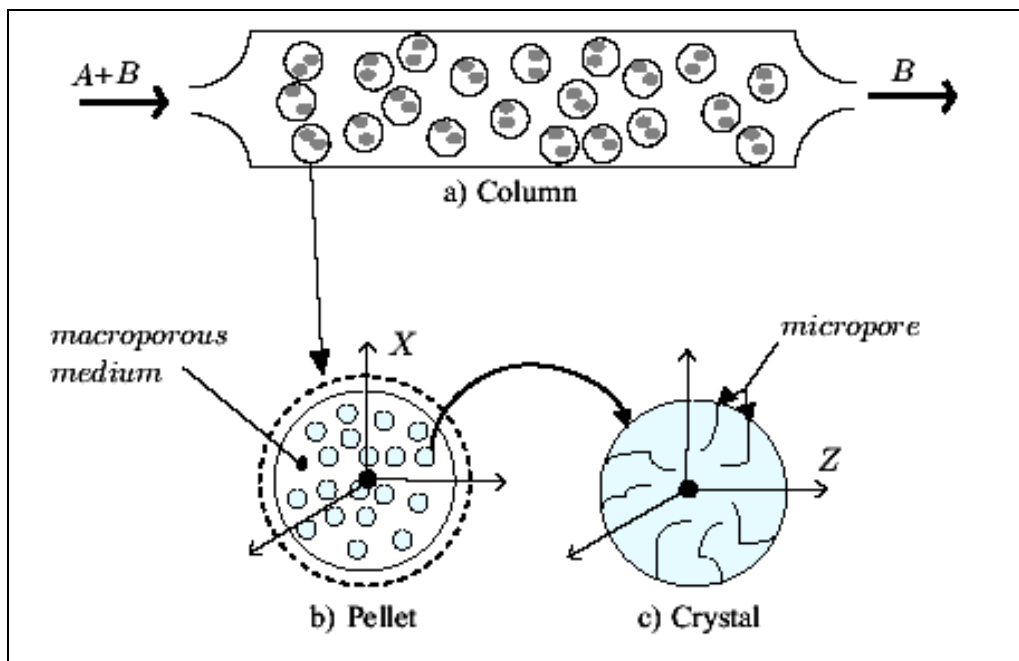


Figure AI-7 : Représentation schématique d'une colonne avec pellets adsorbants, eux-mêmes constitués par des cristaux adsorbants (Source : [Couenne et al. (2005)]).

Si on se concentre seulement sur les deux échelles les plus petites, et en utilisant la description Bond Graph de la diffusion décrite dans le sous-Paragraphe AI-2-a, nous obtenons le Bond Graph de la Figure AI-8. Nous remarquons ici la **réutilisabilité** des modèles Bond Graphs dans différents contextes (le Bond Graph décrivant la diffusion dans chacune des échelles sur la Figure AI-8, est le même que ceux qui décrivent la diffusion dans le milieu Nafion® dans notre modèle).

Il est important d'insister sur le fait que ce Bond Graph est indépendant du système de coordonnées choisi pour traiter le problème. Dans le cas de Couenne et al. il s'agit de coordonnées sphériques, dans le cas de notre travail, il s'agit de coordonnées cartésiennes.

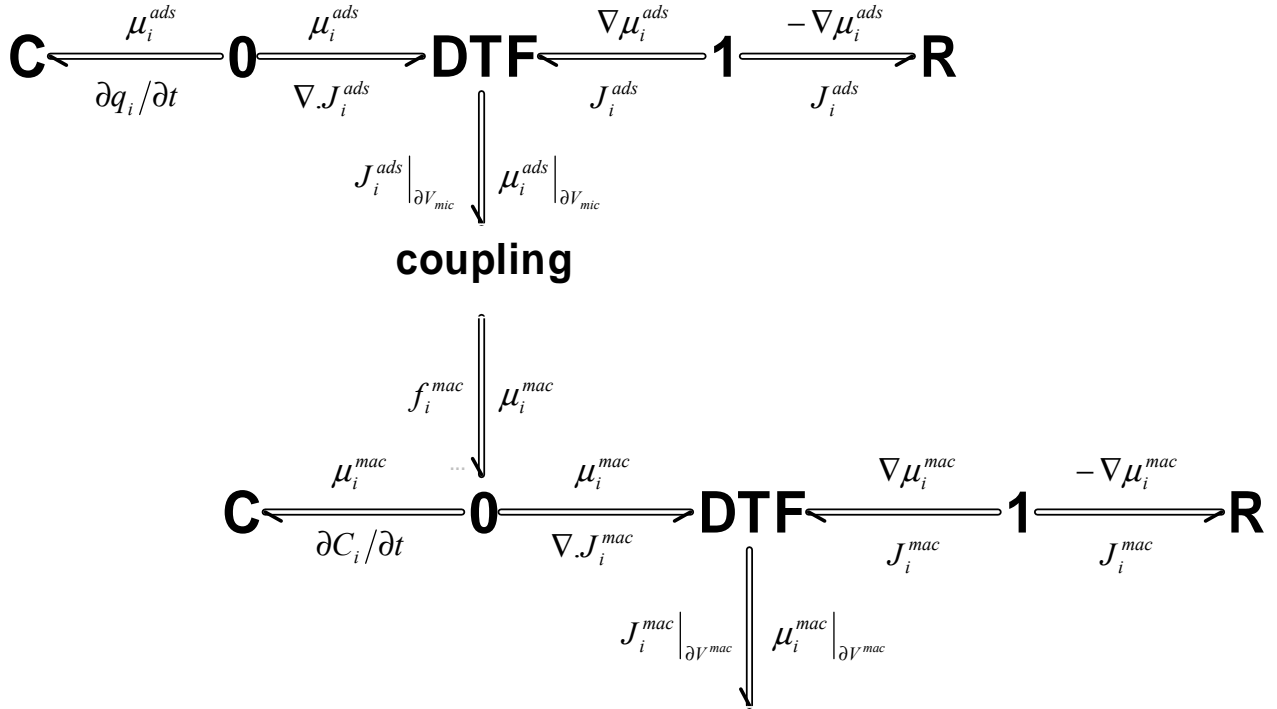


Figure AI-8 : Représentation Bond Graph acausal du processus de diffusion dans les échelles macroscopique et microscopique, et leur couplage.

L'hypothèse de séparation des échelles entre les pellets (milieu macroporeux) et les cristaux (milieu microporeux) se réduit ici à considérer que le pellet est fait d'un grand nombre de cristaux de taille beaucoup plus petite, en ordre de, dans l'échelle macroscopique, représenter un cristal comme un point. Dans ce cas, le couplage entre les échelles macroscopique et microscopique est établi avec deux équations. Premièrement,

$$\mu^{ads}(x, z)\Big|_{z \in \partial V^{mic}} = \mu^{mac}(x) \cdot 1_{\partial V^{mic}}(z) \quad (\text{AI-17})$$

qui représente l'égalité des potentiels chimiques au bord de deux échelles, où $x \in V^{mac}$ est le domaine spatial du pellet, $z \in V^{mic}$ le domaine spatial du cristal, ∂V^{mic} dénote la frontière de l'échelle microporeuse et $1_{\partial V^{mic}}(z)$ a la valeur 1 en ∂V^{mic} et 0 ailleurs.

La deuxième équation concerne la continuité du flux molaire à la frontière entre les deux échelles :

$$f^{mac}(x) + \left(\int_{\partial V^{mic}(x)} N^{ads}(x, z) dS(z) \right) \cdot \rho(x) = 0 \quad (\text{AI-18})$$

où $\rho(x)$ dénote la densité volumique des cristaux dans le pellet (avec $x \in V^{mac}$, le domaine spatial d'un pellet), $f^{mac}(x)$ la densité volumique de flux variable dans l'échelle macroporeuse et $N^{ads}(x, z)$ la variable flux de l'échelle microporeuse.

Les relations (AI-17) et (AI-18) définissent l'élément de connexion entre les échelles, continu en puissance et noté **coupling** sur la Figure AI-8.

ANNEXE II

EXTENSION DE NOTRE APPROCHE A D'AUTRES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

Nous avons développé dans cette thèse une modélisation de phénomènes électrochimiques applicable, en particulier, à une pile à combustible de type PEFC. Mais du fait de la modularité et modulabilité de notre modèle (cf. Chapitre I et Annexe I), il est possible de ré-utiliser ses parties dans d'autres systèmes électrochimiques, ou dans des expériences à caractère fondamental.

AII-1. LES « DEMI-PILES » : LES CELLULES ELECTROCHIMIQUES ET LES PERTURBATIONS LASER

AII-1-a) Les demi-piles : électrodes à disque tournant

Notre principe de modélisation multiéchelle décrivant la dynamique de la double couche et son couplage avec les réactions électrochimiques peut s'appliquer à des demi-piles comme les électrodes à disque tournant, utilisées couramment en électrochimie expérimentale pour l'étude de cinétiques de réaction.

Pour une extension de notre modèle NANOScopique à un électrolyte liquide, il faudrait tenir compte dans la couche diffuse de deux équations de type Nernst-Planck (pour décrire le déplacement à la fois des ions et des contre-ions).

Le modèle pourrait donc être exploité dans de différents contextes, comme par exemple ceux décrits par [Scavetta et al. (2004)] [Liu et al. (2004)].

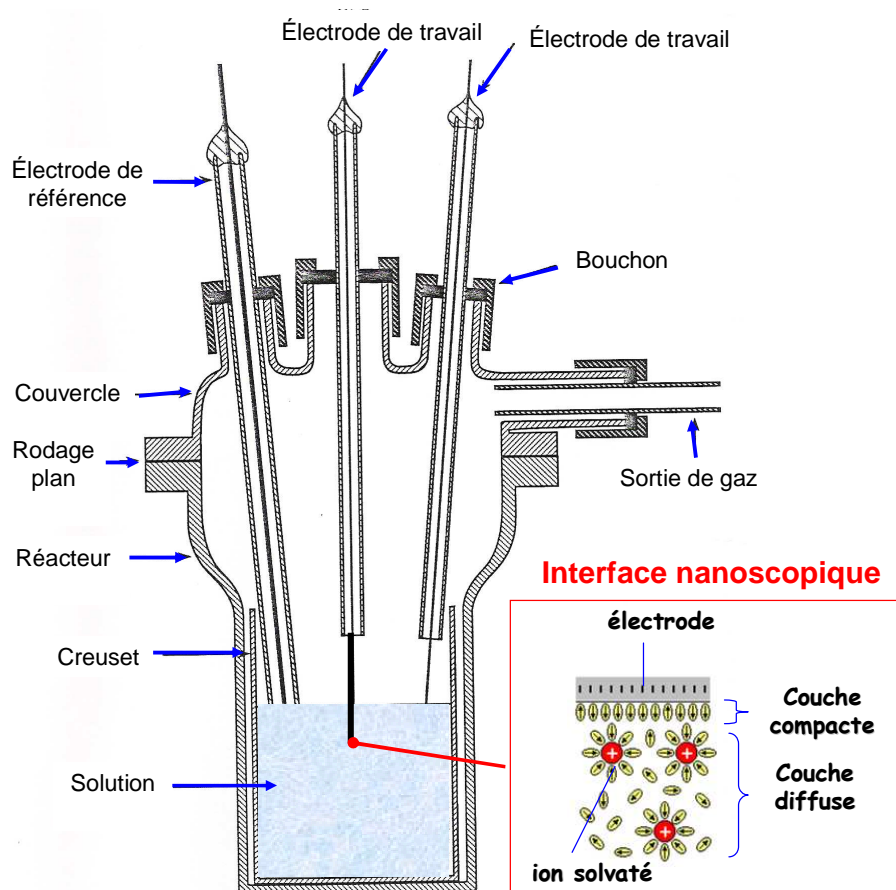


Figure AII-1 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

AII-1-b) La double couche électrochimique en régime transitoire : vers une validation expérimentale

Des expériences très intéressantes sont faites par l'équipe de V. Climent [Climent et al. (2002)] [Climent et al. (2004)] dans l'Université de Alicante. Elles sont basées sur les travaux de [Benderskii et Velichko (1982)] qui ont montré qu'un laser pouvait servir à perturber une double couche électrochimique (formée dans une électrolyte liquide à la surface d'une électrode métallique) pour observer ensuite le temps de relaxation du potentiel d'électrode à circuit ouvert (et calculer l'entropie de formation de l'interface).

Pour appliquer notre modèle NANOScopique à la description d'un transitoire de ce type, il faudrait (comme dans le cas de l'électrode tournante) tenir compte de deux équations de Nernst-Planck, pour décrire le transport des ions et contre-ions, et simuler la réponse en potentiel (pour un courant nul) à un échelon de température, en supposant une température uniforme à tout instant dans l'épaisseur de la couche diffuse (hypothèse raisonnable selon [Climent (2004)]).

AII-2 LES BATTERIES PLOMB-ACIDE ET LITHIUM-ION

AII-2-a) La batterie Pb-Acide

Un accumulateur au plomb est composé de deux électrodes ($(PbO_2/PbSO_4)$ et $(Pb/PbSO_4)$) immergées dans une solution d'acide sulfurique [Delaille (2004)]. Nous avons donc la présence d'un électrolyte liquide, et la formation d'une double couche électrochimique aux interfaces électrodes/électrolyte, où les réactions électrochimiques ont lieu (Figure AII-2). Ces réactions se déroulent de gauche à droite en décharge et de droite à gauche en charge. Les électrons circulent de la cathode à l'anode (ceci est valable pour toutes les types de batteries).

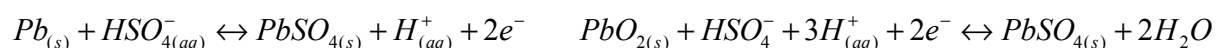
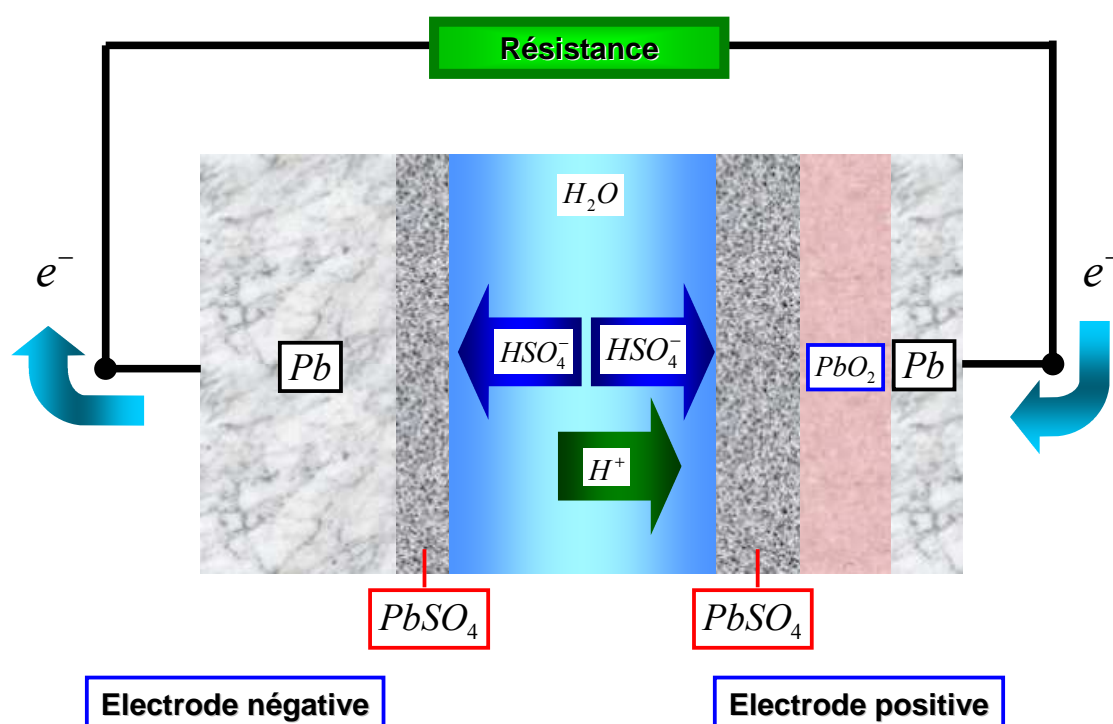


Figure AII-2 : Batterie Pb-Acide et réactions électrochimiques. Le sens du courant correspond à la décharge.

Pour appliquer notre modèle NANOsopique à la description de la double couche, il faudrait tenir compte de deux équations de Nernst-Planck (décrivant le transport de HSO_4^- et de H^+),

ainsi que le couplage entre les molécules d'eau adsorbées et les espèces $PbSO_4$ et PbO_2 au niveau des électrodes. La causalité de ce modèle (imposition du courant ou de la différence de potentiel) dépendra si nous nous situons en charge ou décharge.

AII-2-b) La batterie Li-Ion

Cette batterie, a une structure très similaire à celle de la PEFC (même plus simple, car il n'existe pas le milieu pore, nécessaire dans les PEFC pour l'arrivée des gaz réactifs) (Figure AIII-3).

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même que l'on utilise une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *lithium-ion*, car le lithium n'est jamais présent sous forme métallique dans l'accumulateur, mais se déplace entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.

La structure de MEMEPHYS serait très similaire à celle de la PEFC, en couplant les transports d'ions Li et électrons dans l'épaisseur de l'électrolyte et des électrodes, avec une description distribuée de l'interface NANOsopique. Cette dernière aurait une structure de couche compacte différente, car l'eau ici n'est pas présente.

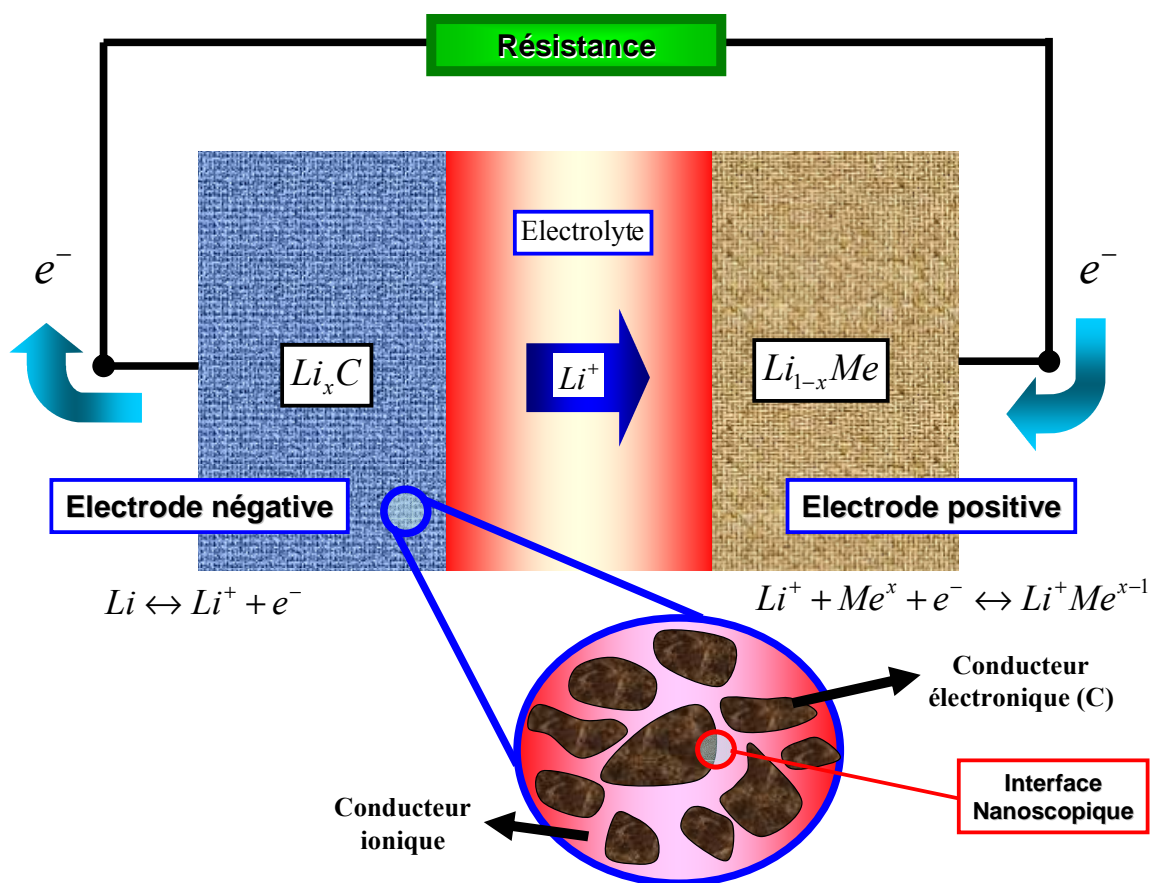


Figure AII-3 : Batterie Li-Ion. Le courant est montré dans le sens de la décharge.

AII-3 D'AUTRES PILES A COMBUSTIBLE : LA SOFC ET L'APEFC

AII-3-a) La pile à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Les SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*) sont des piles fonctionnant à "haute température" (700°C – 1000°C). Elles semblent promises à un large spectre d'applications: stationnaire domestique, cogénération, production centralisée de courant, voire automobile. Elles sont potentiellement plus intéressantes que les PEFC par leur rendement électrique élevé (50 % à 70 %), une moindre sensibilité au type de combustible, le remplacement des métaux précieux aux électrodes par d'autres moins chers, l'utilisation de la chaleur produite. Mais ces hautes températures apportent de nouvelles exigences pour les matériaux tout comme une baisse de la *fem* théorique.

Le principe de fonctionnement de la SOFC est montré sur la Figure AII-4. Dans ce type de pile, coexistent seulement deux phases : solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de l'eau liquide et à la corrosion. Les électrodes sont de type poreux pour permettre un accès rapide des gaz aux sites.

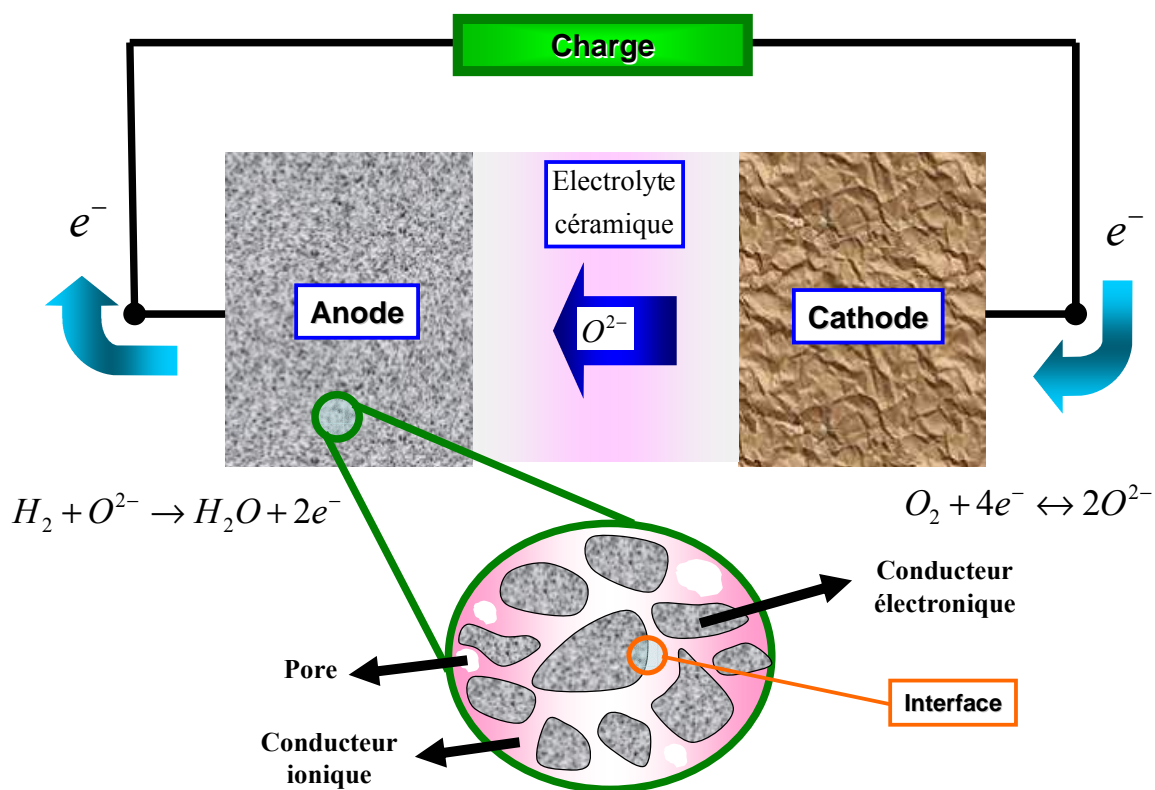


Figure AII-4 : La pile à combustible SOFC.

Les SOFC ont un électrolyte solide : celui-ci doit être un bon conducteur ionique pour les ions O^{2-} (qui diffusent à travers l'électrolyte), d'où la nécessité d'une température de fonctionnement entre 800 et 1000°C. L'électrolyte doit aussi avoir une bonne résistance mécanique et chimique. On utilise donc des céramiques, le plus souvent, il s'agit de *zircon stabilisée à l'yttrium* (YSZ) de formule $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$. Pour améliorer les propriétés de conductivité ionique des zircons ZrO_2 , on les dope avec des ions Y^{3+} , voire Ca^{3+} , Sc^{3+} , Ln^{3+} créant ainsi des lacunes électroniques et permettant la mobilité des ions oxygène.

Le problème des zircons est la baisse de leur conductivité avec le temps. On cherche donc à développer de nouveaux matériaux: on peut ainsi trouver des composés avec Ce à la place de Zr et Sc , Ca ou Ln à la place de Y . On espère pouvoir baisser la température de fonctionnement grâce à ces nouveaux matériaux. L'objectif est de développer une SOFC

fonctionnant à une température de 700°C, ce qui permettrait de diminuer les contraintes sur les matériaux.

L'anode est très souvent un cermet (céramique métallique) à base de nickel dispersé sur de la zirconie stabilisée. A la cathode, le catalyseur est un système d'oxydes de structure perovskite à base de terre rare et d'un métal de transition. Le plus souvent, on utilise du manganite de lanthane souvent dopé au strontium ($(LaSr)MnO_3$). Mais en raison des écarts entre la dilatation de l'électrode et l'électrolyte, on remplace La par Ca. De plus, il peut se former des couches de passivation: pour y remédier, on remplace Sr par Ca.

On peut utiliser un autre combustible que l'hydrogène (méthane, méthanol, charbon gazéifié,...) qui après reformage fournira un mélange contenant essentiellement H_2 et CO .

Il est intéressant de noter que nous retrouvons le paradoxe des potentiels pour les électrons, décrit dans le cas de la PEFC (cf. Chapitre I). Nous avons (Figure AII-5) :

$$\phi_A < \psi_A < \psi_C < \phi_C \quad (\text{AII-1})$$

inégalité universelle pour n'importe quelle type de pile à combustible, par définition de pile à combustible.

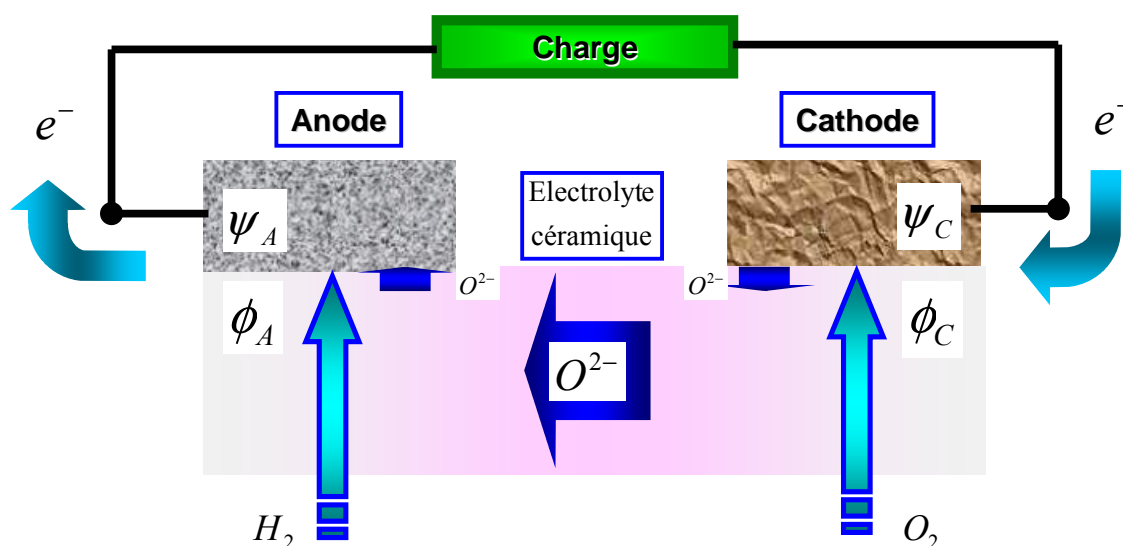


Figure AII-5 : La SOFC comme une chaîne électrochimique.

Mais, le transport d'ions O^{2-} de la cathode à l'anode nécessitent $\phi_A > \phi_C$: une description des phénomènes NANOsopiques est donc nécessaire.

MEMEPHYS serait constitué ici par la même structure que dans le cas de la PEFC : une description MICROscopique des transports dans l'épaisseur des électrodes et de l'électrolyte, couplée à une description NANOsopique des phénomènes de double couche et réactions électrochimiques.

Dans le cas de la SOFC, nous n'avons peut être pas de dipôles d'eau adsorbés à la surface du catalyseur (compte tenu la haute température), mais seulement des espèces intermédiaires adsorbées avec moment dipolaire net [Fleig (2005)], produisant ainsi la discontinuité de potentiel interfaciale nécessaire au transfert d'électrons (discontinuité de Frumkin).

Le modèle multiéchelle résultant, constituerait une alternative intéressante aux modèles existants qui utilisent le concept de *point de triple contact* [Bessler et Warnatz (2004)] [Vogler et Bessler (2005)] [Bessler (2005)] pour simuler des spectres d'impédance.

AII-3-b) La pile à combustible APEFC (Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cell)

Le concept de pile à combustible alcaline à électrolyte polymère est relativement nouveau. Il a démarré au CEA avec les travaux de Franco et al. en 2002, et aujourd'hui le relais a été pris par Latour et al. [Franco et al. (2002)] [Latour et al. (2005)]. Ces piles sont particulièrement intéressantes pour l'application portable (densité de puissance surfacique théorique égale au double de celle d'une PEFC).

Son principe de fonctionnement est montré sur la Figure AII-6. Remarquons que nous produisons de l'eau dans la cathode et consommons de l'eau dans l'anode !!

La membrane employée est anionique (analogue au Nafion[®] mais conductrice d'ions hydroxyle). La principale difficulté avec ce type de technologie, est la fabrication d'un liant polymère anionique, qui soit insoluble dans l'eau pendant le fonctionnement de la pile (pour assurer la tenue mécanique des électrodes).

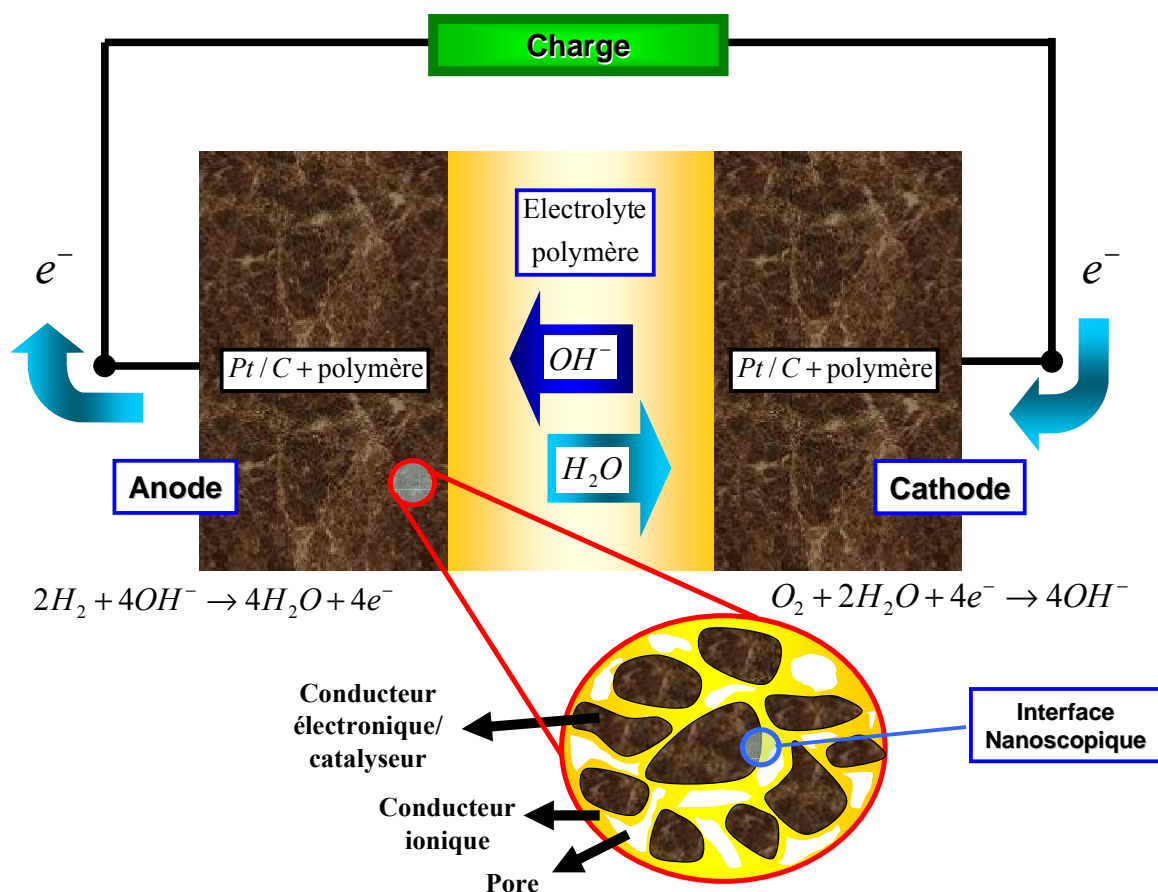


Figure AII-6 : La pile à combustible APEFC.

Le paradoxe des potentiels pour les électrons s'écrit ici (Figure AII-7) :

$$\phi_A < \psi_A < \psi_C < \phi_C \quad (\text{AII-2})$$

Mais, de manière analogue à la SOFC, le transport d'ions OH^- de la cathode à l'anode nécessitent $\phi_A > \phi_C$: une description des phénomènes NANOScopiques est donc nécessaire.

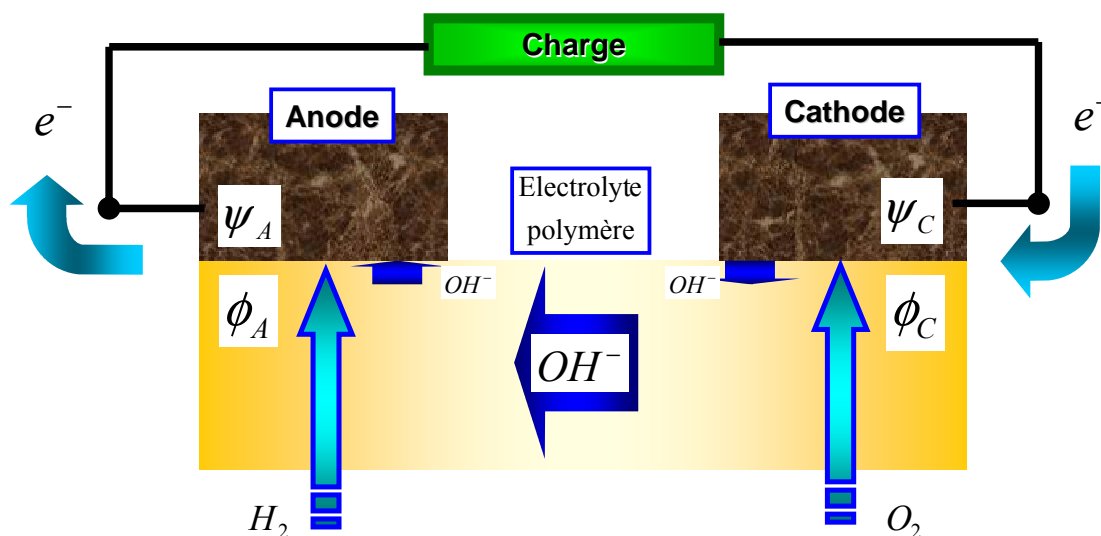


Figure AII-7 : La APEFC comme une chaîne électrochimique.

Il serait intéressant d'adapter MEMEPHYS à la description des phénomènes électrochimiques aux électrodes pour aider à la conception de ce type de pile, ainsi que à la modélisation de son comportement en régime transitoire (aucun modèle sur ce type de pile n'est à présent reporté dans la littérature). La composition du modèle serait pratiquement le même que dans le cas de la PEFC. Seule les propriétés du polymère devront être changées (propriétés de transport d'ions, teneur en eau, coefficient de diffusion des gaz réactifs, concentration de sites chargés...).

MEMEPHYS pourrait aussi être adapté à d'autres types de pile (DMFC, PAFC, MCFC...) que nous ne détaillons pas ici.

ANNEXE III

FORMULATION QUANTIQUE DES EQUATIONS CINETIQUES: OBTENTION DE $\alpha = \alpha(\eta)$

Dans cet Annexe nous présentons d'abord notre calcul du coefficient de symétrie dans les réactions électrochimiques du Paragraphe III-2-b en fonction de la surtension de Frumkin, sur la base de la théorie de Marcus, en justifiant d'abord pour quoi il est valable d'employer une telle approche quantique.

Nous discutons ensuite le lien entre les théories de Marcus, d'Eyring et notre approche.

Enfin, nous présentons les principes de base des simulations type Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire, intéressantes pour le calcul de certains paramètres de notre modèle, même si elles reposent sur des hypothèses fortes (les potentiels d'interaction inter-particule).

AIII-1. CALCUL DU COEFFICIENT DE SYMETRIE SUR LA BASE DE LA THEORIE DE MARCUS

Un de grandes problématiques de la modélisation actuelle de PEFC et des systèmes électrochimiques en général, est la valeur du coefficient de symétrie α dans les équations cinétiques. Dans le cas des modèles de PEFC, typiquement on considère une valeur de 0,5 mais sans justification.

Nous avons mentionnée dans le Paragraphes III-2-b, les coefficients de symétrie des réactions d'oxydation et de réduction dépendent de l'écart de potentiel interfacial (ou surtension de Frumkin) à la surface de l'électrode. Nous proposons ici une approche par la mécanique quantique basé sur des travaux de Marcus [Marcus (1968)] [Marcus et Sutin (1985)] [Marcus (1986)] [Marcus (1988)] [Marcus (1994)] [Nahir (2002)], du calcul des coefficients de symétrie en fonction de la surtension.

AIII-1-a) Approche quantique : pourquoi est-il valable de le faire ?

Pourquoi est-il valable d'utiliser la théorie de la mécanique quantique pour notre problème ? Considérons une réaction typique redox (une réduction par exemple) et comparons la distance effective de saut d'un électron dès l'électrode au cours de ce transfert et la longueur d'onde de De Broglie associé au mouvement de cet électron dans l'électrolyte, (rappelons la nature duale onde-particule de l'électron : voir par exemple [Cohen-Tannoudji et al. (1977a)]). Cette longueur d'onde est donnée par l'expression :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (\text{AIII-1})$$

où p et v sont respectivement la quantité de mouvement et la vitesse de l'électron respectivement.

L'énergie d'un électron passant par effet tunnel [Morrison (1990)] de l'électrode vers l'électrolyte doit être la même dans les deux milieux (le métal de l'électrode et l'atome accepteur d'électrons dans l'électrolyte). On a donc :

$$\frac{p_{\text{métal}}^2}{2m} + U_{\text{métal}} = \frac{p_{\text{électrolyte}}^2}{2m} + U_{\text{électrolyte}} \quad (\text{AIII-2})$$

La différence $U_{\text{électrolyte}} - U_{\text{métal}}$ représente le travail d'extraction d'un électron du métal. Nous admettrons que ce travail est égal à celui d'extraction dans le vide W (connu comme fonction travail du métal). D'autre part, l'énergie cinétique d'un électron dans le métal peut être assimilée à l'énergie de Fermi du métal E_F . Nous avons donc:

$$p_{\text{électrolyte}}^2 = 2m(E_f - W) \quad (\text{AIII-3})$$

La longueur de De Broglie associée à l'électron dans l'électrolyte est :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E_f - W)}} \quad (\text{AIII-4})$$

Dans le cas du cuivre par exemple ($E_F = 0.7$ eV, $W = 4$ eV), en prenant la masse de l'électron au repos, nous obtenons $\lambda = 7.5$ Å, Cette distance qui est du même ordre de grandeur que la

distance de saut d'un électron entre l'électrode et l'accepteur (égale à l'épaisseur de la couche dipolaire). Le transfert d'électrons à l'électrode est donc un phénomène quantique (Figure AIII-1).

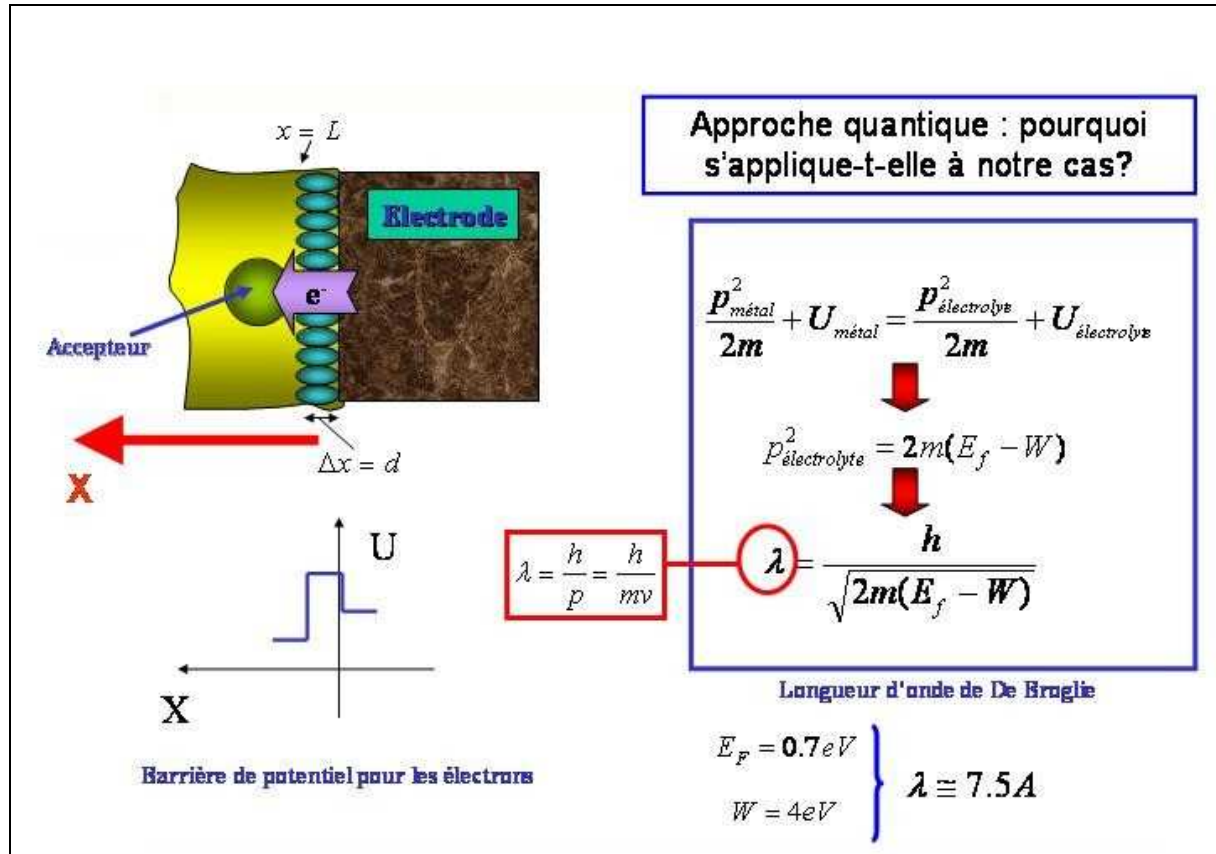


Figure AIII-1 : justification de l'emploi de l'approche quantique à l'interface (Source : [Franco (2003)])

AIII-1-b) Electrons dans le métal : la distribution de Fermi-Dirac

Nous considérons seulement les électrons mobiles dans l'électrode, considérée comme un cristal métallique (électrode). Ces électrons (appelés « électrons de valence ») proviennent des couches électroniques extérieures de chaque atome métallique. Ce sont eux qui vont participer aux échanges électroniques entre électrode et électrolyte.

En première approximation ces électrons peuvent être considérés comme se déplaçant librement dans le réseau cristallin. On dit qu'ils constituent un gaz d'électrons dont on néglige les interactions avec les noyaux atomiques. La fonction de Hamilton (énergie) de ces électrons est donc d'origine uniquement cinétique, et varie théoriquement de 0 à l'infini. A partir de la mécanique statistique et du principe d'exclusion de Pauli [Reif (1965)] (en effet,

l'électron est un fermion !) on montre que leur répartition entre les différents niveaux d'énergie obéit à la loi statistique de *Fermi – Dirac* [Huang (1963)]. La probabilité $P(E)$ qu'un niveau d'énergie E soit occupé (le rapport entre le nombre de niveaux d'énergie comprise entre E et $E + dE$ occupés et le nombre total de niveaux disponibles dans ce domaine d'énergie) est donnée par l'expression suivante (fonction de Fermi - Dirac) :

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} \quad (\text{AIII-5})$$

La valeur E_F de l'énergie qui figure dans cette expression est appelée *énergie de Fermi* du métal ou *potentiel chimique de l'électron dans le métal*. Elle décroît très légèrement quand la température augmente mais, au voisinage de la température ordinaire elle peut être considérée comme constante.

Le graphique de la fonction de Fermi - Dirac est montrée dans la Figure AIII-2. A $T = 0K$, cette fonction vaut 1 pour $E < E_F$ et 0 si $E > E_F$. A températures supérieures la courbe présente un point d'inflexion pour $E = E_F$, mais compte tenu de la faible valeur de kT ($kT = 0.025$ eV approximativement à 298 K) par rapport à E_F ($E_F = 2$ à 10 eV), c'est seulement dans un domaine relativement étroit d'énergie d'un côté et de l'autre de l'énergie de Fermi que la fonction $P(E)$ prend des valeurs nettement différentes de 0 ou 1.

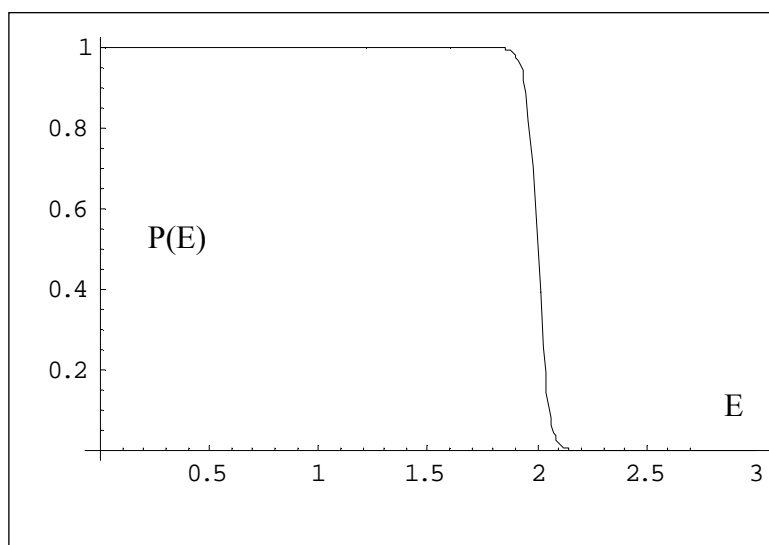


Figure AIII-2: Distribution de Fermi – Dirac. $E_f = 2$ eV, $\beta = 0.025$ eV.

Annexe III: Formulation Quantique des Equations Cinétiques : Obtention de $\alpha = \alpha(\eta)$

Il en résulte que (bien que théoriquement libres) les électrons d'énergie inférieure à une certaine limite (proche de E_F) ne participent pratiquement pas à la conduction, puisque si $P(E) = 1$, tous les niveaux d'énergie possibles sont remplis, et un électron ne peut se déplacer faute de niveau accepteur. Inversement, si $P(E) = 0$ il y a bien des niveaux accepteurs, mais pas d'électrons pour les occuper. Nous ne commettrons donc pas d'erreur notable en admettant en première approximation que l'énergie moyenne des électrons mobiles dans un métal est égale à l'énergie de Fermi de ce métal.

Nous remarquons enfin que, si la différence $E - E_F$ est plus grande que kT , la fonction $P(E)$ se réduit à

$$P(E) \approx e^{-\frac{E-E_f}{kT}} \quad (\text{AIII-6})$$

Nous pouvons alors démontrer [Huang (1963)] que la fonction « densité de énergie » (soit la quantité de niveaux avec d'énergie E) $\rho(E)$ est donnée par :

$$\rho(E) = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{AIII-7})$$

où h est la constante de Planck et m la masse de l'électron. Le nombre d'électrons (par unité de volume) ayant une énergie comprise entre E et $E + dE$ est donc :

$$n(E)dE = \rho(E)P(E)dE = \rho(E) \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} dE \quad (\text{AIII-8})$$

et le nombre total d'électrons dans le métal est :

$$N_{totale} = \int_0^{\infty} \rho(E) \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} dE \quad (\text{AIII-9})$$

AIII-1-c) Vitesse de réaction REDOX selon l'approche quantique

Si nous considérons par exemple une réaction de réduction¹⁸ (cas de l'étape de Volmer [Bockris (1966)] pour la réduction du proton, soit $H^+ + e^- \rightarrow H$), l'échange électronique entre l'électrode et l'oxydant peut se faire à différents niveaux d'énergie électronique. La quantité d'électrons d'énergie comprise entre E et $E + dE$ susceptibles de passer par unité de temps de l'électrode à l'accepteur (oxydant) en solution est proportionnelle :

- à la concentration d'électrons mobiles possédant l'énergie E dans le cristal ($n(E)$);
- à la probabilité de passage de ces électrons par effet tunnel à travers la barrière de potentiel existant à l'interface. Cette probabilité $p_T(E, x)$ est fonction de l'énergie de l'électron et de la distance x à laquelle il s'éloigne de l'électrode;
- à la concentration de la solution en espèces oxydantes possédant un niveau électronique accepteur, d'énergie E égale à celle existant dans l'électrode pour permettre le transfert par effet tunnel. Cette concentration est proportionnelle :
 - à la concentration de la solution en accepteurs dans leur niveau d'énergie fondamentale; elle dépend de x . La quantité d'espèces accepteuses comprise entre les abscisses x et $x + dx$ vaut donc $C(x)dx$ (à l'extérieur de la couche dipolaire de notre modèle).
 - à la probabilité que l'espèce oxydante atteigne en état énergétique pour lequel elle aura un niveau électronique accepteur d'énergie E . Cette probabilité dépend de l'énergie E , de la distance x de l'accepteur à l'électrode et du potentiel ψ de celle-ci. Soit $p(E, x, \psi)$.

La densité de courant totale par unité de temps est donc :

$$i = e \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} n(E) p_T(E, x) p(E, x, \psi) C(x) dE dx = e \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \rho(E) P(E) p_T(E, x) p(E, x, \psi) C(x) dE dx \quad (\text{AIII-10})$$

En explicitant $n(E)$ nous obtenons

$$i = e \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \rho(E) P(E) p_T(E, x) p(E, x, \psi) C(x) dE dx = e \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}}{1 + e^{\frac{E-E_f}{kT}}} p_T(E, x) p(E, x, \psi) C(x) dE dx \quad (\text{AIII-11})$$

$$\boxed{\therefore i = e \int_{E_f}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}}{1 + e^{\frac{E-E_f}{kT}}} p_T(E, x) p(E, x, \psi) C(x) dx dE} \quad (\text{AIII-12})$$

¹⁸ Le raisonnement est analogue si on considère la réaction dans le sens de l'oxydation.

Nous avons pris comme limites d'intégration pour l'énergie E_F et infini, car d'accord à la distribution de Fermi – Dirac, pour $E < E_F$ la probabilité qu'un électron reste dans le métal est 1. En pratique cette intégrale se réduit à une intégrale simple car l'échange électronique (selon notre modèle) se fait exclusivement par activation de l'espèce donnanse ou accepteuse se trouvant dans le plan immédiatement extérieur à la couche dipolaire, c'est-à-dire à distance fixe de l'électrode d . L'abscisse x n'intervient donc pas comme variable et on a simplement :

$$\begin{aligned}
 i &= e \int_{E_F}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} p_T(E, x) p(E, x, \psi) C(x) \delta(x-d) dx dE = & \text{(AIII-13)} \\
 &= eC(d) \int_{E_F}^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} p_T(E, d) p(E, d, \psi) dE
 \end{aligned}$$

Enfin, si on admet que seuls les électrons possédant une énergie très voisine de l'énergie de Fermi du métal participent à l'échange électronique, l'intégrale se réduit à une relation de proportionnalité, où figurera à la place de $n(E)$ le nombre moyen \bar{n} d'électrons d'énergie E_F frappant l'unité de surface de l'électrode par unité de temps :

$$i = k' C(d) \bar{n} p_T(E_F) p(E_F, \psi) \quad \text{(AIII-14)}$$

En conclusion nous avons démontré la faisabilité de trouver les lois de vitesses de réaction REDOX à travers d'une approche quantique. Donc pour obtenir $\alpha = f(\eta)$ on envisage la procédure décrite dans la Figure AIII-3 : obtention de l'équation de vitesse de réaction à travers de l'approche quantique, pour ensuite la comparer avec la loi de Butler–Volmer classique [Finklea (2001)] [Franco et al. (2003-2005)].

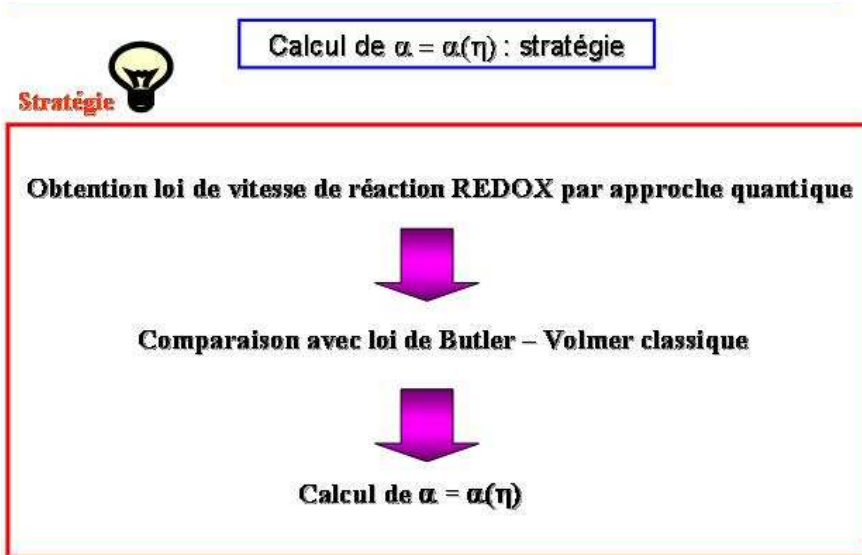


Figure AIII-3 : prise pour le calcul du coefficient de symétrie comme fonction de la surtension.

AIII-1-d) Les calculs

Nous proposons de trouver une expression du coefficient de symétrie comme fonction de la surtension d'électrode. Pour cela, partons de l'expression obtenue à partir de (AIII-13) :

$$i = eC(d)d \int_0^{\infty} \rho(E)P(E)W(d, E)dE \quad (\text{AIII-15})$$

où d est la distance dès l'électrode dans laquelle la probabilité du transfert de l'électron est non nulle, $C(d)$ la concentration d'ions dans le plan réactionnelle $x = d$, $W(d, E)$ représente les probabilités de transition de l'électron vers l'électrode, et de produire des états activés dans le plan réactionnel.

Pour résoudre (AIII-15), prenons la valeur moyenne de la densité d'états électroniques ρ dans l'électrode, faisons-le sortir de l'intégrale. Alors on a ¹⁹ :

$$i = eC(d)\bar{\rho}d \int_0^{\infty} P(E)W(d, E)dE = eC(d)\bar{\rho}d |L_e|^2 \left(\frac{\pi}{h^2 k T E_s} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} P(E) e^{\left(\frac{(\Delta F_r + E_s)^2}{4E_s k T} \right)} dE \quad (\text{AIII-16})$$

¹⁹ Pour obtenir l'expression de W nous utilisons la « loi d'or de Fermi » [Cohen-Tanoudji et al. (1977b)] de la théorie de perturbations dépendantes du temps.

où $|L_e|^2$ est la matrice de transfert (soit $\int \phi_f^* U \phi_i d\vec{r}$ où ϕ est la fonction d'état de l'électron et U l'opérateur associé à la barrière de potentiel qu'il doit traverser) qui vient de $W(d, E)$, ΔF_r est l'énergie libre de réaction (soit l'énergie de transfert d'un électron d'énergie E), et E_s est l'énergie d'organisation²⁰.

En sachant que $\Delta F_r = \Delta F_r^0 - e\eta$ (où ΔF_r^0 est l'énergie libre de la réaction quand $\eta = 0$, tabulée à partir de l'énergie libre de formation des ions individuelles en solution ; voir par exemple [Bockris et Khan (1979)]), et en faisant le changement de variable $\varepsilon = E - E_F$, nous avons:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{e^{\left(\frac{(\Delta F_r + E_s)^2}{4E_s kT}\right)}}{1 + e^{\frac{-(E-EF)}{k_B T}}} dE &= \int_0^\infty \frac{e^{\left(\frac{(\Delta F_r^0 - e\eta + E_s)^2}{4E_s kT}\right)}}{1 + e^{\frac{-(E-EF)}{k_B T}}} dE = \int_0^{EF+\Phi} \frac{e^{\left(\frac{(\Delta F_r^0 - e\eta + E_s)^2}{4E_s kT}\right)}}{1 + e^{\frac{-(E-EF)}{k_B T}}} dE = \\ &= \int_{-EF}^\Phi \frac{e^{\left(\frac{(\Delta F_r^0 - e\eta + E_s)^2}{4E_s kT}\right)}}{1 + e^{\frac{-(E-EF)}{k_B T}}} d\varepsilon = \int_{-EF}^\Phi \frac{e^{\left(\frac{(\varepsilon - e\eta + E_s)^2}{4E_s kT}\right)}}{1 + e^{\frac{-(E-EF)}{k_B T}}} d\varepsilon \end{aligned} \quad (\text{AIII-17})$$

où dans la troisième égalité nous avons pris comme limite supérieure d'intégration l'énergie de Fermi plus la fonction travail²¹ (il n'y a pas d'électrons pour des énergies supérieures).

Si on appelle

$$G(\varepsilon, E_s, \eta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi E_s k_B T}} e^{\frac{(\varepsilon + E_s - e\eta)^2}{(4E_s k_B T)}} \quad (\text{AIII-18})$$

et ($i/eC(d)\bar{\rho}d = k_A$), nous avons

$$k_A = \frac{2\pi}{\hbar} |L|^2 \int_{-EF}^\Phi G(\varepsilon, E_s, \eta) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{AIII-19})$$

où

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}}} \quad (\text{AIII-20})$$

²⁰ Soit l'énergie de relaxation de la géométrie du système après le transfert électronique [Marcus (1968)].

²¹ Soit le travail nécessaire pour extraire un électron d'un métal non chargé.

soit

$$k_A = \frac{2\pi}{\hbar} |L|^2 \int_{-EF}^{\Phi} \frac{1}{\sqrt{4\pi E_s k_B T}} e^{-\frac{(\varepsilon + E_s - e\eta)^2}{(4E_s k_B T)}} \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}} d\varepsilon \quad (\text{AIII-21})$$

Si on appelle $k_S = i_0 / (eC(\delta)\delta\bar{\rho})$ (i_0 étant le courant correspondant au cas où la surtension est nulle, classiquement appelé dit courant « d'équilibre » en électrochimie), nous avons :

$$\ln\left(\frac{k_A}{k_S}\right) = \ln\left(\frac{\int_{-EF}^{\Phi} \frac{1}{\sqrt{4\pi E_s k_B T}} e^{-\frac{(\varepsilon + E_s - e\eta)^2}{(4E_s k_B T)}} \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}} d\varepsilon}{\int_{-EF}^{\Phi} \frac{1}{\sqrt{4\pi E_s k_B T}} e^{-\frac{(\varepsilon + E_s)^2}{(4E_s k_B T)}} \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}} d\varepsilon}\right) \quad (\text{AIII-22})$$

Nous pouvons comparer cette relation à la loi de Butler-Volmer classique²², (prise ici dans le sens de l'oxydation) et en déduire l'expression du coefficient de symétrie :

$$\ln\left(\frac{k_A}{k_S}\right) = \ln[e^{(1-\alpha(\eta))f\eta}] = (1-\alpha(\eta))f\eta \Rightarrow \alpha(\eta) = -\frac{\ln\left(\frac{k_A}{k_S}\right)}{f\eta} + 1 \quad (\text{AIII-23})$$

Le calcul n'est pas possible analytiquement : nous proposons ci-après une solution numérique.

Exemple de calcul

L'énergie de Fermi E_F , l'énergie de re-organisation E_S (que dans le calcul avec Mathematica[®] nous appelons λ) et la fonction travail Φ sont issues dans des tables thermodynamiques. Même chose pour l'énergie de re-organisation E_S (que dans le calcul de la Figure AIII-4 nous appelons λ). k est la constant de Boltzmann, R la constant des gazes et F la constante de Faraday. Nous faisons le calcul pour trois valeurs de température (293, 323, et 353 °K, correspondants à des températures de fonctionnement qu'on peut rencontrer dans une PEMFC).

²² Notons que nous ne prenons que la partie « de réduction » de l'équation de Butler – Volmer.

Nous avons pris les valeurs suivantes :

$$E_F = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joules ou } 0.99 \text{ eV.}$$

λ (ou E_S) = énergie de réorganisation, soit l'énergie associée avec la relaxation de la géométrie du système après le transfert électronique = $E_F/2$.

Φ = fonction travail : travail nécessaire pour extraire un électron d'un métal non chargé (Φ (Pt) = 8.65×10^{-19} Joules ou 5.40 eV)

(Source de valeurs: [Bockris et Khan (1979)] [Girault (2001)]).

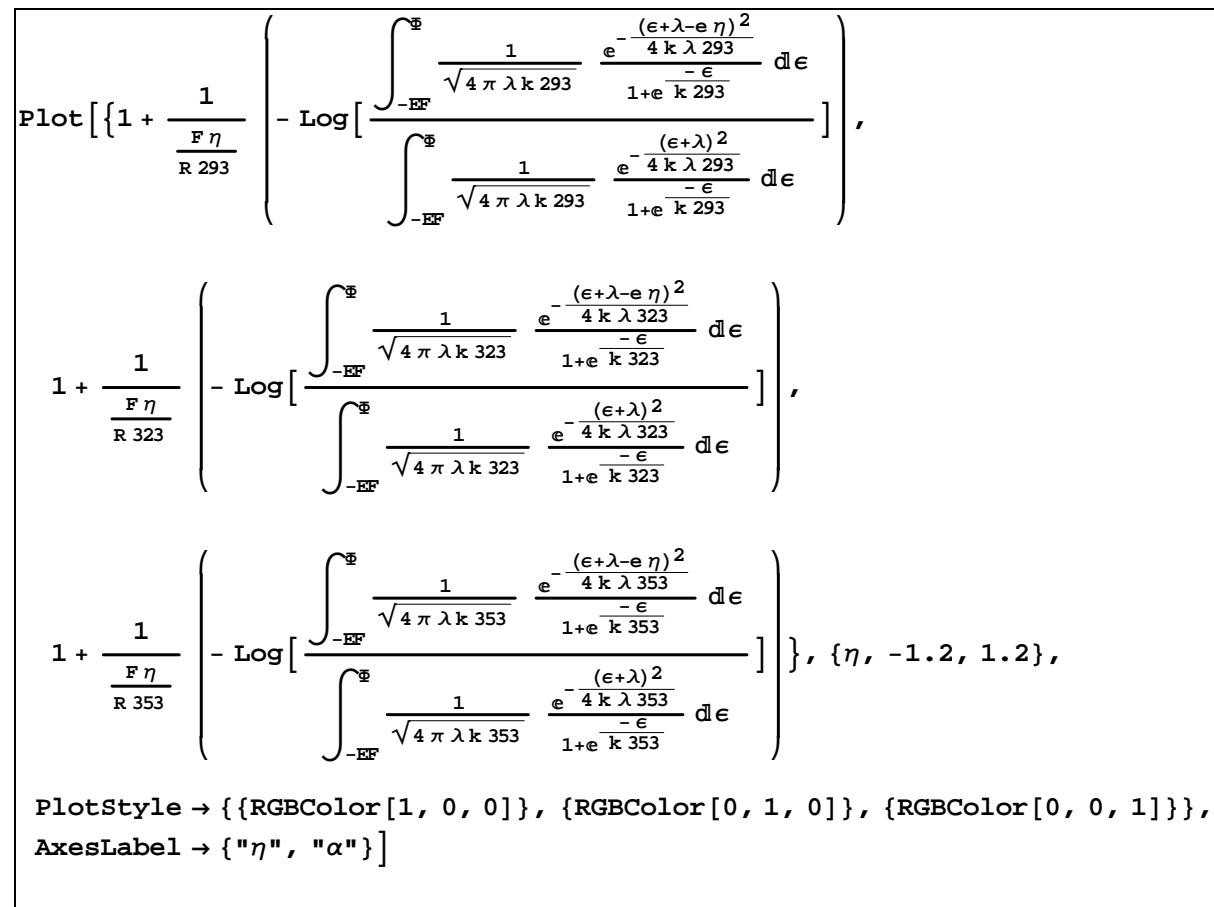


Figure AIII-4 : Protocole de calcul avec Mathematica[®] pour le traçage du coefficient de symétrie comme fonction de la surtension d'électrode, et de la température.

Nous obtenons les courbes de la Figure AIII-5 :

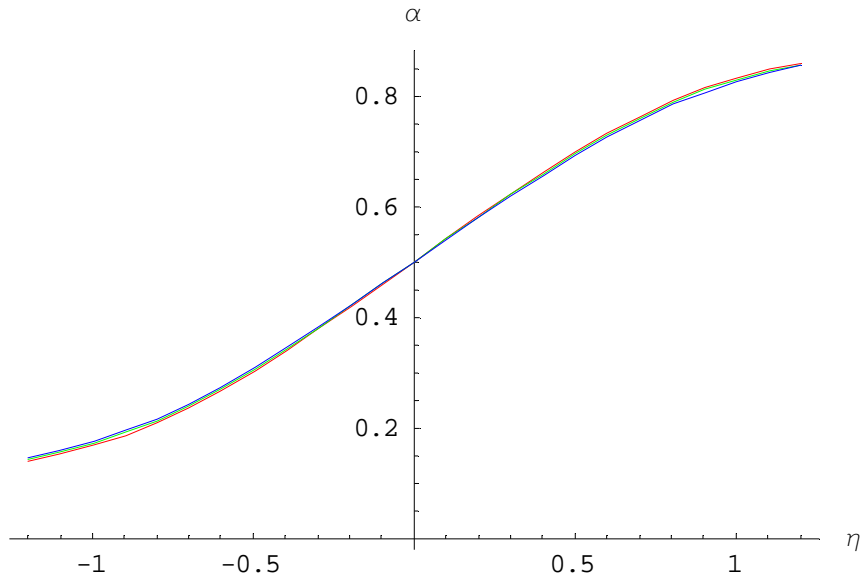


Figure AIII-5 : Coefficient de symétrie comme fonction de la surtension d'électrode, et de la température.

Dans cette figure, nous pouvons remarquer que le coefficient de symétrie vaut approximativement 0.5 (valeur généralement utilisée dans les modèles actuels) quand la surtension η de l'électrode est égale à zéro, mais qu'il varie de 0.2 à 0.8 en fonction de la surtension. Nous pouvons aussi vérifier qu'il est toujours inférieur à 1.

Nous observons aussi que le résultat est peu sensible à la température (dans la plage de fonctionnement classique d'une PEMFC).

Dans la suite l'idée c'est faire un « non linear fit » des courbes de la Figure AIII-5, et proposer la fonction $f(\eta)$ pour α , où nos premiers essais d'interpolation nous donne (Figure AIII-6) :

$$\alpha = f(\eta) = b_0 + b_1\eta + b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 + b_5\eta^5 \quad (\text{AIII-24})$$

Alors f est un polynôme avec des coefficients dont valeurs seront valables dans tout l'intervalle thermique de fonctionnement de la PEMFC, car nous avons montré la faible sensibilité du résultat avec la température.

Ce modèle pourrait être généralisé pour prendre en compte le cas de réactions avec espèce intermédiaire adsorbée à la surface du catalyseur (par exemple mécanisme complet d'oxydation de l'hydrogène), mais sans doute la mathématique deviendrait plus complexe.

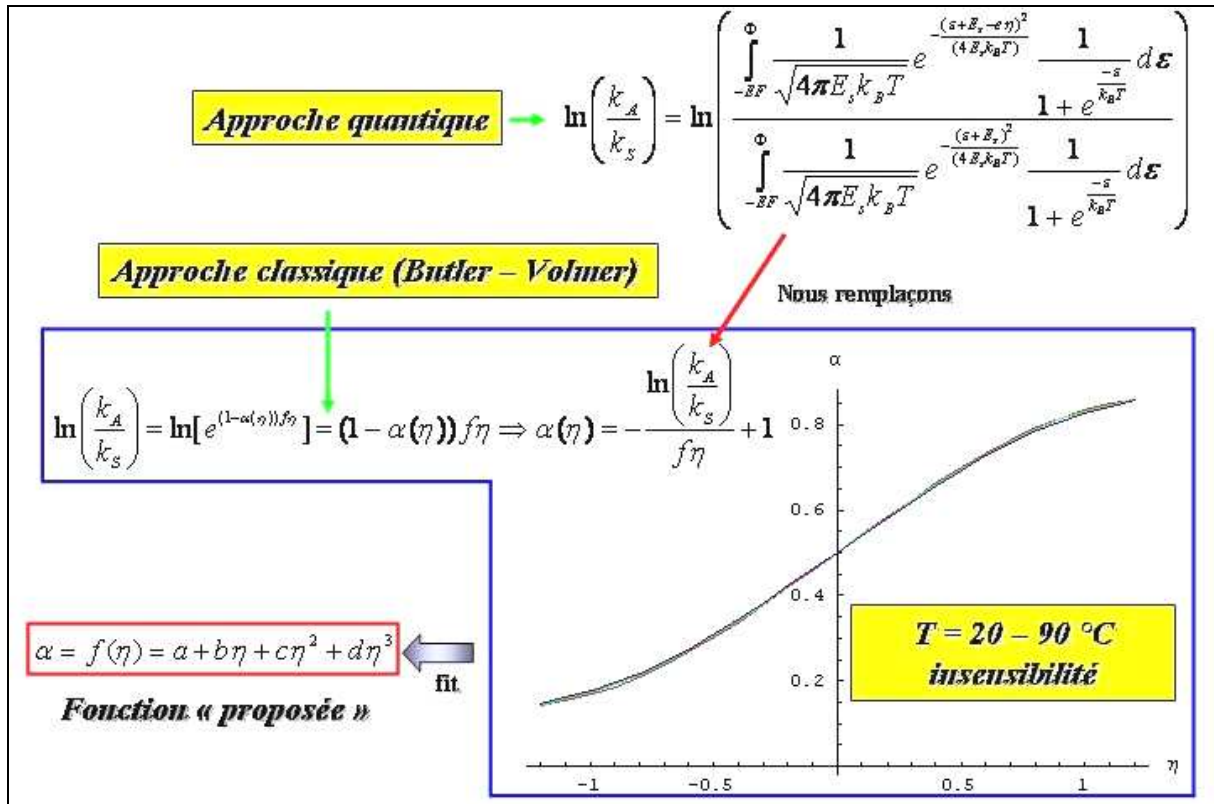


Figure AIII-6 : Résumé de la stratégie de calcul du coefficient de symétrie à travers la théorie quantique (source : [Franco (2003)]).

AIII-2. LIEN ENTRE LA THEORIE DE MARCUS, LA THEORIE D'EYRING DU COMPLEXE ACTIVE ET NOTRE APPROCHE

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'un simple calcul de la longueur d'onde de De Broglie d'un électron, transféré entre une électrode et un électrolyte, permet de se convaincre qu'il s'agit d'un phénomène quantique : la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance de saut d'un électron entre l'électrode et l'accepteur dans l'électrolyte (quelques angströms). Du point de vue de la théorie quantique on sait que les électrons dans un métal doivent avoir des états d'énergie différents. En effet, les électrons sont des fermions (spin $\frac{1}{2}$), et leurs niveaux d'énergie sont décrits par la distribution de Fermi-Dirac (AIII-5).

Considérons une réaction de réduction. Selon la théorie de Marcus, pour qu'un électron, à un niveau d'énergie donné dans le métal, puisse traverser l'interface, un état inoccupé dans le

même niveau d'énergie ou supérieur, doit exister dans l'ion accepteur se trouvant dans la solution (Figure AIII-7).

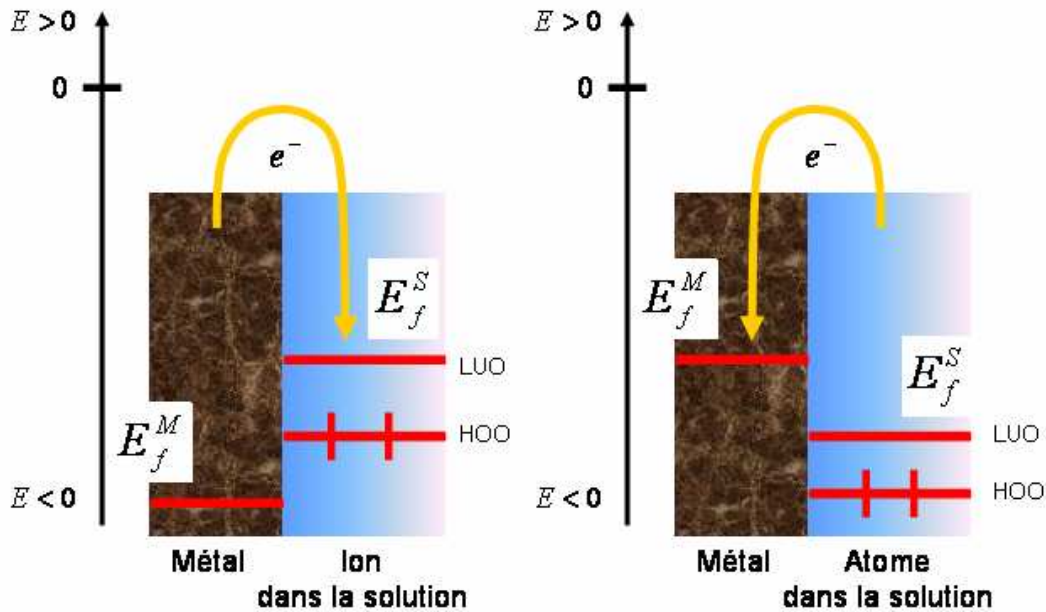


Figure AIII-7 : Transfert d'électron entre le métal et l'ion (réduction) ou atome (oxydation) dans la solution, selon la théorie de Marcus (LUO : *Lowest Unoccupied Orbital*, HOO : *Highest Occupied Orbital*). A droite : oxydation. A gauche : réduction.

Mais dans la solution, les niveaux d'énergie de l'électron vont dépendre de l'espèce oxydée. En effet, contrairement au cas d'un métal, ces niveaux d'énergie de l'électron fluctuent car l'ion est perturbé avec les fluctuations de polarisation du solvant. En première approximation, comme nous l'avons vu, on peut faire l'hypothèse que la distribution des niveaux d'énergie est une gaussienne centrée sur une valeur la plus probable (Figure AIII-8). On aura ainsi pour l'espèce oxydée :

$$W(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(-\frac{(E - E_{OX})^2}{4\pi\lambda kT}\right) \quad (\text{AIII-25})$$

et de même pour l'espèce réduite :

$$W(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(-\frac{(E - E_{RED})^2}{4\pi\lambda kT}\right) \quad (\text{AIII-26})$$

où λ représente l'énergie de réorganisation du solvant. Ainsi, on appelle *niveau de Fermi en solution* la demi-somme des énergies les plus probables des espèces oxydées et réduites. Il faut être attentif au fait que ces distributions d'énergie autour d'une valeur moyenne sont liées à des fluctuations temporelles et ne représentent pas des bandes de niveaux d'énergie comme dans un solide. Les valeurs d'énergie les plus probables sont des états électroniques de l'espèce solvatée et la différence d'énergies entre les deux niveaux est de l'ordre de 1 eV.

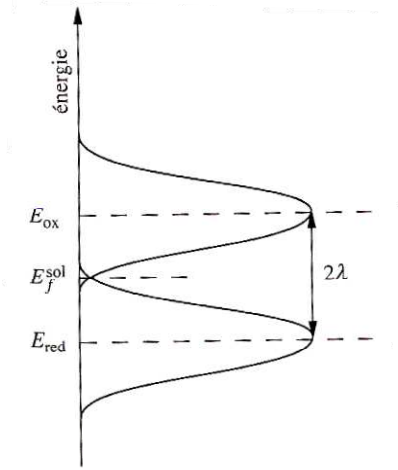


Figure AIII-8 : Niveau d'énergie quantique d'un électron dans la solution.

Par définition [Girault (2001)], le niveau de Fermi de l'électron en solution correspond au potentiel électrochimique

$$E_f^S = \tilde{\mu}_{e^-} \quad (\text{AIII-27})$$

qui est le travail pour ajouter une mole d'électrons à la solution. Dans notre modèle (cf. Chapitre I), nous considérons que le potentiel électrochimique de l'électron dans la solution est celui de l'ion accepteur, en négligeant les fluctuations du solvant.

Lien avec la théorie du complexe activé d'Eyring

Cette théorie est couramment expliquée en fonction du potentiel d'électrode E (cf. Chapitre I). Nous présentons ici le lien avec notre formalisme.

La théorie d'Eyring [Besson (1984)] écrit les constantes de vitesse \overleftarrow{k} et \overrightarrow{k} selon :

$$\overset{\leftarrow}{k} = \frac{kT}{h} \frac{C_{RED}^*}{C_{RED}} \quad (\text{AIII-28})$$

$$\vec{k} = \frac{kT}{h} \frac{C_{OX}^*}{C_{OX}} \quad (\text{AIII-29})$$

où k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et C_{RED}^* et C_{OX}^* les concentrations en complexe activé respectivement pour l'oxydation et la réduction. Les quotients C_{RED}^*/C_{RED} et C_{OX}^*/C_{OX} figurant dans ces expressions sont égaux aux constantes d'action de masse respectives des équilibres :



Si on désigne par ΔG_{OX}^* et ΔG_{RED}^* les énergies libres de Gibbs correspondantes (de gauche à droite), nous avons donc :

$$\frac{C_{RED}^*}{C_{RED}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{RED}^*}{RT}\right) \quad (\text{AIII-32})$$

$$\frac{C_{OX}^*}{C_{OX}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{OX}^*}{RT}\right) \quad (\text{AIII-33})$$

Les énergies libres d'activation dépendent du potentiel électrique. En effet, la réaction électrochimique considérée ici implique un transfert de charge électronique à travers de la barrière de potentiel existante à l'interface. Pour une réduction par exemple, ce sont les électrons qui doivent quitter l'électrode vers l'oxydant. Si la différence de potentiel $\eta^{Frumkin}$ est positive, un tel déplacement de charge sera gêné par le champ électrique. Pour une oxydation, au contraire, se facilitera le transfert.

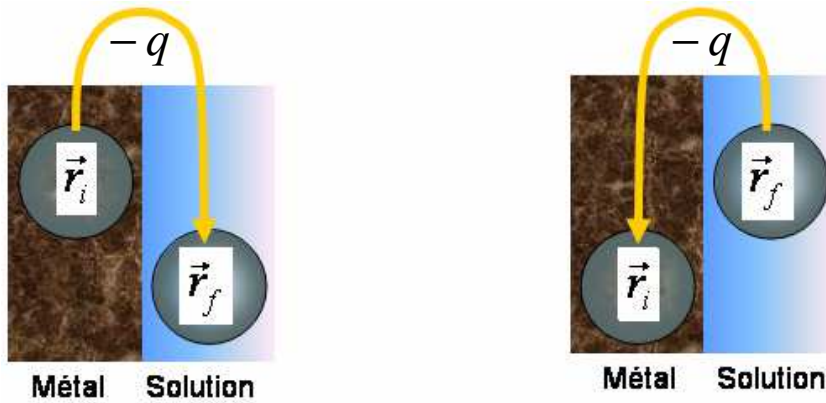


Figure AIII-9 : Transfert de l'électron à travers l'interface selon la théorie du complexe activé.

La variation d'énergie potentielle d'un électron de charge $-q$ ($q > 0$) entre deux points initial \vec{r}_i et final \vec{r}_f (Figure AIII-9) s'écrit en fonction du potentiel électrique dans ces points :

$$\Delta U = -q\phi(\vec{r}_f) + q\phi(\vec{r}_i) = q(\phi(\vec{r}_i) - \phi(\vec{r}_f)) \quad (\text{AIII-34})$$

L'hypothèse fondamentale de la théorie du complexe activé consiste à admettre qu'une fraction α de cette énergie contribue à changer l'énergie libre d'activation de l'oxydation et une fraction β celle de la réduction :

$$\Delta G_{OX}^* = (\Delta G_{OX}^*)_0 + \alpha(\Delta U)_{OX} \quad (\text{AIII-35})$$

$$\Delta G_{RED}^* = (\Delta G_{RED}^*)_0 + \beta(\Delta U)_{RED} \quad (\text{AIII-36})$$

Le transfert de la charge nF à travers ces barrières s'écrit respectivement

$$(\Delta U)_{OX} = nF(\phi - \psi) = -nF\eta^{Frumkin} \quad (\text{AIII-37})$$

$$(\Delta U)_{RED} = nF(\psi - \phi) = nF\eta^{Frumkin} \quad (\text{AIII-38})$$

selon notre définition de surtension de Frumkin $\eta^{Frumkin}$. Cette quantité peut être positive ou négative, selon le sens du transfert (du métal à la solution et de la solution au métal, respectivement).

Le transfert de la charge nF à travers la barrière $\eta^{Frumkin}$ correspond à une énergie fournie au système $\pm nF\eta^{Frumkin}$ selon le sens du transfert. Nous avons donc :

$$\Delta G_{OX}^* = (\Delta G_{OX}^*)_0 - \alpha nF\eta^{Frumkin} \quad (\text{AIII-39})$$

$$\Delta G_{RED}^* = (\Delta G_{RED}^*)_0 + \beta nF\eta^{Frumkin} \quad (\text{AIII-40})$$

Si on introduit ces expressions en (AIII-32) et (AIII-33), nous obtenons donc :

$$\vec{k} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-(\Delta G_{OX}^*)_0 + \alpha nF\eta^{Frumkin}}{RT}\right) = k_{OX} \exp\left(\frac{\alpha nF\eta^{Frumkin}}{RT}\right) \quad (\text{AIII-41})$$

$$\overset{\leftarrow}{k} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-(\Delta G_{RED}^*)_0 - \beta nF\eta^{Frumkin}}{RT}\right) = k_{RED} \exp\left(\frac{-\beta nF\eta^{Frumkin}}{RT}\right) \quad (\text{AIII-42})$$

Ces expressions sont indépendantes du sens du transfert de charge (en accord avec notre approche).

AIII-3. LES APPROCHES MONTE-CARLO ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Nous avons parlé à plusieurs reprises des méthodes de Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire, tout au long de cette thèse. Ce sont méthodes qui reposent sur des hypothèses fortes. Cependant, il peut être intéressant d'interagir avec ce type d'approches, car elles peuvent apporter des calculs de certains des coefficients de notre modèle, ou même prédire les mécanismes réactionnels le plus énergétiquement favorables à la surface du catalyseur dans l'anode et la cathode d'une PEFC. Voici ses principes :

Méthode de Monte-Carlo : elle consiste à considérer un ensemble de $N + 1$ particules dans une boîte cubique de volume $(N + 1)L^3$ [Scheffler (2004)]. La configuration initiale de cet ensemble est totalement aléatoire. L'énergie $U(q)$ de la configuration se calcule comme la somme de toutes les énergies d'interactions entre toutes les particules, soit

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij} \quad (\text{AIII-43})$$

La méthode consiste à tirer au sort une particule et à la déplacer de façon aléatoire et incrémentale, et de calculer l'énergie de chaque nouvelle configuration. A chaque déplacement, la nouvelle configuration est acceptée si son énergie $U(t+1)$ est inférieure à celle de l'étape précédente $U(t)$. Dans le cas contraire, on peut tout de même accepter la nouvelle configuration si la quantité $\exp(-U(t+1)/U(t))$ est plus petite qu'un nombre tiré au sort entre 0 et 1. Ces calculs s'arrêtent lorsque l'énergie de la configuration converge vers une valeur minimum. Les calculs sont en général répétés pour diverses positions initiales afin de vérifier que la configuration optimale atteinte par convergence représente bien une propriété du système.

La Dynamique Moléculaire : Les années 1990 ont été marquées par l'importance croissante de la dynamique moléculaire de l'étude des propriétés physiques des liquides et des solutions électrolytiques. De manière très succincte, le principe de la Dynamique Moléculaire consiste à étudier le comportement d'un système contenant N particules qui peuvent représenter des espèces différentes en faisant l'hypothèse que ce système obéit aux lois de la mécanique classique.

Ce qui différencie la dynamique moléculaire des méthodes Monte-Carlo provient du fait qu'en Dynamique Moléculaire, la configuration initiale contient non seulement une distribution spatiale des particules, mais aussi une distribution des vecteurs de vitesse de ces dernières. On laisse le système évoluer à énergie cinétique constante ($(3/2)NkT$) en calculant les déplacements des particules par pas de quelques femtosecondes. Cette approche présente l'avantage de pouvoir étudier les trajectoires des différentes particules et d'obtenir des informations quant au mode de transport des espèces. Les résultats de ces calculs dépendent énormément des potentiels d'interaction entre espèces, mais il ne fait aucun doute que l'augmentation de puissance de calculs des nouveaux ordinateurs fait de la dynamique moléculaire un outil incontournable de l'étude des solutions (Figure AIII-10).

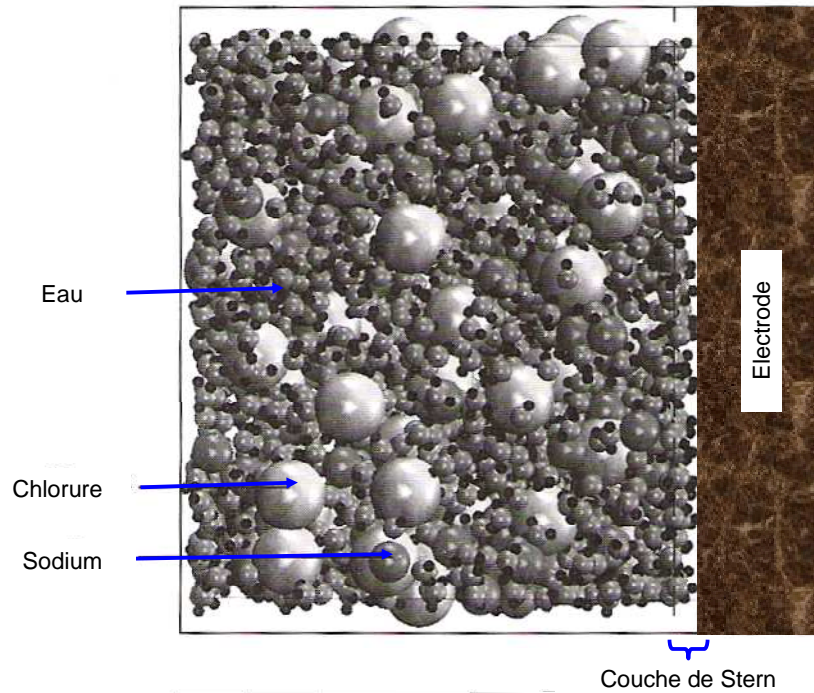


Figure AIII-10 : Illustration par un calcul de dynamique moléculaire d'une interface métal/solution 3 M de chlorure de sodium (la charge de l'électrode est $-1\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les ions sodium hydratés ne peuvent pas rentrer en contact avec l'électrode (couche de Stern) (source : [Girault (2001)]).

ANNEXE IV

NOTRE MODELISATION DE LA DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE : DISCUSSIONS SUR NOS HYPOTHESES

AIV-1. LES PERMITTIVITES ELECTRIQUES

Dans nos modèles à l'échelle NANOscopique, les permittivités électriques, sont supposées indépendantes de la fréquence d'excitation électrique. En toute rigueur, elles peuvent cependant en dépendre [Jackson (1962)] [Kornyshev et Sutmann (1999)]. Si par exemple on applique un champ sinusoïdal aux bornes d'un condensateur imaginaire représentant la couche compacte, la constante diélectrique reste égale à la valeur statique lorsque la fréquence augmente (Figure AIV-1). Cela signifie que même à des fréquences radio, les molécules d'eau peuvent se réorienter à la fréquence du champ imposé. A une fréquence d'environ $f_r = 10^8$ Hz, la constante diélectrique décroît car les molécules ont trop d'inertie pour pouvoir suivre ces basculements répétitifs. Les dipôles oscillent alors en un mouvement que l'on appelle *libration*. Aux fréquences supérieures, les molécules dipolaires sont comme figées et seuls les atomes de chaque molécule essaient de suivre le champ électrique. Dans cette gamme de fréquence infrarouge où les mouvements vibrationnels dominant, la constante diélectrique vaut environ 5.9. A des fréquences encore plus élevées dans la gamme optique des fréquences ($f_r > 10^{14}$ Hz), les noyaux des atomes « décrochent » et restent à leur tour figés. Seuls les électrons continuent d'osciller avec le champ. La constante diélectrique appelée parfois *constante diélectrique optique* est alors égale à 1.8.

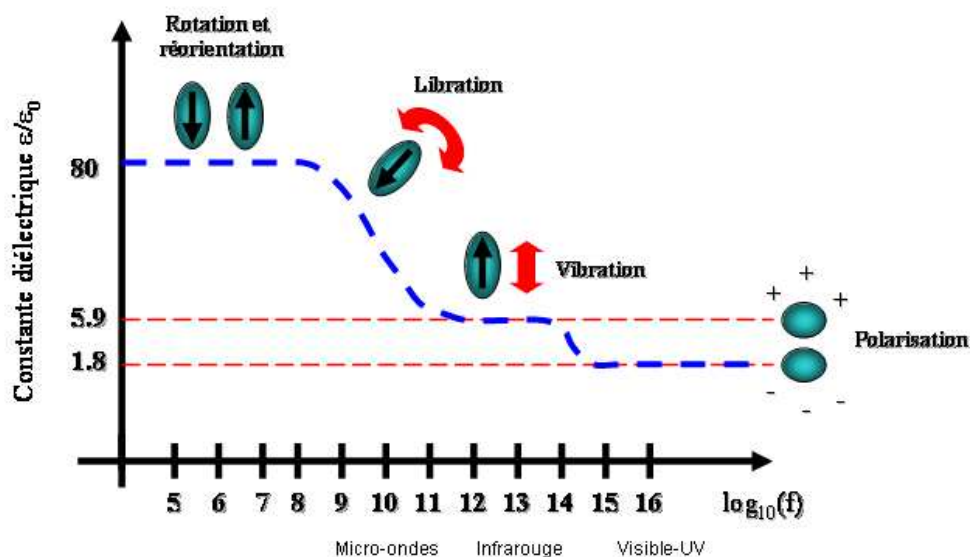


Figure AIV-1 : Variation schématisée de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué.

AIV-2. COUCHE COMPACTE : LE MODELE A DEUX ETATS

Notre emploi d'un modèle à 2 états pour décrire l'adsorption d'eau au niveau de la couche compacte est sans aucune doute une approximation, et doit être vu comme une première étape dans l'évolution vers un modèle plus complexe.

L'orientation du solvant à l'interface électrode/électrolyte a fait l'objet d'une recherche intense dès le premier modèle à 2 états d'une monocouche d'eau proposé par Mott and Watts-Tobin en 1961 [Mott et Watts-Tobin (1961)] et complété par [Bockris et al. (1963)]. De nombreuses modifications et améliorations de ce modèle ont été proposées entre les années 60 et 90, motivées par la volonté d'avoir une description quantitative de la capacité en fonction du potentiel dans les électrodes de Hg en électrolytes aqueux et non aqueux. Des modèles à 3 états [Bockris et Habib (1977)] et multi-états [Damaskin et Frumkin (1974)] [Bockris et Jeng (1990)] [Bockris et Khan (1993)] ont été introduits, et le rôle du lien H [Guidelli (1981)], de l'angle d'inclinaison du solvant [Guidelli (1986)], etc...ont été étudiés. Les interactions latérales, considérées pour la première fois par Levine, dans le contexte du modèle de Mott et Watts-Tobin, ont été étudiées par Fawcett et par Lamperski dans le cas de modèles à dipôles ponctuels (un état de l'art détaillé peut se trouver en [Bockris et Khan (1993)]).

Bien que les modèles analytiques mentionnés aient un remarquable succès dans le calcul de capacité de couche compacte, des objections sont apparues [Guidelli et Schmickler (2000)]. Premièrement, la séparation de l'interface en une couche intérieure et une couche extérieure est clairement une approximation, nécessitant une frontière artificielle pour démarquer la région de l'espace où la structure du solvant n'est plus influencée par la présence de la surface. Deuxièmement, les modèles analytiques sont liés à l'utilisation de dipôles ponctuels à l'intérieur d'un continu diélectrique pour décrire la structure du solvant. L'utilisation des modèles à dipôles ponctuels apparaît valable seulement lorsque les distances d'interaction considérées sont plus grandes que la séparation réelle de la charge à l'intérieur de la molécule du solvant. Ce cas limite ne peut pas strictement s'appliquer aux molécules d'eau à l'intérieur de la couche interne.

Au début des années 1980s, les simulations Monte Carlo (MC) et de Dynamique Moléculaire (MD) (cf. Annexe III) ont commencé à être employées avec une fréquence croissante pour caractériser la structure des liquides sur des surfaces solides. L'utilisation des modèles nommés « réalistes » de la molécule d'eau [Schmickler (1983a)] [Schmickler (1983b)] et la non séparation de la double couche en une couche intérieure et une extérieure, suggère que les méthodes MC et MD offrent des avantages significatifs par rapport aux approches analytiques initiées par Mott et Watts-Tobin. En effet, une vision fondamentale de plusieurs phénomènes électrochimiques telle que l'adsorption d'ions [Schmickler et Guidelli (1987)] et la dynamique du solvant [Schmickler (1996)] a été obtenue en utilisant ces modèles. Mais tout comme les théories analytiques précédentes, le succès des simulations MD et MC dans la description des propriétés interfaciales se fonde largement sur le modèle de H_2O choisi pour la simulation, car la distribution de potentiel calculée y dépend. La plupart de ces modèles sont caractérisés par :

- une distribution de « sites fixes » de charges ponctuelles (des modèles de charges à 3 ou 4 sites sont utilisés), pour simuler les moments dipolaires et quadripolaires d'une molécule d'eau individuelle.
- un terme de Lennard-Jones décrivant l'interaction entre les atomes d'oxygène des différentes molécules.

Dans le présent contexte il est important noter que les paramètres associés à ces modèles, ont été déterminés en utilisant des données expérimentales pour le H_2O dans le *bulk* [Gao et

White (1995)] [Saradha et Sangaranarayanan (1996)]. **Il n'y a pas de raison à priori de supposer que ces modèles sont également applicables pour des simulations de l'eau près d'une interface.**

Tous ces modèles ne prennent pas en compte le couplage avec des réactions électrochimiques (présence d'intermédiaires en comportement dynamique couplé avec le transport dans la couche diffuse). L'angle d'orientation d'un dipôle d'eau varie doucement avec le potentiel d'électrode s'il n'y a pas des réactions électrochimiques. Comment être sûr que c'est aussi le cas si on couple avec les réactions ?

Ils constituent des approches dynamiques (selon la dynamique moléculaire, à l'échelle du temps de la femtoseconde !) ou stationnaires (selon notre échelle de temps « thermodynamique » $> 10^{-6}$ sec), et ils sont construits de façon **non modulaire** : un changement d'hypothèse (par exemple l'addition d'une nouvelle orientation possible pour les dipôles, ou un nouveau modèle structural de la molécule d'eau) remet en cause toute la structure du modèle, et il doit être changé, dès ces premiers principes.

Ces modèles plus complexes (où l'eau a 25 états ou un continu d'états possibles) ne sont donc pas adaptables à notre cas où il y a des réactions électrochimiques, à moins de les re-développer dans un formalisme adapté.

Comme nous ne pouvons pas être sûrs de leur validité dans notre cas, nous préférons utiliser un modèle dipolaire beaucoup plus simple, suffisant en attendant un modèle à plusieurs états adapté au couplage avec les réactions électrochimiques.

ANNEXE V

QUELQUES CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

AV-1. THERMODYNAMIQUE IRREVERSIBLE DE PREMIER ORDRE

Notons que selon la thermodynamique irréversible [van Rysselberghe (1963)] [Chartier (1975)] [Wisniewski et Reidel (1976)] [Besson (1984)] [Keizer (1987)] [Prigogine et Kondepudi (1999)] la supposition de proportionnalité entre les flux J et les efforts X dans notre modèle, est le premier ordre du développement en Taylor :

$$J_a = J_a(X_b = 0) + \sum_{b=1}^n \frac{\partial J_a}{\partial X_b} X_b + \frac{1}{2!} \sum_{b,c=1}^n \frac{\partial^2 J_a}{\partial X_b \partial X_c} X_b X_c + \dots \quad (\text{AV-1})$$

Soit le premier ordre :

$$J_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} X_b \quad (\text{AV-2})$$

où L_{ab} sont des constantes (les indices a et b prennent en compte de couplages entre efforts de différentes natures).

AV-2. THERMODYNAMIQUE IRREVERSIBLE ELARGIE

Dans la nature aucun flux ne répond à un effort de manière instantanée [Jou (1987)] [Compte et Metzler (1997)] [Criado et al. (2000)]. Dans nos équations décrivant les flux fonction des efforts, nous supposons que ce temps de « réponse » est très court.

Pour tenir en compte de ce retard dans le modèle, il faudrait modifier l'équation du flux (par exemple celle qui décrit la diffusion) selon :

$$J_i(r, t) = -D_i \nabla C_i(r, t) \rightarrow J_i(r, t + \tau) = -D_i \nabla C_i(r, t) \quad (\text{AV-3})$$

où τ prendre en compte l'inertie du flux en réponse au gradient de concentration. En faisant un développement de Taylor au premier ordre on obtient :

$$J_i(r, t + \tau) \cong J_i(r, t) + \tau \frac{\partial J_i}{\partial t}(r, t) \cong -D_i \nabla C_i(r, t) \quad (\text{AV-4})$$

Soit donc,

$$\tau \frac{\partial J_i}{\partial t}(r, t) = -(J_i(r, t + \tau) + D_i \nabla C_i(r, t)) \quad (\text{AV-5})$$

En combinant cette équation avec le bilan de matière, on obtient finalement :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}(r, t) + \tau \frac{\partial^2 C_i}{\partial t^2}(r, t) = D_i \nabla^2 C_i(r, t) \quad (\text{AV-6})$$

ce qui est une espèce d'équation du télégraphe ou de Maxwell-Cattaneo (qui ferait apparaître un élément inductance ou inertie **I** dans le Bond Graph associé) [Franco et al. (2003-2005)].

AV-3. LA PRESENCE DE L'EAU ET SON ROLE DANS LES MODELES MICROSCOPIQUES

L'eau est présente dans une EME de PEFC pour plusieurs raisons :

- la conductivité protonique du Nafion[®] augmente avec la teneur en eau (équation (II-28)). S'il n'y a pas d'eau, la barrière de potentiel à franchir pour les protons entre sites sulfonés devient infinie [Paddison et al. (2000)] [Paddison (2001)] [Paddison et al. (2001)] [Eikerling et Kornyshev (2001)] [Hartnig et Spohr (2004a)] [Hartnig et Spohr (2004b)] [Gordeliy et al. (2005)] [Spohr (2005)] [Paddison et Elliot (2005)] (Figure AV-1) ;
- de l'eau est produite à la cathode ;
- les gaz réactifs sont couramment introduits humidifiés pour assurer la maintien d'une bonne conductivité dans le Nafion[®].

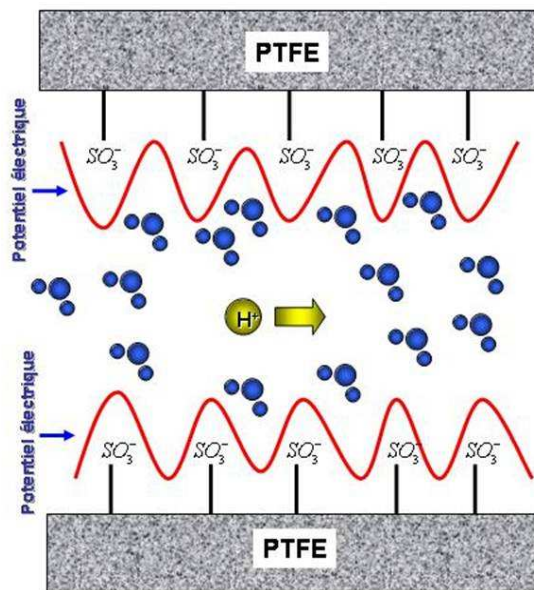


Figure AV-1 : Les « sauts » ont lieu entre sites sulfonés adjacents, le temps caractéristique de passage d'un site vers l'autre dépend de l'état d'hydratation de la membrane.

Lorsque la PEFC fonctionne, le transfert d'eau dans le cœur est produit par deux mécanismes opposés : la diffusion et l'électro-osmose. La diffusion est l'entraînement des molécules d'eau à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. L'électro-osmose est liée au mouvement des protons dans la membrane, qui se déplacent en entraînant avec eux un

nombre de molécules d'eau dépendant du contenu en eau de la membrane. En principe, la diffusion va de la cathode vers l'anode, alors que l'électro-osmose est dirigée de l'anode vers la cathode : ces deux effets s'opposent la plupart du temps. Ainsi le flux molaire total d'eau est la somme de ces deux effets :

$$\vec{J}_{H_2O} = \vec{J}_{H_2O}^{EO} + \vec{J}_{H_2O}^D \quad (AV-7)$$

Concernant ces flux, une grande diversité d'expressions issues de l'expérience est proposée dans la littérature. Selon [Meier et Eigenberger (2004)], le flux d'électro-osmose peut s'écrire²³ :

$$\vec{J}_{H_2O}^{EO}(r,t) = \frac{t_{H_2O}(r,t)}{F} i_{H^+}(r,t) = (1 + 0.028\lambda(r,t) + 0.0026\lambda(r,t)^2) \frac{i_{H^+}(r,t)}{F} \quad (AV-8)$$

Concernant le flux de diffusion (écrit en fonction de la concentration) nous avons :

$$\vec{J}_{H_2O}^D(r,t) = -D_{H_2O} \nabla C_{H_2O} \quad (AV-9)$$

avec un coefficient de diffusion donné par exemple par [Cao et Djilali] :

$$D_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-6} \lambda \exp(-2436/T) \quad (\text{en m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (AV-10)$$

Selon [Gerbaux (1996)], on peut lier la concentration d'eau avec la teneur en eau selon la relation

$$C_{H_2O} = \frac{\lambda \rho_{NAFION}}{(1 + s\lambda)E_w} \quad (AV-11)$$

où $\rho_{NAFION} = 2.24 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ est la masse volumique du Nafion[®], $1/E_w = 1/1.1$ est le nombre de moles de porteurs de charge par kg de polymère et $s = 0.0122$ le coefficient de gonflement du milieu. Cette expression nous permet d'écrire :

²³ Des premiers réflexions ont été réalisés par [Franco et al. (2003-2005)] pour comprendre théoriquement la dépendance de ce coefficient d'électro-osmose avec la teneur en eau de la membrane.

$$\vec{J}_{H_2O}^D(r,t) = -D_{H_2O} \frac{\rho_{NAFION}}{E_W} \frac{\nabla \lambda}{(1+s\lambda)^2} \quad (AV-12)$$

L'équation de bilan pour l'eau en fonction de λ pour l'anode et la membrane devient donc :

$$\nabla \cdot \vec{J}_{H_2O} = \nabla \cdot \vec{J}_{H_2O}^{EO} + \nabla \cdot \vec{J}_{H_2O}^D = -\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{\rho_{NAFION}}{E_W} \frac{1}{(1+s\lambda)^2} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (AV-13)$$

Compte tenu que dans la cathode nous produisons de l'eau, nous avons de façon analogue

$$\nabla \cdot \vec{J}_{H_2O} = \nabla \cdot \vec{J}_{H_2O}^{EO} + \nabla \cdot \vec{J}_{H_2O}^D + S_{H_2O}(r,t) = -\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{\rho_{NAFION}}{E_W} \frac{1}{(1+s\lambda)^2} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (AV-14)$$

où nous avons introduit le terme source d'eau distribuée $S_{H_2O}(r,t)$.

Dans notre travail de thèse, nous nous plaçons dans des conditions expérimentales dans lesquelles l'hypothèse de concentration d'eau uniforme est raisonnable : les gaz réactifs sont saturés en eau (cf. Chapitre V), l'eau produite dans la couche compacte cathodique est évacuée.

Commentaire I : Deux autres efforts thermodynamiques pourraient s'ajouter à la diffusion et l'électro-osmose dans le transport d'eau :

- une force de type hydraulique, dans le cas où pressions dans l'anode et dans la cathode sont différentes.
- une force électrique : les molécules d'eau se comportent électriquement comme des dipôles. Le milieu polymère en étant composé par des sites chargés électriquement, on pourrait espérer une interaction électrique entre le flux de dipôles et ces charges²⁴.

Commentaire II : Les « lois » d'équilibre pour l'eau à l'interface Nafion[®]/pore restent mal connues, et encore plus dans le cas dynamique (déséquilibres liés par exemple un assèchement extrême du Nafion[®] ou à la présence dans les pores de gaz non saturés). En toute rigueur, le phénomène d'adsorption, correspondant à l'équilibre phase adsorbée dans le

²⁴ Des premiers réflexions ont été réalisés par [Franco et al. (2003-2005)] pour estimer l'ordre de grandeur de cette force.

Nafion[®]/vapeur, diffère du phénomène de condensation (basé sur l'équilibre liquide /vapeur) du fait que le Nafion[®] (phase adsorbant) impose un champ de potentiel à la phase adsorbée [Gordeliy et al. (2005)] [Spohr (2005)]. En effet, l'adsorption est la conséquence de différentes interactions entre la molécule d'adsorbat et les molécules d'adsorbant : les interactions de van der Waals et les interactions électrostatiques. Les premières sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre les molécules et elles peuvent agir sur des distances inter-moléculaires relativement grandes : les potentiels d'interaction correspondants vont comme $1/r^6$, où r est la distance séparant les centres de masse des molécules. A courte distance, lorsque la molécule d'adsorbat s'approche à la surface du Nafion[®], les nuages électroniques interagissent : cela provoque une force de répulsion et le potentiel va comme $1/r^{12}$. La somme de ces potentiels conduit à une expression connue sous le nom de potentiel de Lennard-Jones, Il faudrait ajouter à ce potentiel le fait que le Nafion[®] peut avoir, par sa nature, une densité de charge ionique sur sa surface. Des simulations type Dynamique Moléculaire pourraient aider à la compréhension théorique de l'adsorption de l'eau dans ce polymère, en équilibre ou en régime dynamique.

AV-4. LA LONGUEUR DE DEBYE DANS LE CAS DES ELECTROLYTES LIQUIDES

Comme le lecteur aurait pu s'en apercevoir, notre résultat de concentration protonique constante = électroneutralité (cf. Chapitre IV), est différent à celui qui est obtenu pour le cas des électrolytes liquides (où les contre-ions peuvent aussi se déplacer) ; dans ce cas-là « électroneutralité » ne veut pas forcément dire concentrations constantes selon la coordonnée x .

Nous écrivons maintenant que toutes les régions d'une solution liquide sont en équilibre avec un réservoir qui fixe les potentiels électrochimiques de tous les ions (ce réservoir peut être n'importe quelle région où le potentiel électrique a sa valeur de référence, qu'on prend égale à zéro) :

$$\mu_j(\vec{r}) = \mu_j(\infty) \quad (\text{AV-15})$$

Rappelons que le potentiel électrochimique d'un ion j dans le volume localisé en \vec{r} s'écrit

$$\tilde{\mu}_j = z_j e \phi(\vec{r}) + kT \ln C_j(\vec{r}) \quad (\text{AV-16})$$

Nous écrivons maintenant que toutes les régions de la solution sont en équilibre, selon l'équation (AV-15). Cette condition donne une *loi de Boltzmann* pour les concentrations des ions aux différents points de la solution :

$$C_j(\vec{r}) = C_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \phi(\vec{r})}{kT}\right) \quad (\text{AV-17})$$

Cette équation nous dit que les charges se répartissent suivant les valeurs du potentiel. On peut appliquer une hypothèse de champ moyen en disant que le potentiel est lui-même créé par ces charges, suivant l'équation de Poisson. On aboutit ainsi à l'*équation de Poisson-Boltzmann* [Zhang et al. (2004)] [Lemay et al. (2004)] :

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon} \sum_j z_j C_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \phi(\vec{r})}{kT}\right) \quad (\text{AV-18})$$

Cette équation détermine l'**équilibre** de la distribution des charges, selon les hypothèses d'une théorie de champ moyen (le potentiel en \vec{r} ne tient pas compte de la perturbation de la distribution des ions, induite par la présence ou l'absence d'un ion en \vec{r}).

L'équation de Poisson-Boltzmann prend une forme particulièrement compacte dans le cas d'une solution ne contenant que deux espèces d'ions monovalents, de concentrations C_+ et C_- . Dans le réservoir situé à distance infinie, le potentiel électrique est nul et les concentrations des deux types d'ions sont égales :

$$C_+(\infty) = C_-(\infty) = \frac{C_+ + C_-}{2} \quad (\text{AV-19})$$

L'équation de Poisson-Boltzmann devient alors :

$$\nabla^2 \left(\frac{e \phi(\vec{r})}{kT} \right) = \frac{e^2 (C_+ + C_-)}{\epsilon kT} \sinh\left(\frac{e \phi(\vec{r})}{kT} \right) \quad (\text{AV-20})$$

Cette équation décrit les variations d'un potentiel électrique mesuré en unités kT/e , que l'on note $\phi^*(\vec{r})$. Ce *potentiel réduit* est une quantité sans dimension. Le coefficient du sinus hyperbolique a les dimensions de l'inverse d'une longueur au carré qu'on note κ^2 :

$$\nabla^2 \phi^*(\vec{r}) = \kappa^2 \sinh \phi^*(\vec{r}) \quad (\text{AV-21})$$

La longueur κ^{-1} est la seule longueur du problème, par conséquent les variations du potentiel électrique ont une portée de son ordre. Elle est connue avec le nom de *longueur de Debye*, et elle vient donnée par :

$$L_D = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon k T}{C_+ + C_-}} \quad (\text{AV-22})$$

Selon cette expression, la portée des variations du potentiel électrique est d'autant plus courte que les concentrations ioniques sont élevées. D'une part, le potentiel est créé par les charges, suivant la loi de Poisson, et par conséquent la distribution des charges doit être compatible avec ces variations de potentiel. D'autre part, suivant la loi de Boltzmann, les charges se placent préférentiellement dans les régions où le potentiel est fort : ainsi une région de potentiel fort attire des charges qui écrantent ce potentiel. L'équation de Poisson-Boltzmann nous dit que cette compensation se fait sur des distances de l'ordre de L_D . La charge de chaque ion est ainsi écrantée, aux distances supérieures à L_D , par des ions de charge opposée qui se sont rassemblés autour de lui. Mais celui-ci n'implique pas concentrations constantes entre ions et contre-ions. Sinon, égales (en accord avec l'équation de départ...).

ANNEXE VI

SUR L'ELECTRODYNAMIQUE DANS NOTRE MODELE

Nous expliquons dans cette Annexe, quelques bases de la théorie électrodynamique. Cette théorie nous donne quelques éléments sur lesquels repose notre modèle.

AVI-1 COUCHES DE CHARGES ET COUCHES DIPOLAIRES

Dans la théorie électrodynamique classique [Jackson (1962)] [Panofsky et Phillips (1962)] un dipôle électrique est une entité ponctuelle qui a la propriété d'avoir une charge totale nulle, tout en générant une discontinuité du potentiel électrique dans l'espace. Mais la question posée est : pourquoi un dipôle ou couche dipolaire génère-t-elle une discontinuité de potentiel ?

AVI-1-a) Potentiel et champ électrique d'un dipôle

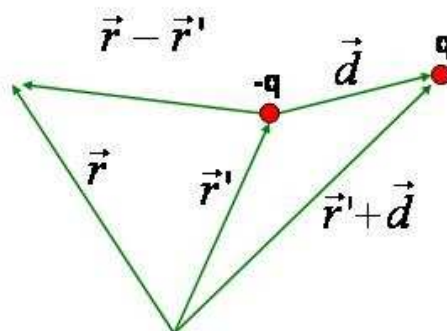


Figure AVI-1: Géométrie pour le calcul du champ électrique dipolaire.

Deux charges égales et de signe contraire séparées par une petite distance forment un dipôle électrique. Supposons qu'une charge $(-q)$ est en \vec{r}' et l'autre (q) est en $\vec{r}'+\vec{d}$, comme nous le montrons sur la Figure AVI-1. Le champ électrique en \vec{r} est

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}' - \vec{d}}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{d}|^3} - \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) \quad (\text{AVI-1})$$

Voyons ce qui se passe si la distance entre les charges devient très petite. Pour cela développons en série de Taylor le premier dénominateur de l'équation (AVI-1) on obtient

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(1 + \frac{3(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} (\vec{r} - \vec{r}') - \frac{\vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \dots \right) \quad (\text{AVI-2})$$

où on a défini le « moment dipolaire » comme $\vec{\mu} = q\vec{d}$.

Nous pouvons raisonner de la même manière pour le potentiel électrique. En effet, en accord avec le dessin de la Figure AVI-1, nous avons

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{d}|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (\text{AVI-3})$$

et par développement en série de Taylor (analogue au cas champ électrique) on obtient,

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left(\frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{d}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) \quad (\text{AVI-4})$$

Les équations (AVI-2) et (AVI-4) représentent le champ électrique et le potentiel électrique dû à un dipôle.

Un autre concept qui sera d'utilité dans notre théorie d'interface électrolyte/électrode, est celui d'énergie potentiel d'un dipôle situé dans un champ électrique externe. L'énergie potentielle du système de charges de la Figure AVI-1, sous un potentiel externe φ_{ext} , est :

$$U = -q\varphi_{ext}(\vec{r}) + q\varphi_{ext}(\vec{r} + \vec{d}) \quad (\text{AVI-5})$$

Si \vec{d} est petit par rapport à \vec{r} , $\varphi_{ext}(\vec{r} + \vec{d})$ peut se développer en série de puissances de \vec{d} . Si on conserve seulement les deux premiers termes on obtient :

$$\varphi_{ext}(\vec{r} + \vec{d}) = \varphi_{ext}(\vec{r}) + \vec{d} \cdot \nabla \varphi_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{AVI-6})$$

En utilisant cette expression en (AVI-5), l'énergie potentielle cherchée est donnée par:

$$\boxed{U(\vec{r}) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r})} \quad (\text{AVI-7})$$

AVI-1-b) Couche dipolaire : différence avec une couche de charges

Nous montrons dans la suite la différence essentielle entre une couche dipolaire et une couche de charges : une couche de charge assure la continuité du potentiel électrique dans l'espace; une couche de dipôles assure sa discontinuité.

Voyons tout d'abord le cas d'une **couche de charge**, comme celle présentée sur la Figure AVI-2.

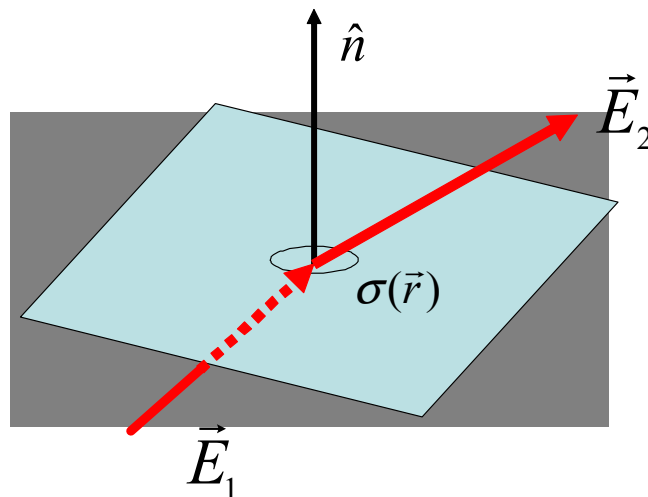


Figure AVI-2 : Couche de charge.

L'application du théorème de Gauss sur une boîte différentielle autour de σ (petit cercle dans le dessin) nous donne

$$(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \cdot \hat{n} = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (\text{AVI-8})$$

Cette équation dit qu'il y a une discontinuité dans le champ électrique si on traverse une surface de densité de charge σ . Le potentiel est bien continu (en effet, on peut démontrer que la composante tangentielle du champ électrique est continue).

Considérons maintenant une **couche dipolaire**, comme celle montrée sur la Figure AVI-3. Nous avons deux surfaces chargées de signe opposée, très proches l'une de l'autre (d infinitésimalement petit).

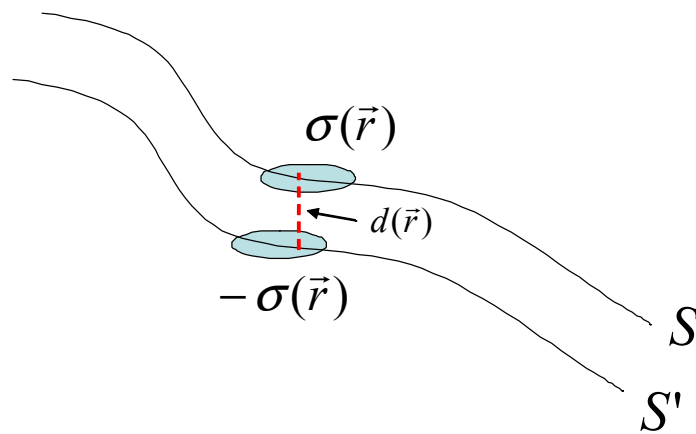


Figure AVI-3 : Principe de construction géométrique d'une couche dipolaire.

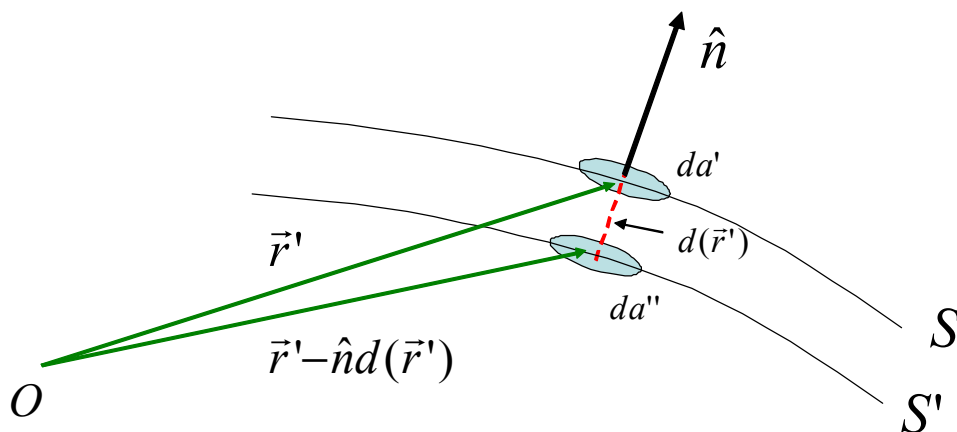


Figure AVI-4 : Principe de construction géométrique d'une couche dipolaire.

Nous pouvons définir une densité dipolaire comme

$$\lim_{d(\vec{r}) \rightarrow 0} \sigma(\vec{r})d(\vec{r}) = D(\vec{r}) \quad (\text{AVI-9})$$

La AVI-4 nous permet d'écrire le potentiel électrique généré par la couche dipolaire :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\int_s \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} da' + \int_{s'} \frac{\sigma(\vec{r}' - \hat{n}d)}{|\vec{r} - \vec{r}' + \hat{n}d|} da'' \right) \quad (\text{AVI-10})$$

En utilisant $\sigma(\vec{r}' - \hat{n}d) = -\sigma(\vec{r}')$, l'équation (AVI-10) devient

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\int_s \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} da' - \int_{s'} \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' + \hat{n}d|} da'' \right) \quad (\text{AVI-11})$$

En faisant un développement en série de Taylor, compte tenue de la faible distance entre les surfaces²⁵,

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\int_s \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} da' - \int_{s'} \left(\frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \sigma(\vec{r}')d\hat{n} \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \right) da'' \right) \quad (\text{AVI-12})$$

ce qui devient (en prenant en compte (AVI-9))

$$\Phi(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\int_s D(\vec{r}') \hat{n} \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) da' \right) \quad (\text{AVI-13})$$

Mais remarquons que

$$\hat{n} \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) da' = \frac{\cos \theta da'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} = d\Omega \quad (\text{AVI-14})$$

où $d\Omega$ est l'élément d'angle solide sous-tendu au point d'observation par l'élément d'area da' (Figure IV-5). $d\Omega$ un signe positif si θ est aigu, c'est-à-dire quand le point d'observation voit la face intérieure de la couche dipolaire.

²⁵ En effet, on peut démontrer que $\frac{1}{|\vec{r} + \vec{a}|} \equiv \frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 + 2\vec{a} \cdot \vec{r}}} = \frac{1}{r} \left(1 - \frac{\vec{a} \cdot \vec{r}}{r^2} + \dots \right) = \frac{1}{r} + \vec{a} \cdot \nabla \left(\frac{1}{r} \right) + \dots$

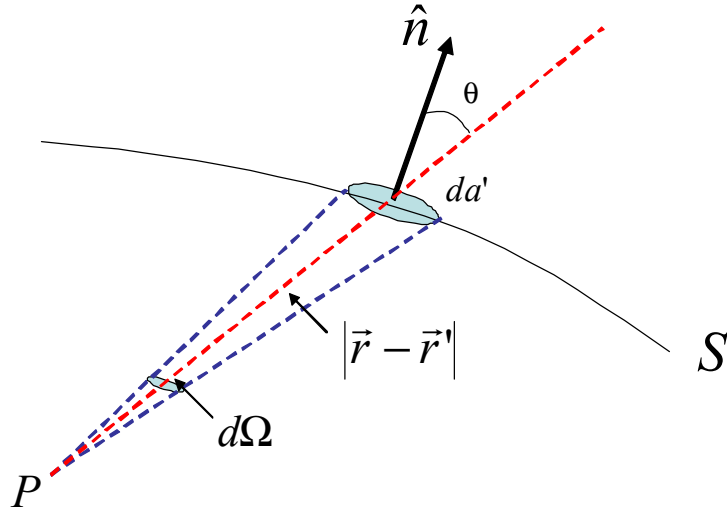


Figure IV-5 : Angle solide sous-tendu par un différentiel de couche dipolaire.

Nous avons donc,

$$\Phi(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \int_S D(\vec{r}') d\Omega \quad (\text{AVI-15})$$

Si on suppose D indépendante de \vec{r}' , le potentiel est juste le produit du moment et de l'angle solide. Si nous emmenons le point d'observation infinitésimalement proche de la surface intérieure de la couche, l'équation (AVI-15) donne :

$$\Phi_{Int} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} 2\pi D = -\frac{D}{2\epsilon} \text{ et } \Phi_{Ext} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} (-2\pi D) = +\frac{D}{2\epsilon} \quad (\text{AVI-16})$$

soit,

$$\boxed{\Phi_{Ext} - \Phi_{Int} = \frac{D}{2\epsilon} - \left(-\frac{D}{2\epsilon}\right) = \frac{D}{\epsilon}} \quad (\text{AVI-17})$$

ce que nous voulions démontrer : le potentiel électrique est discontinu à travers d'une surface dipolaire (on peut démontrer facilement la continuité du champ électrique, en faisant appel, encore une fois, au théorème de Gauss : dans ce cas-ci la charge totale enfermée par la boîte différentielle est zéro).

AVI-2. LES EQUATIONS DE MAXWELL : LES CEMENTS DE L'ELECTRODYNAMIQUE CLASSIQUE

Les lois de base de l'électricité et du magnétisme sont connues sous le nom de « équations de Maxwell » :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{loi de Gauss}) \\ \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{loi d' Ampère}) \\ \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{loi de Faraday}) \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{non existence de monopôles magnétiques}) \end{array} \right.$$

où ρ , \vec{E} est le champ électrique, $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ est le vecteur déplacement électrique (ϵ est la permittivité électrique du milieu, supposé isotrope pour assurer la validité de la relation de proportionnalité), \vec{J} le courant de conduction, \vec{B} le champ magnétique et $\vec{H} = \vec{B}/\nu$ le vecteur intensité magnétique (ν est la perméabilité magnétique du milieu, supposé isotrope pour assurer la relation de proportionnalité).

Le couplage entre champ électrique et magnétique vient de la dépendance temporelle des champs (lois d'Ampère et de Faraday) ; ces champs sont unifiés par la théorie de l'électrodynamique classique non relativiste. Cette unification des champs électrique et magnétique est motivée par deux hypothèses : la charge électrique est une quantité conservée et le courant électrique est le transport de charge électrique. Ces hypothèses se traduisent par une équation de conservation de la charge et conduisent à la définition du courant de déplacement de Maxwell [Jackson (1962)] :

$$\text{Courant de déplacement} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

AVI-2-a) Sur la signification physique du courant de déplacement

La loi d'Ampère avait été déduite (avant « l'invention » du courant de déplacement par Maxwell en 1865) en état stationnaire: $\nabla \cdot \vec{J} = 0$. La valeur nulle de cette divergence est contenue dans l'équation d'Ampère, car $\nabla \cdot (\nabla \times \vec{H}) = \nabla \cdot \vec{J} = 0$.

En état transitoire, l'équation devient (équation de continuité) :

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (\text{AVI-18})$$

Maxwell montre que

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) = 0 \quad (\text{AVI-19})$$

en utilisant la loi de Gauss. Il obtient la loi d'Ampère dynamique :

$$\boxed{\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}} \quad (\text{AVI-20})$$

Cette équation a pu être vérifiée expérimentalement. L'addition du courant de déplacement à la loi d'Ampère stationnaire est d'une importance fondamentale pour le calcul des champs qui varient rapidement dans le temps : par exemple sans lui la radiation électromagnétique n'existerait pas.

Dans la suite nous montrons quelques conséquences de son existence.

AVI-2-b) La loi de conservation de charge à partir des équations de Maxwell

Le deuxième membre dans les équations (III-68) et (III-84) (cf. Chapitre III), peut être aussi interprété comme le courant de déplacement de Maxwell : dans l'électrolyte, d'après la loi d'Ampère, on peut exprimer le champ magnétique par :

$$\nabla_x \times \vec{H}(r, x, t) = \vec{J}_{Cond}(r, x, t) + \vec{J}_{Dep}(r, x, t) = \vec{J}_{Cond}(r, x, t) + \frac{\partial \vec{D}(r, x, t)}{\partial t} \quad (\text{AVI-21})$$

où \vec{D} est le vecteur déplacement électrique et \vec{J}_{Cond} est le courant de conduction égal à

$$J_{Cond}(r, x, t) = FJ_{H^+}(r, x, t) \quad (AVI-22)$$

Si on applique l'opérateur divergence aux deux membres de l'équation (AVI-21), nous obtenons :

$$\nabla_x \cdot (\nabla_x \times \vec{H}(r, x, t)) = \nabla_x \cdot \left(\vec{J}_{Cond}(r, x, t) + \frac{\partial \vec{D}(r, x, t)}{\partial t} \right) \Rightarrow 0 = \nabla_x \cdot \left(\vec{J}_{Cond}(r, x, t) + \frac{\partial \vec{D}(r, x, t)}{\partial t} \right) \quad (AVI-23)$$

En définissant :

$$\vec{J}_{Cond}(r, x, t) + \partial \vec{D}(r, x, t) / \partial t = \vec{J} \quad (AVI-24)$$

nous avons pour le cas monodimensionnel²⁶ :

$$J(r, t) = J_{Cond}(r, x, t) + J_{Dep}(r, x, t) = J_{Cond}(r, L, t) + J_{Dep}(r, L, t) = J_{Far}(L, t) + J_{Dep}(L, t) \quad (AVI-25)$$

Cette relation montre le fait important que dans le cas 1D la somme des courants de conduction et de déplacement est indépendante de la coordonnée spatiale x .

Si nous supposons l'isotropie et l'homogénéité du milieu électrolyte, on peut écrire $\vec{D} = \epsilon_{CD} \vec{E}$.

Donc nous avons à $x = L$:

$$J(r, t) = J_{Far}(r, x, t) + \frac{\partial \vec{D}(r, x, t)}{\partial t} = J_{Far}(r, x, t) + \frac{\partial(\epsilon_{CD} \vec{E}(r, x, t))}{\partial t} \quad (AVI-26)$$

En prenant en compte le théorème de Gauss (équation (III-34)), nous obtenons finalement (cas anodique) :

$$J(r, t) = J_{Far}(r, t) - \frac{\partial \sigma(r, t)}{\partial t} \quad (AVI-27)$$

AVI-2-c) Continuité du courant entre les échelles NANO et MICROscopique

Nous pouvons démontrer que la densité de courant totale à travers le modèle NANOscopique est conservée (la charge est conservée).

L'équation (AVI-26) peut aussi s'écrire à $x = 0$ selon :

²⁶ Il ne serait pas forcément le cas pour plus d'une dimension.

$$J(r,t) = J_{Cond}(r,x=0,t) + J_{Dep}(r,x=0,t) = FJ_{H^+}(r,x=0,t) + \epsilon_{CD} \frac{\partial E(r,x=0,t)}{\partial t} \quad (AVI-28)$$

La dérivée temporelle du champ électrique peut être exprimée en fonction de la densité surfacique protonique en appliquant le théorème de Gauss (équation (III-34)) cette fois-ci à l'interface NANO/MICRO à $x = 0$:

$$\epsilon_{DL} \frac{\partial E(r,x=0,t)}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{H^+}(r,x=0,t)}{\partial t} \quad (AVI-29)$$

En combinant (AVI-28) et (AVI-29) et en multipliant par la surface spécifique γ nous avons :

$$\gamma J(r,t) = \gamma F J_{H^+}(r,x=0,t) + \gamma \frac{\partial \sigma_{H^+}(r,x=0,t)}{\partial t} = \gamma F J_{H^+}(r,x=0,t) + \frac{\partial \rho_{H^+}(r,x=0,t)}{\partial t} \quad (AVI-30)$$

Le dernier terme s'écrit en fonction de la concentration protonique :

$$\frac{\partial \rho_{H^+}(r,x=0,t)}{\partial t} = F \frac{\partial C_{H^+}(r,x=0,t)}{\partial t} \quad (AVI-31)$$

Mais

$$C_{H^+}(r,x=0,t) = C_{FIX} \quad (AVI-32)$$

car le système est électroneutre dans la MICRO-échelle. Donc (AVI-32) est égal à zéro, et l'expression (AVI-30) se réduit à :

$$\gamma J(r,t) = S_{H^+}(r,t) = \gamma F J_{H^+}(x=0,r,t) \quad (AVI-33)$$

ce qui montre la continuité entre la densité de courant entrante à travers la couche compacte ($x = L$), et sortante à travers de l'interface NANO/MICRO ($x = 0$).

AVI-2-d) Inclusion d'une accumulation dans la dynamique électronique

Dans un cas plus général, où l'hypothèse d'accumulation électronique négligeable (ou densité volumique de charge électronique constante dans le Pt/C) ne serait plus valable (cf. Chapitre II), le transport électronique ne serait plus gouverné par les équations (II-18-20). La *jauge de Lorentz* [Panofsky et Phillips (1962)] nous emmènerait plutôt à déduire une pair d'équations décrivant ce transport.

En effet, selon la loi de Faraday, $\nabla \times \vec{E}$ est différent de zéro dans un champ magnétique variable, et donc il n'est plus possible de dériver le champ électrique d'un potentiel scalaire. $\nabla \cdot \vec{B}$ est zéro dans toutes les conditions, et d'ici le champ magnétique reste dérivable d'un vecteur potentiel :

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (\text{AVI-34})$$

Si cette équation est supposée valable, le champ électrique peut être écrit comme la somme d'un gradient d'un potentiel scalaire et un terme supplémentaire (contribution non-conservatrice de la variation du potentiel vecteur) :

$$\vec{E} = -\nabla \psi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (\text{AVI-35})$$

qui fait \vec{E} obéir la loi de Faraday. Comme $\nabla \cdot \vec{A}$ ne reste pas définie, ou au moins reste indéfinie dedans la somme d'une fonction arbitraire de la position, définissons-la à travers la condition de Lorentz :

$$\nabla \cdot \vec{A} + v\epsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} + v\epsilon \psi = 0 \quad (\text{AVI-36})$$

que dans l'espace libre ou dans un milieu avec conductivité faible (cas du Nafion[®] conducteur des protons par exemple) devient :

$$\nabla \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (\text{AVI-37})$$

La jauge de Lorentz présente l'avantage d'introduire une symétrie complète entre les potentiels scalaire et vecteur, elle fait obéir les mêmes équations d'onde que les champs. Elle assure aussi une relation relativiste covariante entre les potentiels scalaire et vecteur.

En introduisant l'expression (AVI-34) dans la loi d'Ampère et en utilisant $\nabla \times \nabla \times = \nabla \nabla \cdot - \nabla^2$, nous avons (en réarrangeant) tenant compte de (III-35) :

$$\nabla^2 \vec{A} - \epsilon_M \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \nabla \cdot \left(\frac{1}{v_M} \nabla \cdot \vec{A} + \epsilon_M \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = -\vec{J}_{Cond} \quad (\text{AVI-38})$$

En substituant (AVI-35) dans la loi de Gauss nous avons :

$$\frac{\rho_{e^-}}{\epsilon_M} = -\frac{\partial(\nabla \cdot \vec{A})}{\partial t} - \nabla^2 \psi \quad (\text{AVI-39})$$

Dans le cas où le milieu a une conductivité électronique grande, le troisième terme en (AVI-38) n'est plus négligeable. Selon la relation d'Einstein [Prigogine et Kondepudi (1999)], la conductivité g est liée à la concentration électronique C_{e^-} et la densité volumique de charge ρ_{e^-} par :

$$g = \frac{D_{e^-} F}{RT} C_{e^-} = \frac{D_{e^-}}{RT} \rho_{e^-} \quad (\text{AVI-40})$$

La jauge de Lorentz (AVI-36) est donc :

$$\nabla \cdot \vec{A} + v_M \epsilon_M \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{v D_{e^-}}{RT} \rho_{e^-} \psi = 0 \quad (\text{AVI-41})$$

En remplaçant cette équation en (AVI-38), nous obtenons la première des équations gouvernant le transport électronique :

$$\frac{\partial \rho_{e^-}}{\partial t} = \frac{D_{e^-}}{RT} \nabla \rho_{e^-} \nabla \psi + \frac{D_{e^-}}{RT} \rho_{e^-} \nabla^2 \psi - \gamma J_{Far} \quad (\text{AVI-42})$$

En remplaçant (AVI-41) en (AVI-39), nous obtenons la deuxième des équations :

$$\nabla^2 \psi - v_M \epsilon_M \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{v_M D_{e^-}}{RT} \frac{\partial \rho_{e^-}}{\partial t} \psi - \frac{v_M D_{e^-}}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial t} \rho_{e^-} = -\frac{\rho_{e^-}}{\epsilon_M} \quad (\text{AVI-43})$$

ANNEXE VII

LE SQUELETTE DE L'ALGORITHME MEMEPHYS

Comme nous l'avons dit dans le Chapitre IV, MEMEPHYS est construit sur la base de 2 logiciels commerciaux : Matlab®/Simulink® et Femlab®. Nous présentons aussi quelques éléments sur le logiciel 20-Sim® que nous avons employé pour la détermination de la causalité entre les différentes composantes de notre modèle. Le but de cet Annexe est de donner quelques notions élémentaires du fonctionnement de ces logiciels. Pour le lecteur désireux de plus détails, nous l'invitons à consulter nos références [20-Sim®] [Matlab®/Simulink®] [Comsol Multiphysics®].

AVII-1. LE « VISAGE » DE MEMEPHYS

Sur les Figures AVII-1-3, nous montrons quelques aspects de l'interface de MEMEPHYS (développée sous Simulink®).

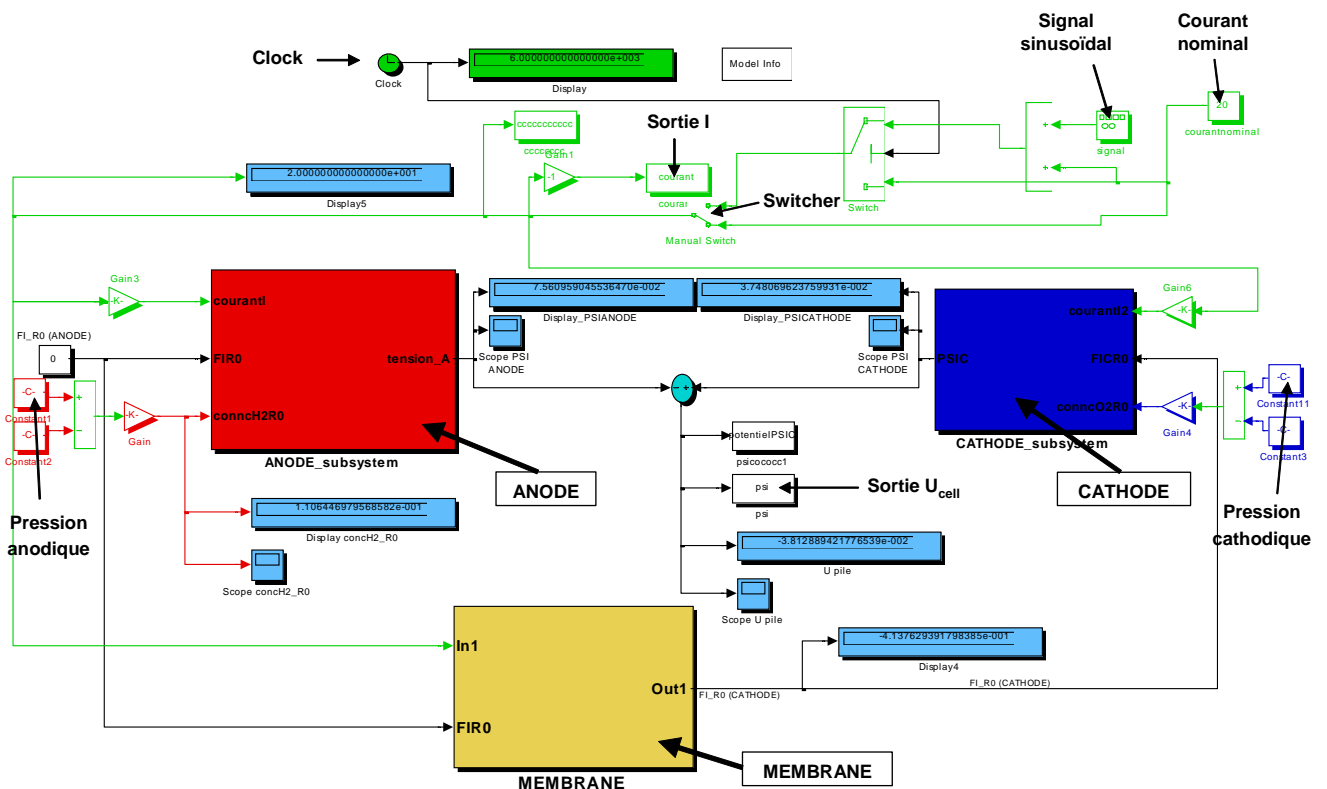


Figure AVII-1 : Aspect de MEMEPHYS sur Simulink®.

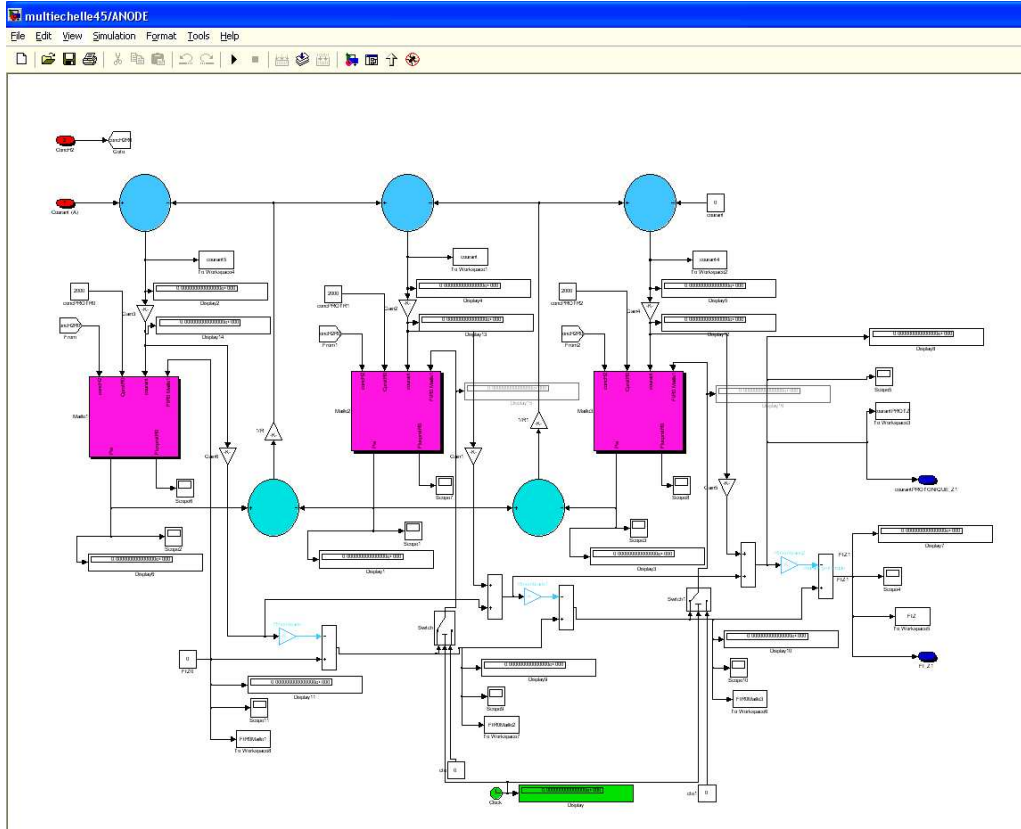


Figure AVII-2 : Aspect de MEMEPHYS sur Simulink®. Intérieur d'un bloc « électrode » avec 3 mailles (chaque bloc rose résout numériquement un modèle NANOscopique).

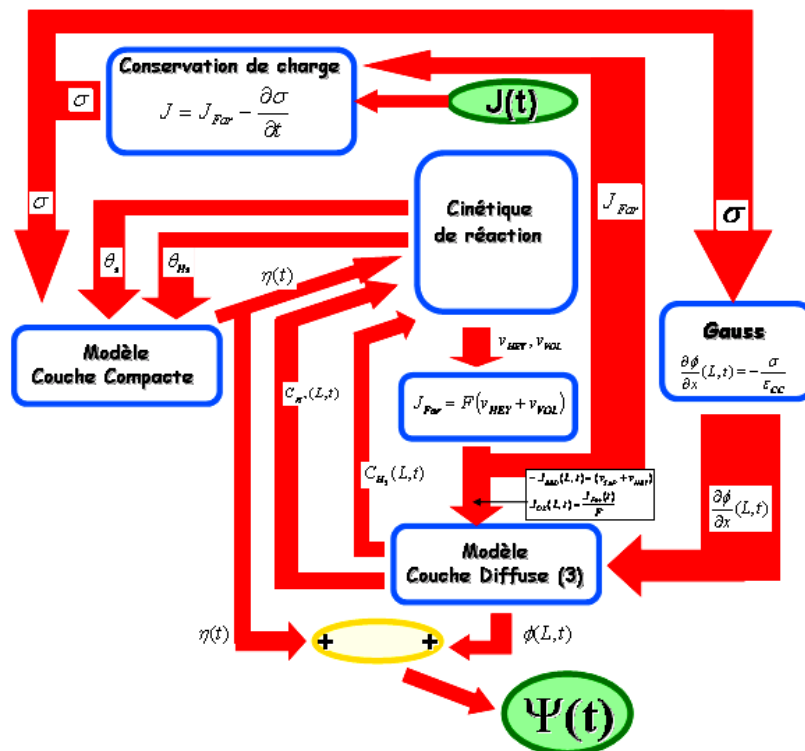


Figure AVII-3 : Flux d'information entre les différentes sous-parties du modèle NANOscopique anodique.

AVII-2. LE LOGICIEL COMMERCIAL FEMLAB[®]

Femlab[®] qui signifie *Finite Element Modeling LABORatory* (devenu récemment COMSOL Multiphysics[®]) est un logiciel dédié à la modélisation et la simulation de tout phénomène physique descriptible à base d'équations aux dérivées partielles (EDP). Il propose des solveurs performants qui peuvent résoudre des problèmes de très grande taille en apportant des résultats rapides et précis, tandis que sa structure intuitive procure flexibilité et convivialité [Verdier (2004)].

Grâce à ces modèles prédéfinis ou à ses modes d'applications optimisées, ce logiciel permet de modéliser la plupart des phénomènes physiques. Pour les applications plus pointues, on a en outre la possibilité de travailler directement sur les équations et de les modifier selon vos besoins spécifiques.

Femlab[®] permet de résoudre numériquement des systèmes non-linéaires couplés d'équations aux dérivées partielles. Femlab[®] utilise une approximation par la méthode des éléments finis, avec un maillage automatique de la géométrie en triangles ou en tétraèdres. Les possibilités du préprocesseur géométrique de Femlab[®] permettent de définir facilement des formes aussi complexes que dans les logiciels de C.A.O. classiques (CATIA, Proengineer...).

Une fonctionnalité originale de Femlab[®], appelée "multiphysics" permet de modéliser et de résoudre des problèmes combinant plusieurs modèles.

Femlab[®] est une application dotée d'une interface graphique (Figure AVII-4). Cependant, le modèle créé peut être sauvegardé sous forme de script et exporté ainsi sur Simulink[®] (comme nous l'avons fait). Le langage de programmation de Femlab[®] étant celui de Matlab[®], cela permet d'étendre encore les possibilités du logiciel.

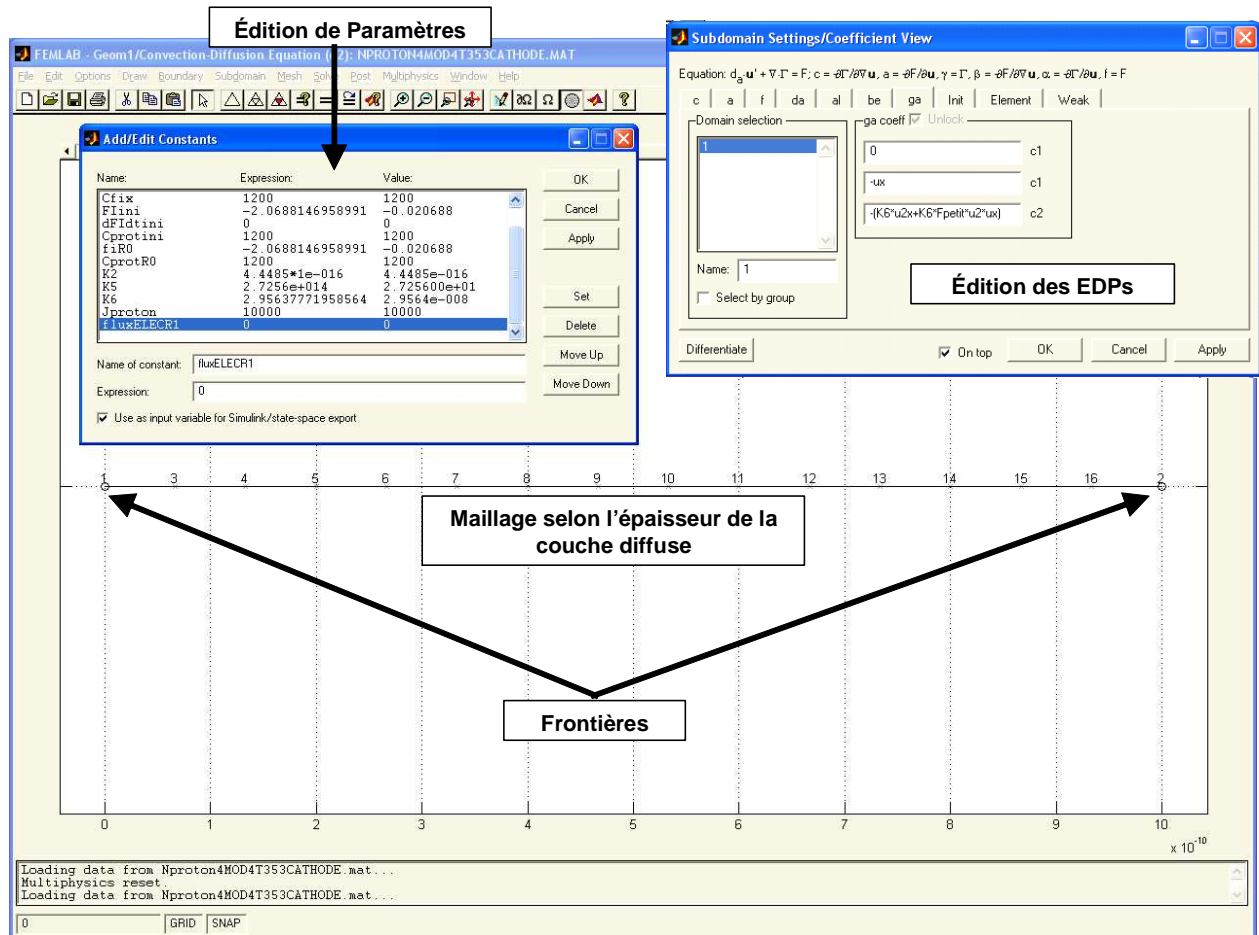


Figure AVII-4 : Maillage tracé sous Femlab® 2.3b pour la résolution des équations de Poisson et Nernst-Planck du transport protonique.

AVII-3. LE LOGICIEL COMMERCIAL 20-SIM®

Tout comme Simulink® et Femlab®, 20-Sim® est un utilitaire de simulation et de modélisation graphique. avec 20-Sim® on peut simuler le comportement de systèmes dynamiques, comme les systèmes électriques, mécaniques et hydrauliques ou n'importe quelle combinaison de ces premiers. 20-sim® est basé sur l'utilisation de composants élémentaires, à partir du choix dans une librairie et de son interconnexion, sans rentrer des équations mathématiques.

Les systèmes physiques peuvent être modélisés en utilisant des équations, des descriptions type espace d'états, des Bond Graphs, des diagrammes blocs, et des composants ou diagrammes iconiques. Ces descriptions peuvent être complètement couplées pour créer des modèles mixtes.

20-Sim[®] est basé sur la modélisation hiérarchique illimitée. Les niveaux les plus élevés consistent aux modèles graphiques (Bond Graphs, par exemple) et les niveaux les plus bas sont constitués par des équations.

Avec 20-Sim[®] nous pouvons construire les Bond Graphs de manière causale ou acausale (Figure AVII-7). On peut même créer nos propres éléments, éditer son aspect et la quantité et nature de ses ports (il admet des liens multidimensionnels). Enfin, il permet d'analyser les causalités du modèle et de détecter des éventuelles contraintes algébriques (l'utilité que nous l'avons donnée dans notre travail).

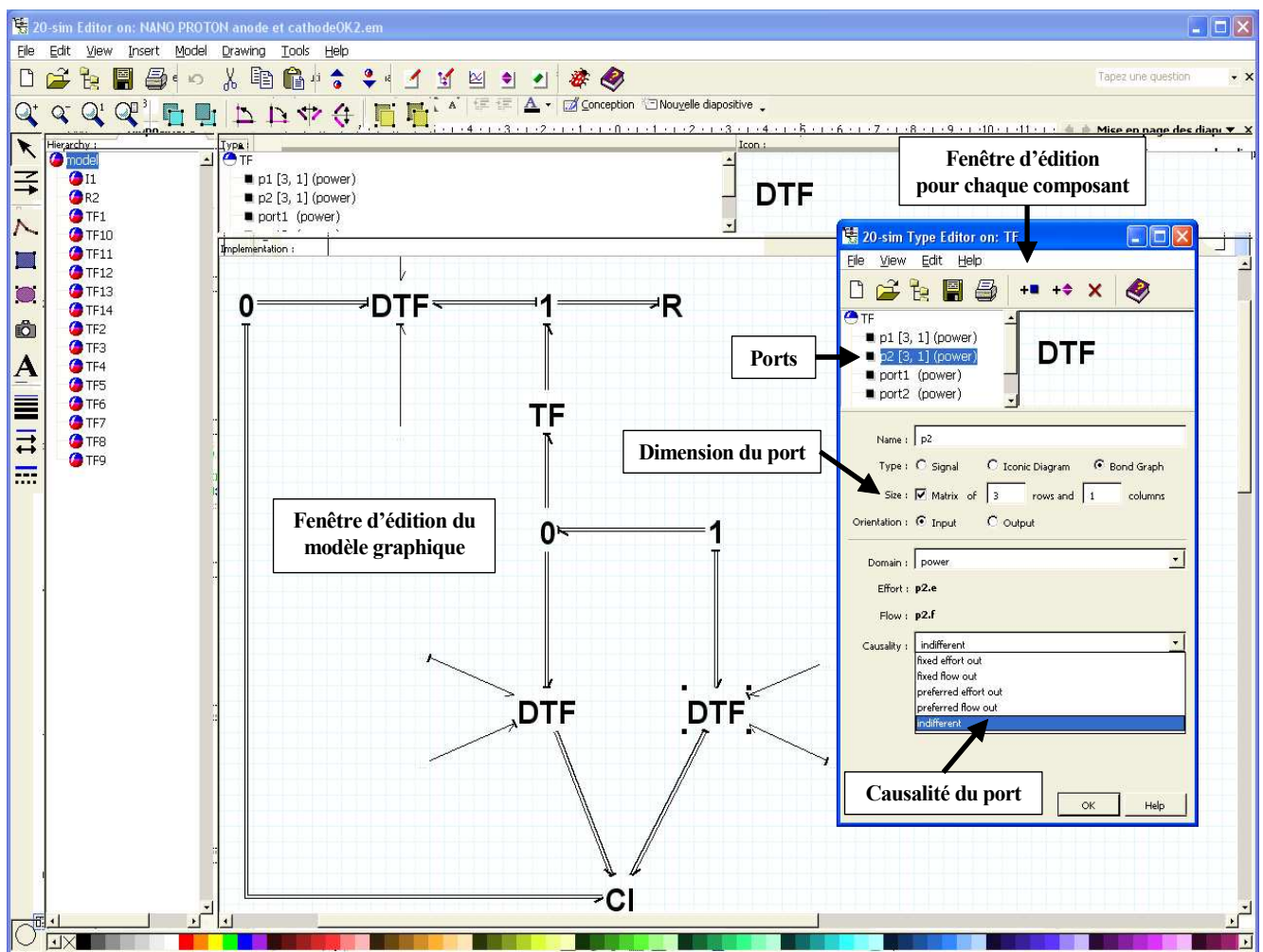


Figure AVII-5 : Traçage du Bond Graph dimension infinie du transport protonique dans la couche diffuse sous 20-Sim[®].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

PUBLICATIONS PERSONNELLES

- Franco A.A.; *A physical multiscale model for transient analysis of electrochemical cells: an infinite-dimensional Bond Graph approach*; Finalist for the “Young Scientist Award 2005” of the Solid State Ionics Conference (SSI-15, Baden-Baden, July 17-22 (2005), and orally presented, 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A multiscale dynamic mechanistic model for transient analysis of PEFC*; accepted for oral presentation and Proceedings in the WHEC-16, Lyon, June 13-16, 2006.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *Modélisation physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une PEFC* ; accepted for oral presentation and Proceedings in the « Journées SFT », Guyancourt, April 4-5, 2006.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *Mechanistic multiscale model of the electrochemical dynamics of a PEFC*; accepted for oral presentation and Proceedings in the 3rd Fuel cell research Symposium, Dubendorf, March 16-17, 2006.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *Multi-scale Bond Graph model of the Electrochemical Dynamics in a PEFC*; orally presented and in Proceedings of the 5th MATHMOD Conference, Vienna, February 8-10 (2006) (ISBN 3-901608-25-7) (page # 93 and in CD), 2006.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Multiscale Dynamic Model of a PEFC Electrode* (Original title: *Un Modèle Multiéchelle Dynamique d'une Electrode de PEFC*); e-STA (e-revue, <http://www.see.asso.fr/>) vol. 2 no.3, 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Multiscale Dynamic Model of a PEFC Electrode* (Original title: *Un Modèle Multiéchelle Dynamique d'une Electrode de PEFC*); orally presented and in Proceedings of the *JDMACS Conference*, Lyon, September 5-9 (in CD), 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Multiscale Dynamic Mechanistic Model for Transient Analysis of Volumetric Electrodes*; Presented in the Solid State Ionics Conference (SSI-15), Baden-Baden, July 17-22, 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Multiscale Dynamic Mechanistic Model for Transient Analysis of PEFCs*; orally presented and in Proceedings of the 3rd European PEFC Forum , Lucerne, July 4-8, paper #B063 (in CD, and in press), 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Multiscale Dynamic Mechanistic Model for Transient Analysis of PEFCs*; Submitted in *Fuel Cells : from fundamentals to the system*, 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Dynamic Mechanistic Model of an Electrochemical Interface*; Journal of the Electrochemical Society, accepted (2006).
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *A Multiscale Dynamic Mechanistic Model for Transient Analysis of Electrochemical Cells*; Orally presented in the

- Symposium “T1: Modeling of Electrochemical Systems” in the 207th Meeting of the Electrochemical Society, Québec, May 15-20, abstract #1296, 2005.
- Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *Modelling an Electrochemical Interface Dynamics using the Displacement Current and a Dynamic Dipolar Layer*; Presented in the Computational Electrochemistry Workshop, Santorini, September 26-29, 2004.
 - Franco A.A., P. Schott, C. Jallut, B. Maschke; *Modelling an Electrochemical Interface Dynamics using the Displacement Current and a Time Varying Dipolar Density*; Presented in the 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, July 11-16, 2004.
 - Franco A.A.; *An alternative theory for the dynamical description of the electrochemical systems: towards its application to a PEMFC electrode* (Original title: *Une théorie alternative pour la description dynamique des systèmes électrochimiques : vers son application à l'électrode d'une PEMFC*); Technical Report CEA # DSEN/DL/2004/007, 2004.
 - Franco A.A.; *Bond Graph Modelling and Modular Models for Fuel Cells*. Orally presented in the Euron/Geoplex Summer School, “Modelling and Control of Complex Dynamical Systems: from Ports to Robotics”; University of Bologna, Bertinoro, July 6-12, 2003.
 - Franco A.A., C. Nayoze, C. Roux et D. Marsacq; *Pile à Combustible comportant une Cathode Magnétique à Pompée Statique*. Patent accepted (December 2002) no. FR 2848341 A1 20040611 (French) WO 200454018 A1 20040624 (French)).
 - Franco A.A.; *Modélisation dynamique d'une interface électrochimique en utilisant le courant de déplacement et une densité dipolaire variable*. Poster presentation in the Doctoriales 2004 (La Ferrière d'Allevar, March 28-31, 2004).
 - Franco A.A.; *Modélisation dynamique d'une interface électrochimique en utilisant le courant de déplacement et une densité dipolaire variable*. Poster presentation in the Ecole Energies et Recherches (Fréjus, March 21-26, 2004).
 - Franco A.A.; *Une théorie physique multiéchelle pour la description de la dynamique électrochimique dans une PEFC : une approche Bond Graph*. Presentations in several french seminars (CEA, LAGEP, LEPMI) (2003-2005).
 - Franco A.A.; *Central Energetica Multiproposito*. Personal patent accepted in the « Dirección Nacional del Derecho de Autor », Buenos Aires, Argentina, no. 893241 (14/12/1994).
 - Participation in the « Fête de a Science », 2003-2004.
 - Participation in the CEA program « La Recherche fait Ecole », 2004-2005.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

20-Sim[®], Controllab Products B.V., <http://www.20sim.com/>

Abbas Z., E. Ahlberg, M. Gunnarson, S. Nordholm, Charging mechanism of spherical particles: a corrected Debye-Hückel analysis; Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry, Santorini, Greece (2004) Abstract no. P14.

Références Bibliographiques

Adler S.B., Understanding oxygen reduction in SOFC cathodes – Advances and future directions; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Juillet 17-22, 2005, Abstract no. 203.

Albu T.V., A.B. Anderson, Studies of model dependence in an ab initio approach to uncatalyzed oxygen reduction and the calculation of transfer coefficients; *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3001-3013.

Anastasijevic N.A., V. Vesovic, R.R. Adzic, Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode. Part I. Theory; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 229 (1987) 305-316.

Andrieux C.P., C. Blcman, J.M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J.M. Savéant, Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions. Part V. Cyclic voltammetry; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 113 (1980) 19-40.

Antoine O., Préparation et activité électrocatalytique des nano-particules de platine dans les électrodes de piles à combustible à membrane échangeuse de protons ; Thèse INPG (1998).

Antoine O., Y. Bultel, R. Durand, P. Ozil, Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC : particle size and spatial discrete distribution effects; *Electrochimica Acta* 43 no. 24 (1998) 3681-3691.

Antoine O., Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, Catalyst gradient for cathode active layer of proton exchange membrane fuel cell; *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4493-4500.

Antoine O., Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®]; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499 (2001) Issue1, 85-94.

Appel W., *Mathématiques pour la physique et les physiciens !*; H&K Editions, Paris (2002).

Babamov V.K., V. Lopez, R.A. Marcus, Dynamics of hydrogen atom and proton transfer reactions. Simplified analytic two-state formulae; *Chemical Physics Letters* 101 (6) (1983) 507-511.

Badiali J.P., M.L. Rosinberg, J. Goodisman, The metal in the polarisable interface coupling with the solvent phase; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 150 (1983) 25-31.

Bai L., D.A. Harrington, B.E. Conway, Behaviour of overpotential-deposited species in faradaic reactions-II. Ac Impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes; *Electrochimica Acta* 32 no. 12 (1987) 1713-1731.

Bai. L., Behaviour of a hydride phase formed in the hydrogen evolution reaction at a rotating Pt electrodes: analysis of potential relaxation transients from a kinetics approach; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 355 (1993) 37-55.

Barthel J., *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Modern Aspects*; Springer (1998).

Références Bibliographiques

Batyguin V., I. Toptygin, Problems in Electrodynamics; 2nd edition, Academic Press Inc. (1978).

Bautista M., Y. Bultel, J.P. Diard, S. Walkiewicz, Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique du comportement en fonctionnement d'une PEMFC; 14^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (14 Jan. 2002), 221-230 .

Benderskii V.A., G.I. Velichko, Temperature jump in electric double layer study; Journal of Electroanalytical Chemistry 140 (1982) 1-22.

Bergmann E., New approach to the kinetics of charge transfer on electrodes; Physica 60 (1972) 499-512.

Bernardi D.M., M.W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell; Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) no. 9, 2477-2491.

Bernardi D.M., R.Y. Ying, P. Watson, Study of Charge Kinetics in Valve-Regulated Lead-Acid Cells; Journal of the Electrochemical Society 151 (2004) Issue 1, A85-A100.

Berning T., D. Lu, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell; Journal of Power Sources, 106 (2002) 284–29.

Berthier F., J.-P. Diard, L. Pronzato, E. Walter, Identifiability and Distinguishability Concepts in Electrochemistry; Automarica 32 (1996) No. 7, 973-984.

Berthier F., J.-P. Diard, R. Michel, Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs. Part I. Theoretical part; Journal of Electroanalytical Chemistry 510 (2001) 1–11.

Bessler W.G., J. Warnatz, Calculation of impedance by transient numerical simulation of SOFC elementary electrochemistry; Proc. of the 6th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland, June 28-July 2, 2004).

Bessler W.G., A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction–diffusion models; Solid State Ionics 176 (2005) 997– 1011.

Besson J., Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques; Ed. Ellipses (1984).

Bockris J.O'M., M. A. V. Devanathan, K. Müller, Proceedings of the Royal Society 55 (1963) A274.

Bockris J.O'M., Modern Aspects of Electrochemistry; Plenum Press (1966).

Bockris J.O'M., M.A. Habib, The electron overlap potential at metal-solution interfaces; Journal of Electroanalytical Chemistry 68 (1976) 367-370.

Bockris J.O'M., M.A. Habib, Contributions of water dipoles to double layer properties: a three-state water model; Electrochimica Acta 22 (1977) 41-46.

Bockris J.O'M., S. Khan, Quantum Electrochemistry; Plenum Press New York (1979).

Références Bibliographiques

Bockris J.O'M., K.-T. Jeng, Water structure at interfaces: the present situation; *Advances in colloid and interface science* 33 (1990) 1-54.

Bockris J.O'M., S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry: a molecular level approach*, Plenum Press, New York (1993).

Bockris J.O'M., R. Abdu, A theoretical study of the electrochemical reduction of oxygen; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 448 (1998) 189-204.

Bockris J.O'M., *Modern Electrochemistry – Volume I: Ionics*; 2nd Edition, Plenum Press (1998).

Bockris J.O'M., On hydrogen futures : toward a sustainable energy system; *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 131-133.

Boroda Y.G., G.A. Voth, *Journal Electroanalytical Chemistry* 450 (1998) 95-107.

Bossel U., From fossil fuels to a sustainable energy future; *Proceedings of the Fuel Cells for a Sustainable World*, Lucerne (2005) Paper no. A133.

Bouwmeester H.J.M., M.W. den Otter, B.A. Boukamp, Fast evaluation of oxygen exchange rates: a temperature sweep method; *Solid State Ionics Conference-15*, Baden-Baden, Germany (2005), Abstract no. 127.

Breedveld P.C., Thermodynamic bond graphs and the problem of thermal inertance; *Journal of the Franklin Institute*, Vol. 314, 15-40 (1982).

Breedveld P.C., *Physical Systems Theory in Terms of Bond Graphs*; PhD thesis Technische Hogeschool Twente, Enschede, The Netherlands (1984).

Breedveld P.C., Multibond graph elements in physical systems theory; *Journal of the Franklin Institute* 319 no.1/2 (1985).

Breedveld P., F. Couenne, C. Jallut, B. Maschke, M. Tayakout, Model of a continuous stirred tank reactor using bond graph formalism; 4th MATHMOD Vienna-Fourth International Symposium on Mathematical Modelling (2003).

Breedveld P.C., notes de cours dans le Euron/Geoplex Summer School, “Modelling and Control of Complex Dynamical Systems: from Ports to Robotics”; Université de Bologne, Bertinoro (2003).

Bultel Y., L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand, Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes : diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions ; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 527 (2002) 143-155.

Cabane B., S. Hénon, *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*; Editions Belin (2003).

Candusso D., Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique; Thèse INPG (2002).

Références Bibliographiques

Cao J., N. Djilali, Computational simulation of water transport in PEM Fuel Cells using an improved membrane model; Report from the Institute for Integrated Energy Systems, University of Victoria. <http://www.iesvic.uvic.ca/>

Carla M., G. Aloisi, M.L. Foresti, R. Guidelli, Adsorption behaviour of n-hexylamine at the Hg/water interphase and its comparison with a molecular model accounting for local order; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 197 (1986) 123-141.

Chandra A., Solvent effects on outersphere electron transfer reactions in mixed dipolar liquids; *Chemical Physics* 238 (1998) 285-300.

Chantre P., Identification des systèmes: éléments de cours; ENSAM, Tomes 1 et 2 (1995).

Chapman D.L., A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine* 6 (1913) 475– 481.

Chartier P., Applications de la thermodynamique du non-équilibre, Hermann Paris (1975).

Cheng X., B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, J. Yu, Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells; *Journal of Power Sources* 79 (1999) 75-81.

Climent V., B.A. Coles, R.G. Compton, Laser-Induced Potential Transients on a Au(111) Single-Crystal Electrode. Determination of the Potential of Maximum Entropy of Double-Layer Formation; *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 5258-5265.

Climent V., R.G. Compton, J.M. Feliu, A. Aldaz, Laser-induced temperature jump studies on platinum single-crystal electrodes - Potential of maximum entropy; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L25.

Climent V., Communication personnelle (2004).

Cohen-Tannoudji C., B. Diu, F. Laloë, Quantum mechanics, Volume I ; John Wiley & Sons, Paris (1977a).

Cohen-Tannoudji C., B. Diu, F. Laloë, Quantum mechanics, Volume II ; John Wiley & Sons, Paris (1977b).

COMSOL MultiPhysics[®], Comsol, <http://www.comsol.fr/>

Compte A., R. Metzler, The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport processes; *Journal of Physics A* 30 (1997) 7277–7289.

Conway B.E., M. Salomon, Electrochemical reaction orders : applications to the hydrogen- and oxygen-evolution reactions; *Electrochimica Acta* 9 (1964) 1599-1615.

Conway B.E., The state of water and hydrated ions at interfaces; *Advances in Colloid and Interface Science* 8 (1977) 91-212.

Références Bibliographiques

Conway B.E., Ion hydration co-sphere interactions in the double-layer and ionic solutions; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 123 (1981) 81-94.

Conway B.E., L. Bai, M.A. Sattar, Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates; *International Journal of Hydrogen Energy* 12 no.9 (1987) 607-621.

Conway B.E., S.L. Marshall, Analysis of molecular polarisation and interaction in adsorbed monolayers at electrodes. Part 2. Surface solvation energy of adsorbed charges; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 337 (1992) 19-43.

Conway B.E., S.L. Marshall, Analysis of molecular polarisation and interaction in adsorbed monolayers at electrodes. Part 3. Ionic adsorption isotherm with mean field treatment of interactions involving ions and dipoles; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 337 (1992) 45-66.

Conway B.E., S.L. Marshall, Analysis of molecular polarisation and interaction in adsorbed monolayers at electrodes. Part 4. Madelung constants for hexagonal lattices of adsorbed ions and dipoles; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 337 (1992) 67-89.

Couenne F., D. Eberard, L. Lefevre, C. Jallut, B. Maschke, Multi-scale distributed parameter model of an adsorption column using a bond graph approach; *European Symposium on Computer Aided Process engineering ESCAPE*, Barcelona (2005).

Criado C., P. Galan-Montenegro, P. Velazquez, J.R. Ramos-Barrado, Diffusion with general boundary conditions in electrochemical systems; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 488 (2000) 59-63.

Ciureanu M., S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy; *Catalysis Today* 82 (2003) 195–206.

Costanza V., A variational approach to the control of electrochemical hydrogen reactions; *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 3703-3713.

Courant, T, Dirac manifolds; *Transactions of the American Mathematical Society* 319 (1990) 631-661.

Damaskin B.B., A.N. Frumkin, Potentials of zero charge, interaction of metals with water, and adsorption of organic substances III. Role of the water dipoles in the structure of the dense part of the electric double layer; *Electrochimica Acta* 19 (1974) 173.

Damjanovic A., M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris, The mechanism of oxygen reduction at platinum in alkaline solutions with special reference to H₂O₂; *Journal of The Electrochemical Society* 114 (1967) 1107-1112.

Damjanovic A., V. Brusic, Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes; *Electrochimica Acta* 12 (1967) 615-628.

Références Bibliographiques

- Dan C., B. Van den Bossche, L. Bortels, G. Nelissen, J. Deconinck, Numerical simulation of transient current responses in diluted electrochemical ionic systems; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 505 (2001) 12-23.
- Dauphin-Tanguy G., *Les bond graphs*; Hermes Science, Paris (2000).
- Delaille A., communication personnelle (2004).
- Desportes C., *Electrochimie des Solides*; Presses Universitaires de Grenoble (1994).
- Diard J.P., C. Montella, *Cinétique Electrochimique; Méthodes*, Grenoble (1996).
- Diard J.P., R. Michel, C. Montella, Comportement inductif de la réaction de Volmer-Tafel; 14^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (14 Jan. 2002), 253-262.
- Diard J.P., N. Glandut, B. Le Gorrec, C. Montella, Application des mesures d'impédance aux piles à combustible; 17^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (31 Jan. 2002), 33-50.
- Dorfman I., *Dirac Structures and Integrability of Nonlinear Evolution Equations*; Chichester: John Wiley (1993).
- Drennan J., R. Webb, K. Nogita, R. Knibbe, G. Auchterlonie, K. Tatenuma, Analytical electron microscopy of proton exchange membrane fuel cells; *Solid State Ionics Conference-15*, Baden-Baden, Juillet 17-22, 2005, Abstract no. 126.
- DRFMC (Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée), Groupe Polymères et Conducteurs Ioniques, CEA-Grenoble;
http://www-drfmc.cea.fr/spram/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_groupe.php?id_groupe=26
- Duan T., J.W. Weidner, R.E. White, Extension of Newman's method to electrochemical reaction-diffusion in a fuel cell catalyst layer; *Journal of Power Sources* 107 (2002) 24-33.
- Eberard D., B.M. Maschke, An extension of port Hamiltonian systems to irreversible systems; in *Proc. International Conference on Nonlinear systems' Theory and Control, NOLCOS'04*, Stuttgart, Germany (2004).
- Eikerling M., A.A. Kornyshev, Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475 (1999) 107-123.
- Eikerling M., A.A. Kornyshev, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 502 (2001) 1-14.
- Eikerling M., A.A. Kornyshev, A. Kulikovskiy, Can Theory help to improve fuel cells?; *The Fuel Cell Review* (December 2004-January 2005).
- Escribano S., *Optimisation de nouvelles electrodes pour piles à combustible hydrogène/oxygène à membrane electrolyte polymère*; Thèse INPG (1995).

Références Bibliographiques

Escribano S., A. Morin, S. Solan, B. Sommacal, P. Capron, I. Rougeaux, G. Gebel, Study of MEA degradation in operating PEM fuel cells; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B034.

Finklea H.O., Consequences of a potential-dependent transfer coefficient in ac voltammetry and in coupled electron-proton transfer for attached redox couples; Journal of Electroanalytical Chemistry 495 (2001) 79-86.

Fleig J., J. Maier, The Influence of Current Constriction on the Impedance of Polarizable Electrodes. Application to Fuel Cell Electrodes; Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) Issue 11, L302-L305.

Fleig J., The oxygen reduction kinetics of mixed conducting electrodes: model considerations and experiments; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden (2005), Abstract no.108.

Fowler M., R. Mann, J. Amphlett, B. Peppley, P. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell; Journal of Power Sources 106 (2002) 274–283.

Friede W., Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM; Thèse INPL (2003).

Friesen G., M.E. Ozsar, E.D. Dunlop, Impedance model for CdTe solar cells exhibiting constant phase element behaviour; Thin Solid Films 361-362 (2000) 303-308.

Fritts S.D., D. Gervasio, R.L. Zeller III, R. F. Savinell, Investigation of H₂ gas transport in recast Nafion films coated on platinum in hydrogen saturated 85% phosphoric acid; Journal of the Electrochemical Society, 138 (1991) no.11, 3345-3349.

Fromondi I., A. Lopez Cudero, J. Feliu, D.A. Scherson, Surface dynamics as monitored by optical techniques; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L18.

Frumkin A.N., Zeitschrift für Physikalische Chemie; 164 (1933) 121-133.

Frumkin A.N., B.B. Damaskin, A.A. Survila, Congruence of the adsorption isotherm with respect to the electrode potential or charge and the choice of an independent electric variable; Journal of Electroanalytical Chemistry 16 (1968) 493.

Funke K., Ionic motion in materials with disordered structures; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Juillet 17-22, 2005, Abstract no. 1.

Gao X., H.S. White, The role of solvent dipole structure on the capacitance of charge interfaces; Journal of Electroanalytical Chemistry 389 (1995) 13-19.

Gasteiger H.A., J.E. Panels, S.G. Yan, Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading; Journal of Power Sources 127 (2004) 162–171.

Gavaghan D.J., S.W. Feldberg, Extended electron transfer and the Frumkin correction; Journal of Electroanalytical Chemistry 491 (2000) 103-110.

Références Bibliographiques

Gerbaux L., Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale; Thèse INPG (1996).

Girault H.H., Electrochimie physique et analytique ; Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2001).

Gloaguen F., P. Convert, S. Gamburgzev, O. A. Velev, S. Srinivasan, An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs; *Electrochimica Acta*, 43 (1998) No. 24, 3767-3772.

Goldstein H., *Mecanica Clasica*; Ed. Aguilar (1986).

Golo G., *Interconnection Structures in Port-Based Modelling: Tools for Analysis and Simulation*; Ph.D. thesis University of Twente (2002).

Golo G., V. Talasila, A.J. van der Schaft, B.M. Maschke, Hamiltonian discretization of boundary control systems; *Automatica* 40 (2004) 757-771.

Gordeliy V., A.S. Ioselevich, A.A. Kornyshev, E. Spohr, Understanding proton conductance of ionomers: from fine morphology to performance; *Solid State Ionics Conference-15*, Baden-Baden, Germany (2005) Abstract no. 205.

Gouy M.G., Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique et le Radium (Paris)* 9 (1910) 457-468.

Grahame D.C., The electrical double layer and the theory of the electrocapillarity; *Chemical Reviews* 41 (1947) no. 3, 441-501.

Grampp G., Intermolecular electron-self exchange kinetics measured by electron paramagnetic resonance-linebroadening effects: useful rate constants for the application of Marcus theory; *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 2349-2358.

Gu P., L. Bai, L. Gao, R. Brousseau, B.E. Conway, Problems in the determination of adsorption behaviour of intermediates in faradaic reactions: distinction between double and adsorption capacitance of electrocatalysts determined from fast potential relaxation transients; *Electrochimica Acta* 37 (12) (1992) 2145-2154.

Guidelli R., Adsorbed monolayer of H-bonded water molecules with and without neutral polymer molecules. A statistical mechanical treatment accounting for local order; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 123 (1981) 59-80.

Guidelli R., Statistical-mechanical treatment accounting for local order. Part II: Its use in the interpretation of differential capacity curves at metal-water interphases; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 197 (1986) 77-101.

Guidelli R., M.L. Foresti, Statistical-mechanical treatment accounting for local order. Part III: Its use in the interpretation of the adsorption behaviour of aliphatic compounds; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 197 (1986) 103-121.

Références Bibliographiques

Guidelli R., G. Aloisi, M. Carla, M.R. Moncelli, A comparison between the quasi-chemical approximation and the Monte Carlo method for the study of monolayer models of solvent dipoles; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 197 (1986) 143-157.

Guidelli R., M L. Foresti, G. Aloisi, M. Innocenti, H. Kobayashi, Crystal face effects on adsorption of ionic and non-ionic species on Ag electrodes: an electrochemical and STM study; *Surface Science* 335 (1995) 241-251.

Haar L., J.S. Gallagher, G.S. Kell, *Steam tables*; NBS/NRC, Mc Graw-Hill (1984).

Harrington D.A., B.E. Conway, Kinetic theory of the open-circuit potential decay method for evaluation of behaviour of adsorbed intermediates. Analysis of the case of the H₂ evolution reaction; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 221 (1987) 1-21.

Harrington D.A., B.E. Conway, ac Impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates- I. Kinetic Theory; *Electrochimica Acta*, 32 (1987) no. 12, 1703-1712.

Hartnig C., M.T.M. Koper, Molecular dynamics simulation of the first electron transfer step in the oxygen reduction reaction; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532 (2002) 165-170.

Hartnig C., E. Spohr, Theory and simulation of proton generation and transfer in fuel cell environments; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004a) Abstract no. L55.

Hartnig C., E. Spohr, Theory and simulation of proton generation and transfer in fuel cell environments; *Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry*, Santorini, Greece (2004b) Abstract no.P7.

Helmholtz, H.L.F. von, *Ann. Physik*, 89 (1853) 211.

Helmholtz, H.L.F. von, *Studies of Electric Boundary Layers*, *Wied. Ann.* 7 (1879) 337-382.

Henry C., D. Simanca, M. Delgado, Pseudo-bond graph model and simulation of a continuous stirred tank reactor; *Journal of The Franklin Institute* 337 (2000) 21-42.

Hitz C., A. Lasia, Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the galvanostatic step technique; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532 (2002) 133-140.

Huang K., *Statistical Mechanics*; John Wiley & Sons, New York (1963).

Illas F., Ab Initio quantum chemical model of charge transfer at electrodes including electric field and solvent effects; *Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry*, Santorini, Greece (2004) Abstract no. T7.

Inaba M., M. Uno, J. Maruyama, A. Tasaka, K. Katahura, Z. Ogumi, Hydrogen oxidation on partially immersed Nafion[®]-coated electrodes; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 417 (1996) 105-111.

Références Bibliographiques

Ishii T., The scaling properties of AC conductivity in random systems; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Juillet 17-22, 2005, Abstract no. 22.

Ishii T., T. Ishikawa, Mechanisms of conductivity ceiling in YSZ; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Germany (2005) Abstract no. 24.

Jackson J.D, Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons Inc., New York (1962).

Jacob T., W. A. Goddard III, M. Scheffler, DFT calculations on the cathode reaction in PEM-fuel cells; Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry, Santorini, Greece (2004) Abstract no.P19.

Jallut C., M. Tayakout-Fayolle, E. Jolimaitre, Consequence of structural identifiability properties on state-model formulation for linear inverse chromatography; Chemical Engineering Science 55 (2000) 2945-2956.

Jamnik J., J. Maier, Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions; Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) Issue 11, 4183-4188.

Jiang J., A. Kucernak, Investigations of fuel cell reactions at the composite microelectrode/solid polymer electrolyte interface. I. Hydrogen oxidation at the nanostructured Pt/Nafion[®] membrane interface; Journal of Electroanalytical Chemistry 567 (2004) 123-137.

Jiang S.P., J.G. Love, S.P.S. Badwal, Electrochemical Techniques in Studies of Solid Ionic Conductors; Key Engineering Materials Vols. 125-126 (1997) 81-132.

Jou D., Extended Irreversible Thermodynamics; 3rd Edition Springer (1987).

Kanamura K., H. Morikawa, T. Umegaki, Observation of Interface Between Pt Electrode and Nafion Membrane; Journal of The Electrochemical Society, 150 no. 2 (2003) A193-A198.

Kang H., T. Shin, Y. Yoon, D.H. Woo, J.S. Yoo, S-M. Park, I.C. Jeon, Probing into the electrode-electrolyte interfaces in real-space using a novel potential nano-probe; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L24.

Katsaounis A., M. Tsampas, S.P. Balomenou, D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, The role of potential-dependent electrolyte resistance in the performance and steady-state multiplicities of PEM fuel cells; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Germany (2005), Abstract no. 76.

Keizer J., Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes; Springer – Verlag New York Inc. (1987).

Kim Z.B., A.A. Kornyshev, M.B. Partenskii, On the anomalously high and negative values of the compact layer capacity in some new models of the metal/electrolyte interface; Journal of Electroanalytical Chemistry 265 (1989) 1-9.

Références Bibliographiques

Kornyshev A.A., M.A. Vorotyntsev, Conductivity and space charge phenomena in solid electrolytes with one mobile charge carrier species, a review with original material; *Electrochimica Acta* 26 (1981) 303-323.

Kornyshev A.A., I. Vilfan, Phase transitions at the electrochemical interface; *Electrochimica Acta* 40 no.1 (1995) 109-127.

Kornyshev A.A., G. Sutmann, Nonlocal dielectric function of water: how strong are the effects of intramolecular charge form factors?; *Journal of Molecular Liquids* 82 (1999) 151-160.

Kornyshev A.A., M. Urbakh, Theoretical approaches to ITIES: structure, dynamics kinetics; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L9.

Ksenzhek O.S., Network Thermodynamics and its possible application in Electrochemistry; *Russian Journal of Electrochemistry* 32 (12) (1996) 1365–1372.

Kubo R., *Statistical Mechanics*; Elsevier Science (1999).

Kucernak A., A. Sleightholme, Accelerated Aging Tests of Catalysts; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B033.

Kucernak A., A. Kulikovskiy, A.A. Kornyshev, Feeding PEM fuel cells; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B051.

Kulikovskiy A., Modeling the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells: dead and active reaction zones; *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (11) 3981–3991 (1999).

Kulikovskiy A., Semi-analytical models of PEFC and DMFC: new effects in cell functioning; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B062.

Kuhn H., B. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, Investigation of the single electrode reactions in polymer electrolyte fuel cells; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B076.

Kuhnke M., T. Lippert, G.G. Scherer, A. Wokaun, Fabrication and characterization of micro-structured glassy carbon electrodes for model fuel cells; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B043.

Laguës M., A. Lesne, Invariances d'échelle: des changements d'états à la turbulence; Ed. Belin (2003).

Landau L., *Mecanica (Curso de Fisica Teorica, Vol.1)*; Editorial Reverté (1965).

Landau L.D., E.M. Lifshitz, *Teoria clasica de los campos*; 2da Edicion, Editorial Reverté, Barcelona (1981).

Lakatos B.G., Multilevel modelling of heterogeneous catalytic reactors; *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 659-666.

Références Bibliographiques

Latour A., M. Schieda, M. Perrin, A. Martinent, D. Marsacq, Electrochemical study of an anion-exchange membrane fuel cell; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B046.

Lee S.J., S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, T.H. Lee, Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes; *Electrochimica Acta* 43 no. 24 (1998) 3693-3701.

Leinekugel-Le-Cocq D., Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption module en pression (P.S.A.). Thèse Université Claude Bernard Lyon 1 (2004).

Lemay S.G., K. Besteman, H.A. Heering, M. Zevenbergen, Charge inversion by multivalent ions probed by atomic force microscopy; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L23.

Li H., C. L. Qing, S.Q. Wei, X. J. Jiang, An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: theory; *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 172-176.

Liu C., J.M. Zachara, A. Felmy, Y. Gorby, An electrodynamics-based model for ion diffusion in microbial polysaccharides; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 38 (2004) 55-65.

Liu J., M. Eikerling, Cathode catalyst layer as the watershed in PEMFC; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B073.

Livi R., A. Vulpiani, L'héritage de Kolmogorov en physique; Collection Echelles, Editions Belin, Paris (2003).

Loster M., K.A. Friederich, L. Jörissen, J.Garche, Novel in-situ methods for the investigation of membrane electrode assemblies; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L56.

Macdonald J.R., Impedance spectroscopy: emphasizing solid material and systems; John Wiley & Sons, New York (1987).

Macdonald D.D., E. Sikora, G. Engenhardt, Characterizing electrochemical systems in the frequency domain; *Electrochimica Acta* 43 no. 1-2 (1998) 87-107.

Maggio G., V. Recupero, L. Pino, Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach; *Journal of Power Sources* 101 (2001) 275-286.

Maier J., Mechanistic understanding of processes in solid state electrochemistry; Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry, Santorini, Greece (2004) Abstract no. T1.

Mangold M., S. Motz, E.D. Gilles, A network theory for the structured modelling of chemical processes; *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 4099-4116.

Marcus R.A., Electron transfer at electrodes and in solution: comparison of theory and experiment; *Electrochimica Acta* 13 (1968) 995-1004.

Références Bibliographiques

Marcus R.A., N. Sutin, Electron transfers in chemistry and biology; *Biochimica et Biophysica Acta* 811 (1985) 265-322.

Marcus R.A., Solvent dynamics and vibrational effects in electron transfer reactions; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 204 (1986) 59-67.

Marcus R.A., on the theory of the state distribution of the reaction products and rates of unimolecular dissociations; *Chemical Physics Letters* 144 (2) (1988) 208-214.

Marcus R.A., Reflections on early days in electron transfer; *J. Photochem. Photobiol. A* 82 (1994) 1-3.

Markovic N.M., P.N. Ross Jr., Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts; *Surface Science Reports* 45 (2002) 117-229.

Marozzi C.A., M.R. Canto, V. Constanza, A.C. Chialvo, Analysis of the use of voltammetric results as a steady state approximation to evaluate kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction; *Electrochimica Acta* (2005) in press.

Martinent A., communication personnelle.

Maschke B.M., A.J. van der Schaft, An intrinsic Hamiltonian formulation of network dynamics: Nonstandard poisson structures and gyrators; *Journal of the Franklin Institute* 329 (5) (1992a) 923-966.

Maschke, B.M., A.J. Van der Schaft. Port-controlled Hamiltonian systems : Modelling origins and system theoretic properties. *Proceedings of the IFAC Int. Symp. On Nonlinear Control Systems Design NOLCOS92, Bordeaux, France* (1992b).

Maschke B.M., P. Chantre, Modélisation par graphes de liaison, identifiabilité et identification paramétrique d'un échangeur thermique; *Actes des 4es Journées Européennes de Thermodynamique Contemporaines, Nancy, France* (1995) 489-495.

Maschke B.M., A.J. van der Schaft, Port controlled Hamiltonian representation of distributed parameter systems; In R. Ortega, N.E. Leonard, editor, *Proc. IFAC Workshop on modelling and Control of Lagrangian and Hamiltonian Systems, Princenton, USA* (2000).

Maschke B.M., A.J. van der Schaft, Canonical interdomain coupling in distributed parameter systems: an extension of the symplectic gyrator; *Proc. of the ASME IMECE New York* (2001).

Maschke B.M., communication personnelle (2004).

Maschke B.M., A.J. van der Schaft, From conservation laws to port-hamiltonian representations of distributed-parameter systems; à être présenté dans l'IFAC (2005).

Matlab[®]/Simulink[®], The Matworks, <http://www.mathworks.com/>

Medvedev I.G., Non-local effects in the kinetics of heterogeneous charge transfer reactions; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 481 (2000) 215-221.

Références Bibliographiques

- Meier F., G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1731-1742.
- Mitchell S.J., M.T.M. Koper, the structure of surface water and OH species, a DFT study; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L15.
- Morrison M.A., *Understanding Quantum Mechanics*; Prentice Hall, New Jersey (1990).
- Mosdale R., communication personnelle (2004).
- Mott N.F., R. J. Watts-Tobin, *Electrochimica Acta* 4 (1961) 79-107.
- Mulder W.H., R. Andreu, M. Molero, W.R. Fawcett, Calculation of ionic surface excess concentrations in the diffuse double layer at low field strengths for a restricted primitive model electrolyte; *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2004) in press.
- Müller B., Correlation between material degradation mechanisms and fuel cell vehicle durability; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Juillet 17-22, 2005, Abstract no. 73.
- Murthy M., N. Sisofo, Investigation of Degradation Mechanisms Relevant to Automotive Fuel Cells; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B031.
- Mylan J.C., K.B. Oldham, How does the double layer at a disk electrodes charge?; *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2004) in press.
- Nadler W., R.A. Marcus, Non-exponential time behaviour of electron transfer in an inhomogeneous polar medium; *Chemical Physics Letters* 144 (1) (1988) 24-30.
- Nahir T.M., On the calculation of rate constants by approximating the Fermi-Dirac distribution with a step function; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 518 (2002) 47-50.
- Nazarov A.P., D. Thierry, Studies in the Electrical Double Layer at Metal/Polymer Interfaces by Scanning Capacitive Probe ; *Protection of Metals*, Vol. 39, No. 1, 2003, pp. 55-62.
- Newman J.S., *Electrochemical Systems*; Prentice Hall Englewood Cliffs, 2nd Edition (1991).
- Niesner C., Modélisation et Simulation d'un Groupe Electrogène Utilisant une Pile à Combustible à l'Aide de l'Outil Bondgraph. D.E.A. Université des Sciences et Technologies de Lille I, Ecole Centrale de Lille (2002).
- O'Hayre R., D.M. Barnett, F.B. Prinz, The triple phase boundary : a mathematical model and experimental investigations for fuel cells; *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) 2, A439-A444 .
- Ogumi Z., Z. Takehara, S. Yoshizawa, Gas permeation in SPE method: I. Oxygen permeation through Nafion and NEOSEPTA; *Journal of the Electrochemical Society* 131 (1984) no. 4, 769-773.

Références Bibliographiques

Ogumi Z., T. Kuroe, Z. Takehara, Gas permeation in SPE method: I. Oxygen and hydrogen permeation through Nafion; *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) no. 11, 2601-2605.

Paasch G., The transmission line equivalent circuit model in solid-state electrochemistry; *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 371-375.

Paddison S.J., R. Paul, T.A. Zawodzinski Jr., A statistical mechanical model of proton and water transport in a proton exchange membrane; *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2) (2000) 617-626.

Paddison S.J., The modelling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes; *Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems* 4 (2001) 197-207.

Paddison S.J., R. Paul, T.A. Zawodzinski Jr., Proton friction and diffusion coefficients in hydrated polymer electrolyte membranes: computations with a non-equilibrium statistical mechanical model; *Journal of Chemical Physics* 115 (16) (2001) 7753-7761.

Paddison S.J., R. Paul, T.A. Zawodzinski Jr., Ion and water transport in a Nafion[®] membrane pore: a statistical mechanical model with molecular structure; *Electrochemical Society Proceedings Volume* 98-27.

Paddison S.J., J.A. Elliot, The role of the side chain in proton transfer in perfluorosulfonic acid membranes; *Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Germany (2005)*, Abstract no. 204.

Paganin V.A., C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R Gonzalez, Modelistic interpretation of the impedance response of polymer electrolyte fuel cell; *Electrochimica Acta* 43 no. 24 (1998) 3761-3766.

Pajkossy T., Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions- Surface roughness, CPE and related issues; *Solid State Ionics* (2005) in press.

Panchenko A., M.T.M. Koper, T.E. Shubina, S.J. Mitchell, Ab initio calculations of intermediates of oxygen reduction on low-index platinum surfaces; *Journal of the Electrochemical Society* 151 (12) (2004) A2016-A2027.

Panofsky W., M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*; Addison Wesley Publishing Company Inc., 2nd edition (1962).

Paxitech[®]: Piles à Combustible, Systèmes et Technologies; Société par actions simplifiée (président : R. Mosdale) : <http://www.paxitech.com/Accueil.htm>

Paulus U.A., T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2001) 134-145.

Paynter H.M., *Analysis and Design of Engineering Systems*; M.I.T. Press. Cambridge, Massachusetts (1961).

Références Bibliographiques

- Pecina O., W. Schmickler, E. Spohr, On the mechanism of electrochemical ion transfer reactions; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 394 (1995) 29-34.
- Peral Alonso I., *Primer Curso de Ecuaciones en Derivadas Parciales*; Addison Wesley (2000).
- Peusner L., *Las Maquinas del Tiempo*; Primera Edicion, Libreria y Editorial Alsina, Buenos Aires (1998).
- Picard G., S. Rouquette-Sanchez, Electrochemical oxidation of a metal involving two successive charge transfer steps with adsorbed intermediate species-I. Theoretical expressions for the steady state current-potential curves; *Electrochimica Acta*, 38 no. 4 (1993) 487-493.
- Pisani L., G. Murgia, M. Valentini, B. D'Aguanno, A nex semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells; *Journal of Power Sources* 108 (2002) 192-203.
- Poirot-Crouvezier J.P., *Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile* ; Thèse INPG (2002).
- Prieve D.C., Changes in zeta potential caused by a dc electric current for thin double layers; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 250 (2004) 67-77.
- Prigogine I., D. Kondepudi, *Thermodynamique: des moteurs thermiques aux structures dissipatives*; Editions Odile Jacob, Paris (1999).
- Qi Z., M. C. Lefebvre, P.G. Pickup, Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductivity proton-exchange polymers; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 459 (1998) 9-14.
- Rai V., M. Aryanpour, H. Pitsch, PEMFC Electrochemistry : Simulation of Nonequilibrium Surface Chemistry on 3-Dimensional Geometries; 207th Meeting of the Electrochemical Society, Québec city, Canada (2005), Abstract no. 1600 (session Electrocatalysis: Theory) (<http://www.stanford.edu/group/pitsch/Publications.htm>).
- Rai V., H. Pitsch, Communication personnelle (2005).
- Reif F., *Fundamentals of statistical and thermal physics*; McGraw-Hill (1965).
- Reitz J.R., F.J. Milford, R.W. Christy, *Fundamentos de la teoria electromagnetica* ; 4ta edicion, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1996).
- Research Solutions & Resources, <http://www.consultrsr.com/index.htm>
- Riera J., M. Serra, A. Hussar, M. Primucci, communication personnelle (2005).
- Riess I., Impeded electrochemical reactions in oxides, conspicuous examples; *Solid State Ionics Conference-15*, Baden-Baden, Germany (2005), Abstract no. 54.
- R.C. Rosenberg, D.C. Karnopp, *Introduction to Physical System Dynamics*; McGraw-Hill Book Company, New York (1983).

Références Bibliographiques

Rosso K.M., J.J. Morgan, Outer-sphere electron transfer kinetics of metal ion oxidation by molecular oxygen; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (24) (2002) 4223-4233.

Rubatat L., Nouveau modèle structural des membranes Nafion[®], polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température ; Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I (2003).

Ruthven D.M., S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption; John Wiley and Sons, New York (1994).

Sadkowsky A., Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 465 (1999) 119-128.

Samanta A., S.K. Ghosh, A theoretical study of electron transfer in nanoparticle-catalysed redox reactions; *Chemical Physics Letters* 349 (2001) 483-488.

Sanchez G., Etude thermodynamique et cinétique de la réduction électrochimique des protons sur platine en milieu KHSO₄ fondu à 220°C; Thèse Université Pierre et Marie Curie (1990).

Santalo L.A., Vectores y tensores con sus aplicaciones; 14^a Edición, Editorial universitaria de Buenos Aires (1993).

Saraby-Reintjes A., Kinetic criteria for the mechanism of the hydrogen evolution reaction; *Electrochimica Acta* 31 no. 2 (1986) 251-254.

Saradha R., M.V. Sangaranarayanan, Quasi-chemical approximation for solvent dipoles at metal/electrolyte interface; *Journal of Colloid and Interface Science* 183 (1996) 610-613.

Sasikumar G., J.W. Ihm, H. Ryu., Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading; *Journal of Power Sources* 132 (2004) 11-17.

Scavetta E., M. Berettoni, F. Nobili, D. Tonelli, AC impedance study of electrodes modified with Ni and Co based hydrotalcites; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. P41.

Scheer H., Sustainable future based on renewable energy; *Proceedings of the Fuel Cells for a Sustainable World*, Lucerne (2005) Paper no. 014.

Scheffler M., Statistical Mechanics from first principles; *Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry*, Santorini, Greece (2004) Abstract no. T12.

Schiffirin D.J., Electron transfer at molecularly wired nanostructures; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L37.

Shin T., Y. Yoon, D.H. Woo, E.M. Choi, H. Kang, Electron tunnelling impedance across a electrode/electrolyte interface; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. P21.

Références Bibliographiques

Shinnar R., The myth of the hydrogen economy. Fantasies versus reality; Proceedings of the Fuel Cells for a Sustainable World, Lucerne (2005) Paper no. A132.

Schmickler W., A Jellium-dipole model for the double layer; Journal of Electroanalytical Chemistry 150 (1983a) 19-24.

Schmickler W., Dipole lattice models for solvent molecules in the inner layer; Journal of Electroanalytical Chemistry 149 (1983b) 15-26.

Schmickler W., T. Iwasita, S. Rottgermann, The double-layer capacity in liquid and solid aqueous electrolyte; Journal of Electroanalytical Chemistry 196 (1985) 203-209.

Schmickler W., R. Guidelli, Ionic adsorption and the surface dipole potential; Journal of Electroanalytical Chemistry 235 (1987) 387-392.

Schmickler W., Electron and ion transfer reactions on metal electrodes; Electrochimica Acta 41 (14) (1996) 2329-2338.

Schmickler W., R. Guidelli, Recent developments in models for the interface between a metal and an aqueous solution; Electrochimica Acta 45 (2000) 2317-2338.

Schmickler W., A model for combined electron and proton transfer reactions; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no.L36.

Scholz F., Electroanalytical methods; Springer, 1st Edition (2002).

Schott P., Modélisation dynamique du fonctionnement d'un groupe électrogène à Pile à Combustible; Rapport Technique CEA no. NTDTEN2003-124 (2003).

Schott P., communication personnelle (2004).

Sepa D.B., M.V. Vojnovic, A. Damjanovic, Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes; Electrochimica Acta 26 (6) (1981) 781-793.

Siegel N.P., M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry; Journal of Power Sources 115 (2003) 81-89.

Singh D., D.M. Lu, N. Djilali, A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells; International Journal of Engineering Science 37 (1999) 431-452.

Smolinka T., U. Wittstadt, M. Grunerbel, W. Lehnert, Performance and Endurance of PEFC single cells and stacks fed with hydrogen and reformat; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B035.

Sorensen T.S., S. Kjelstrup, A simple Maxwell-Wagner-Butler-Volmer approach to the impedance of the hydrogen electrode in a Nafion fuel cell; Journal of Colloid and Interface Science 248 (2002) 355-275.

Spiegel M., L. Abellanas, Formulas y Tablas de Matematica Aplicada; MC. Graw Hill (1988).

Références Bibliographiques

Spohr E., Structure and dynamics in humidified polymer electrolytes from molecular dynamics simulations; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Germany (2005), Abstract no. 74.

Springer T.E., T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model; Journal of the Electrochemical Society 138 no.8 (1991) 2334-2342.

Srinivasan V., G.Q. Wang et C.Y. Wang, Mathematical modelling of current-interrupt and pulse operation of valve-regulated lead acid cells; Journal of the Electrochemical Society 150 (3) (2003) A316-A325.

Stern O., Z. Elektrochem., 30 (1924) 508-516.

Suzuki T., H. Murata, T. Hatanaka, Y. Morimoto, Analysis of the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells; R&D Review of Toyota CRDL 39 (2004) no.3, 33-38.

Suto K., T. Tansel, O.M. Magnussen, Electrochemical video-STM study of adsorbate diffusion on metal electrode surfaces; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L29.

Svensson A.M., K. Nisancioglu, Effect of non-uniform reaction rates at solid oxide interfaces on the electrochemical impedance; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Juillet 17-22, 2005, Abstract no. 36.

Tabeling P., Introduction à la Microfluidique; Editions Belin (2003).

Tabor M., Chaos and integrability in nonlinear dynamics; John Wiley & Sons (1989).

Tachiya M., Static and dynamical solvent effects on electron transfer rates; Radiat. Phys. Chem. 47 (1) (1996) 43-46.

Tarmyshov K.B., Adsorption of water molecule onto Platinum(111) surface represented by platinum clusters; Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry, Santorini, Greece (2004) Abstract no. T1.

Thoma J., B. Ould Bouamama, Modelling and simulation in thermal and chemical engineering: a Bond Graph approach; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2000).

Tributsch H., L. Pohlmann, Far-from-equilibrium cooperative electron transfer: the energetic advantage; Chemical Physics Letters 188 (3-4) (1992) 338-342.

Tributsch H., On the significance of the simultaneity of electron transfer and cooperation in electrochemistry; Journal of Electroanalytical Chemistry 331 (1992) 783-800.

Tsiplakides D., C.G. Vayenas, The absolute potential scale in solid state electrochemistry; Solid State Ionics 152-153 (2002) 625-639.

Uchida M., Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst

layer of polymer electrolyte fuel cells; Journal of the Electrochemical Society 142 no. 12 (1995) 4143-4149.

Van der Schaft A.J., B.M. Maschke, The Hamiltonian formulation of energy conserving physical systems with external ports; Archiv für Elektronik und Übertragungstechnik 49 (5/6) (1995) 362-371.

Van der Schaft A.J., Interconnexion and Geometry. In: From Intelligent Control to Behavioural Systems (J.W. Polderman et H.L. Trentelman Eds.). Groningen (1999) 203-218.

Van der Schaft A.J., B.M. Maschke, Hamiltonian formulation of distributed parameter systems with boundary energy flow; Journal of Geometry and Physics 42 (2002) 166-174.

Van der Schaft A.J., B.M. Maschke, Compositional modelling of distributed-parameter systems; in Advanced topics in control systems theory, Chapitre 4 p.115-154, Springer (2004).

Van Rysselberghe, Thermodynamics of irreversible processes; Hermann Paris (1963).

Verdier O., Benchmark of Femlab, Fluent and Ansys; Preprints in Mathematical Science, Lund Institute of Technology, Lund University 4 (2004).

Veziroglu T.N., 21st Century's Energy: Hydrogen Energy System; Proceedings of the Fuel Cells for a Sustainable World, Lucerne (2005), Paper no. A131.

Vogler M., W.G. Bessler, Modeling surface diffusion at the SOFC three-phase boundary; Solid State Ionics Conference-15, Baden-Baden, Germany (2005) Abstract no. P563.

Waisman E., G. Worry, R.A. Marcus, A study of the entropic and electrolyte effects in electron transfer reactions; Journal of the Electroanalytical Chemistry 82 (1977) 9-28.

Walkiewicz S., Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de protons; DEA électrochimie INPG (2001).

Walter E., L. Pronzato, Identification of parametric models from experimental data; Springer Masson, Great Britain (1997).

Wang J.T., R.F. Savinell, Simulation studies on the fuel electrode of a H₂-O₂ polymer electrolyte fuel cell; Electrochimica Acta 37 (1992) no. 15, 2737-2745.

Wang L., A. Husar, T. Zhou, H. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances; International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1263-1272.

Weigthman P., The potential of reflection anisotropy spectroscopy for the study of electrochemical interfaces; 10th International Conference on Electrified Interfaces, Spa, Belgium (2004) Abstract no. L17.

Wilhelm F., E. Spohr, W. Schmickler, A model for proton transfer to metal electrodes; Computational Electrochemistry: workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry, Santorini, Greece (2004) Abstract no. P18.

Références Bibliographiques

Winter C-J., Electricity and hydrogen : competitors or partners ?; Proceedings of the Fuel Cells for a Sustainable World, Lucerne (2005) Paper no. A141.

Wisniewski S., D. Reidel, Thermodynamics of Nonequilibrium processes; Publishing Company, Poland (1976).

Zhang J., A. Drechsler, K. Grundke, D.Y. Kwok, A simple and practical approach to implement the general Poisson-Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical double layer interactions; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242 (2004) 189-193.

Zhao T.S., Laboratory of Fuel Cell and Transport Phenomena, Hong Kong University of Science and Technology , <http://www.me.ust.hk/~mezha/>

Zhdanov V.P., Kasemo B., Role of the field fluctuations in electrochemical reactions; Applied Surface Science 219 (2003) 256-263.

Zholkovskij E.K., J.M. Masliyah, J. Czarnecki, Electroosmotic dispersion in microchannels with a thin double layer; Analytical Chemistry 75 (2003) 901-909.

Ziegler C., H. Yu, J.O. Schumacher, Analysis of the PEM fuel cell dynamics; Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne (2005) Paper no. B064.

Titre de la thèse

Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère – Une approche Bond Graph dimension infinie.

Résumé

En vue d'analyser les résultats expérimentaux de spectroscopie d'impédance sur des électrodes de piles à combustible de type PEFC, nous avons développé un nouveau modèle de connaissance et de compréhension du comportement dynamique d'un assemblage Electrodes-Membrane. Ce modèle, de nature multiéchelle et mécanistique, est basé sur la thermodynamique irréversible et l'électrodynamique. Il dépend des paramètres physiques internes, tels que la surface active spécifique, les permittivités électriques des matériaux, les constantes cinétiques et les coefficients de diffusion des réactifs.

Le modèle réalise le couplage d'une description des phénomènes de transport de charges (électronique et protonique) à travers l'épaisseur des électrodes et de la membrane, avec des modèles spatialement distribués de l'interface nanoscopique Nafion®-Pt/C et de la diffusion des réactifs (hydrogène et oxygène) à travers la couche de Nafion® recouvrant les particules de Pt/C. Le modèle interfacial nanoscopique est basé sur une nouvelle description interne de la dynamique de la double couche électrochimique prenant en compte à la fois les phénomènes de transport dans la couche diffuse et les réactions électrochimiques et l'adsorption d'eau dans la couche compacte.

Des nombreux couplages entre domaines de la physique, comme le transport par diffusion-migration et l'électrochimie, sont introduits. L'écriture du Bond Graph dimension infinie de ce modèle nous a permis de déterminer les causalités de ces différents couplages, à l'aide de 20-Sim®, et de le doter d'une structure modulaire et modulable (pour l'incorporation future d'autres phénomènes physico-chimiques, ou sa réutilisation dans d'autres systèmes électrochimiques). Enfin, la résolution numérique a été réalisée sous Matlab/Simulink® couplé à Femlab® (méthode d'éléments finis).

La réponse dynamique d'une cellule de PEFC, dépendante du courant, de la température, des pressions de réactifs et de la composition structurale des électrodes, peut être simulée. Le modèle permet d'évaluer la sensibilité des spectres d'impédance aux conditions de fonctionnement et à la composition des électrodes, ainsi que les contributions des différents phénomènes et couches constitutives.

Nous avons réalisé un protocole expérimental sur une cellule PEFC de petite taille en vue de valider le modèle. Les mesures de spectroscopie d'impédance réalisées sur ce banc ont permis la validation des modèles proposés ainsi que l'estimation partielle de ses paramètres.

Mots clés

double couche électrochimique, spectroscopie d'impédance, modèle dynamique multiéchelle, thermodynamique irréversible, électrodynamique, Bond Graph dimension infinie.

Title

A physical multiscale model of the electrochemical dynamics in a polymer electrolyte fuel cell – An infinite dimensional Bond Graph approach.

Abstract

In order to analyze the experimental results of impedance spectroscopy on electrodes of Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC), we have developed a new knowledge model to understand the dynamic behaviour of a Membrane-Electrodes Assembly. This multiscale and mechanistic model, is based on irreversible thermodynamics and electrodynamics, and depends on the internal physical parameters, such as the effective electrode surface, the electric permittivity of the materials, the reaction kinetics and the diffusion coefficients of the reactive species.

The model results of the coupling of a microscopic scale transport phenomena description of charges (electrons and protons) through the electrode and the electrolyte thickness, a spatially distributed microscopic model of the reactant diffusion (hydrogen and oxygen) through the Nafion® layer covering the Pt/C particles, and a spatially distributed nanoscopic description of the Nafion®-Pt/C interface. This interfacial model is based on an internal description of the electrochemical double layer dynamics, coupling the transport phenomena in the diffuse layer and the electrochemical reactions and water adsorption in the compact layer.

This multiscale model introduces many couplings between different physical domains, such as diffusion-migration transport and electrochemistry. A distributed-parameter Bond Graph of this model has allowed to calculate the causalities of the different couplings, using 20-Sim®, and to give the model a modular structure (allowing to include other physico-chemical phenomena, or to be adapted and re-used in other electrochemical systems). The numerical resolution has been performed in Matlab/Simulink® coupled to Femlab® (finite elements method)

The system dynamics, depending on the current, the temperature, the reactant pressures, and the structural composition of the electrodes can be simulated. The model allows evaluating the sensitivity of impedance spectra to operating conditions and electrodes composition, and it gives access to the contributions of the different phenomena and constitutive layers.

An experimental validation of the model was carried out on a specific bench and single cell. Impedance spectroscopy measurements achieved on the test bench have allowed the validation of the proposed model and the estimation of some of its parameters.

Key words

electrochemical double layer, impedance spectroscopy, multiscale dynamic model, irreversible thermodynamics, electrodynamics, infinite dimensional Bond Graph.

Laboratoire de Pile à Combustible/ CEA-Grenoble/ DRT/DSEN/SGPAC, 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble (France)