THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE – Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Comportement mécanique de la Couche de Diffusion de Gaz sous compression hétérogène dans les assemblages de Piles à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons

Mechanical behavior of Gas Diffusion Layers under heterogeneous compression in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Présentée par :

Tristan LE CARRE

Direction de thèse :

Jérôme LAURENCIN DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes	Directeur de thèse
Jean-François BLACHOT INGENIEUR DOCTEUR, CEA-Grenoble	Co-encadrant de thèse
Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA-Grenoble	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Dominique CHAMORET
MAITRESSE DE CONFERENCES, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Yann MEYER
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Savoie Mont Blanc

Thèse soutenue publiquement le **8 mars 2024**, devant le jury composé de :

Laurent BAILLET PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes	Président du jury
Dominique CHAMORET MAITRESSE DE CONFERENCES, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Rapporteure
Yann MEYER PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Savoie Mont Blanc	Rapporteur
Christophe BOUVET PROFESSEUR, Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'espace, Institut Clément Ader	Examinateur
Jérôme LAURENCIN DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes	Directeur de thèse

Invités :

Jean-François BLACHOT INGENIEUR DOCTEUR, CEA-Grenoble	Co-encadrant de thèse
Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA-Grenoble	Co-encadrant de thèse

Remerciements

Pour commencer, je souhaiterais remercier les membres de mon jury pour leurs commentaires sur mes travaux et les échanges très enrichissants que nous avons eu. Merci à Dominique Chamoret et Yann Meyer, qui ont accepté de rapporter mon travail de thèse, en facilitant grandement ma préparation aux questions avec leurs rapports très détaillés. Merci à Laurent Baillet, qui a assuré la présidence de ce jury. Enfin, je souhaiterais remercier particulièrement Christophe Bouvet, qui en plus d'examiner mon travail, m'a permis de profiter de son expertise sur la simulation des matériaux fibreux sur l'ensemble de ma troisième année de thèse, et sans qui le quatrième chapitre de ce manuscrit n'aurait pas la même envergure.

Ensuite, je tiens à remercier mon équipe encadrante, pour m'avoir aiguillé durant ces trois années, et m'avoir permis de progresser tant sur les aspects scientifiques que sur le plan humain. Merci Jérôme d'avoir dirigé ma thèse, et m'avoir soutenu lorsque j'ai commencé à m'éloigner de l'application pour partir sur un sujet plus fondamental de matériau à l'échelle des fibres. Merci Jean-Philippe de m'avoir partagé ton expérience sur l'assemblage des piles, et pour tes nouvelles idées pour approfondir la compréhension de chaque modèle. Merci enfin Jean-François pour ton accompagnement au quotidien, et de m'avoir fait profiter de toute ton expertise sur le plan expérimental les piles à combustible en général. Je pense avoir trouvé la complexité que je suis venu chercher en commençant cette thèse !

Je voudrais également remercier les personnes qui m'ont apporté une aide extérieure au cours de mes trois années à étudier les GDLs.

Merci d'abord à Gérard Delette et Patrice Mele, qui m'ont fait profiter de leur regard extérieur lors des trois CSIs, m'apportant à chaque fois de nouvelles pistes. Merci également à Christophe Carral pour les discussions sur la modélisation de la GDL.

Je souhaiterais également remercier ceux qui m'ont formé et permis d'utiliser différents équipements de caractérisation : Denis, Johannes, Laure, Frédéric et Clémence. Sur les aspects numériques, merci à ceux qui m'ont fait gagner du temps en prenant sur le leur pour me montrer les différents logiciels : Fabien, Maxime, Amira, Jean-Baptiste. En particulier, merci Jean-Baptiste de m'avoir permis l'accès aux licences et aux serveurs de calcul. Merci enfin à tous ceux que je n'ai pas mentionné, et qui m'ont partagé leurs idées en discutant de mes travaux.

Je souhaiterais ensuite remercier l'ensemble des personnes du LCP, avec qui j'ai passé ces 3 belles années. Je garderai en mémoire nos pauses cafés animées (toujours bienveillant, sans jamais vanner personne), les sorties sportives à l'escalade ou en montagne, et les soirées au Neptune à 20 sur des tables 8 personnes.

Je n'arriverai jamais à citer tout le monde, mais je tiens à remercier : Pierre (aka Graou, mon copain de promo de thèse qui a traversé les galères en même temps), Fabien (désolé pour les autres coboureaux qui nous ont supporté ensemble !), Thibaut (essaye d'aller au bout de ta thèse avant de tomber dans une crevasse !), Thomas C (et ses saluts toujours amicaux), Guillaume (champion de l'aigreur et des quizz géographiques), Clémence et Vlad (ou la gentillesse incarnée), Louis (auteur du fameux fait marquant Lapin), Armelle (2/2 pour les pieds, attention aux coudes !), Eugénie (pédantix en 1 coup, qui dit mieux ?), Flo et Flo (vous avez montré l'exemple de la thèse

avec 1 an d'avance !), Bertrand (pour galérer ensemble sur la tomo), Claire (de bonne humeur de l'Ekiden jusqu'au labo), Benoit (vu le postit !), Mylène (au plaisir de comparer les meilleures brasserie de Lorraine !).

Je remercie également la bande de copains de Grenoble : Alexia, Max, Nono, Clem. Nos différentes sorties sportives à l'escalade, au ski, en planche à voile, au handball (le traquenard valait le coup Nono ?) ou en randonnée ont bien justifié le réconfort trouvé au bar (la Lacrima est elle bien une bière d'exception ?).

Un merci tout à particulier à vous, Quentin et Marine, pour tous les moments partagés, que ce soit pour des dîners autour d'un appareil à raclette ou autour d'un saucisson en montagne, ou encore des soirées jeux de société.

Merci aussi à vous, les copains de Montpellier (ou maintenant de Tubingen, Chantilly, Angers et Lausanne) : Baptiste, Dimitri, Mathilde, Margaux et Pierre. C'est toujours un plaisir de vous retrouver au cours de nos week-ends, le plus souvent placés sous le signe de repas diététiques (sauf un petit écart, autorisé pour manger des bonbons seulement si c'est en rando), de la grande chanson (à 8.34€ en Suisse c'est forcément un chef d'œuvre), et de toujours beaucoup de rires. Et sans oublier le mot clé : truelle !

Merci d'avoir été là pour ma soutenance, ça m'a fait très plaisir !

Enfin, je souhaiterais remercier ma famille pour leur soutien. En particulier, merci à mes parents, pour leur éducation qui a a initié mon parcours scolaire et m'a mené vers cette réussite.

Et pour finir, je voudrais te remercier toi, Martine. Merci pour tout, pour ta bonne humeur au quotidien, pour ton soutien lorsque j'en avais besoin, pour me faire rire, et de t'être occupée de moi pendant ma rédaction (et m'avoir supporté !). La thèse s'ajoute à tout ce que nous avons vécu ensemble, et j'ai hâte des prochaines étapes à venir.

Table des matières

Abbréviations et notations **8**

Introduction Générale **11**

1 Etude bibliographique **15**
1.1 Aperçu des piles à combustible de type PEMFC 15
1.1.1 Historique des piles à combustible 15
1.1.2 Principe de fonctionnement et structure d'une PEMFC 16
1.1.3 Test de performances : courbe de polarisation 19
1.2 Influence de la mécanique sur le fonctionnement de la pile 20
1.2.1 Impact sur les propriétés de conductivités électrique et thermique 21
1.2.2 Impact sur le transport de masses 24
1.2.3 Impact sur les performances et la durabilité de la cellule PEMFC 30
1.2.4 Effet de la pression à l'échelle du stack 33
1.2.5 Résumé de l'effet de la pression d'assemblage 38
1.3 Comportement mécanique de la GDL 40
1.3.1 Microstructure du matériau 40
1.3.2 Etude expérimentale du comportement mécanique de la GDL 45
1.3.3 Modélisation comme un matériau homogène 50
1.3.4 Simulation à l'échelle de la microstructure 57
1.4 Discussion et sujet de l'étude 64

2 Comportement de la GDL sous compression uniforme **67**
2.1 Comportement en compression hors plan 68
2.1.1 Méthode expérimentale 68
2.1.2 Résultats expérimentaux et exploitation 69
2.1.3 Conclusion sur le comportement en compression uniforme de la GDL . . . 74
2.2 Modélisation du comportement homogène 75
2.2.1 Description du modèle éléments finis 75
2.2.2 Ajustement du module d'Young par une fonction polynomiale 76
2.2.3 Comportement cyclique de matériaux fibreux 79
2.2.4 Conclusion sur la modélisation homogène de la GDL 87
2.3 Conclusions 88

3 Impact de la compression hétérogène sur la réponse mécanique de la GDL **91**
3.1 Caractérisation expérimentale de l'impact des motifs 92
3.1.1 Méthode expérimentale 92
3.1.2 Résultats expérimentaux 95
3.1.3 Conclusion sur le comportement de la GDL sous compression hétérogène . 100
3.2 Simulation du chargement hétérogène avec les modèles continus 101
3.2.1 Description du modèle 101
3.2.2 Impact des hypothèses de simulation 104

3.2.3 Impact de la taille des motifs . . . 108
3.2.4 Conclusion sur la simulation du chargement hétérogène par des modèles continus . . . 111
3.3 Interprétation des phénomènes observés . . . 112
3.3.1 Ruptures de fibres . . . 113
3.3.2 Rupture des liens entre fibres . . . 114
3.3.3 Effet de la taille des motifs . . . 115
3.3.4 Conclusion sur l'interprétation de la réponse mesurée de la GDL sous compression hétérogène . . . 118
3.4 Conclusions . . . 119

4 Etude à l'échelle de la microstructure fibreuse 121
4.1 Génération de la microstructure . . . 122
4.1.1 Algorithme de génération de microstructure . . . 122
4.1.2 Détermination des données d'entrée . . . 125
4.1.3 Représentativité du volume . . . 128
4.1.4 Conclusion sur l'algorithme de génération de microstructure . . . 132
4.2 Modèle de compression de la microstructure fibreuse . . . 133
4.2.1 Présentation du modèle éléments finis . . . 133
4.2.2 Calibration des paramètres en compression uniforme . . . 141
4.2.3 Conclusion sur le modèle de compression uniforme de la microstructure de GDL . . . 150
4.3 Etude de l'impact des motifs dents/canaux . . . 151
4.3.1 Modification du modèle . . . 151
4.3.2 Impact de la compression hétérogène . . . 153
4.3.3 Conclusion sur l'évaluation numérique de l'impact des motifs . . . 161
4.4 Conclusions . . . 162

5 Conclusions et perspectives 163
5.1 Comportement mécanique de la GDL . . . 163
5.2 Impact des connaissances générées sur les systèmes PEMFCs . . . 165
5.3 Perspectives . . . 169
5.3.1 Limitations et amélioration du modèle mécanique de microstructure . . . 169
5.3.2 Vers un cas d'étude plus général . . . 171
5.3.3 Exploitation des modèles pour des simulations multiphysiques . . . 174

References 176

A Traitement et exploitation des essais en compression uniforme 197
A.1 Traitement de la courbe à vide des essais de compression . . . 197
A.2 Dérivation des données expérimentales . . . 198
A.3 Définitions de la déformation et de la contrainte . . . 199
A.3.1 Définitions dans le cas général . . . 199
A.3.2 Lien aux mesures expérimentales dans le cas de la compression uniforme . . . 200

B Extension du modèle de matériau fibreux en grandes transformations 202
B.1 Calcul de la contrainte hors plan . . . 202
B.2 Calcul de l'état de contrainte triaxiale . . . 204
B.3 Calcul des composantes de la matrice jacobienne . . . 204

C Etudes de convergence sur les modèles éléments finis **206**
C.1 Comparaison algorithme stationnaire et temporel avec le modèle de Kleemann . 207
C.2 Sensibilité à la taille de maille 207
C.3 Sensibilité au coefficient de cisaillement hors-plan 208
C.4 Sensibilité au congé ajouté aux dents 210

D Compléments sur l'étude de l'impact des motifs **211**
D.1 Effet des motifs sur la simulation éléments finis avec le modèle de Carral et Mele 211
D.2 Complément sur la visualisation de l'endommagement de la GDL 213
D.2.1 Images MEB de GDL enrobée 213
D.2.2 Rupture de fibres 213
D.2.3 Rupture des liens entre les fibres 214

E Synthèse de la littérature sur les propriétés de microstructure de GDL **215**

F Compléments sur le modèle de compression de la microstructure de GDL **217**
F.1 Discussion sur le modèle explicite 217
F.2 Dispersion entre les essais réalisés pour plusieurs tirages de la microstructure . . 219
F.3 Effet de la taille du volume généré 220
F.4 Implémentation de la loi de comportement des jonctions 221
F.4.1 Loi d'écoulement des jonctions élastoplastiques 221
F.4.2 Critère de rupture de la seconde branche 222
F.5 Effet d'une loi avec plasticité parfaite 223

Abbréviations et notations

Abbréviations

PEMFC	Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons
AME	Assemblage Membrane Electrode
GDL	Couche de Diffusion de Gaz
MPL	Couche microporeuse
PTFE	PolyTetraFluoroEthylène
1D, 2D, 3D	Relatif à 1, 2 et 3 dimensions
PAN	PolyAcryloNitrile
MEB	Microscope Electronique à Balayage
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
wt%	Pourcentage massique
VER	Volume Elementaire Représentatif

GDL à l'étude

SGL 22AA	Papier de fibres de carbone avec liant carbonisé, additifs conducteurs
SGL 29BA	22AA + traitement PTFE
SGL 22BB	29BA + MPL

Notations générales

CR	Taux de compression
ϕ	Porosité
τ	Tortuosité
D_{eff}	Coefficient de diffusivité effectif
m_s	Masse surfacique de la GDL
$\left(\underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z\right)$	Système d'axe cartésien

Grandeurs expérimentales

σ_C	Contrainte de mise en contact de la GDL
e_0	Epaisseur initiale, mesurée pour σ_C
e	Epaisseur de la GDL (compression uniforme)
F	Force mesurée expérimentalement
p	Pression appliquée (compression uniforme)
e_m	Epaisseur mesurée sous les dents
$p_m = F/S_{tot}$	Pression moyenne (compression hétérogène)
S_{tot}	Surface totale du motif
$S_{contact}$	Surface de contact entre les dents et la GDL
$K = \lvert\partial p/\partial e\rvert$	Raideur sous compression uniforme
$K_a = \lvert\partial p_m/\partial e_m\rvert$	Raideur apparente sous compression hétérogène
ρ	Densité relative de fibres

Comportement mécanique de la GDL

$\underline{u}$	Tenseur déplacement
$\underline{\underline{F}}$	Tenseur gradient de déformation
J	Jacobien de la transformation
$\underline{\underline{E}}$	Tenseur des déformations de Green Lagrange
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	Tenseur des déformations linéarisées
ε^v	Déformation volumique
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tenseur des contraintes de Cauchy
$\underline{\underline{S}}$	Second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff
$E_i,\ G_{ij},\ \nu_{ij}$	Composantes de module d'Young, module de cisaillement et coefficient de Poisson dans le modèle élastique orthotrope de GDL
E_z^{sec}	Module d'Young sécant
E_z^{tan}	Module d'Young tangeant

Modèle de Carral et Mele

σ_P	Contrainte process
σ_M	Contrainte maximale subie lors de l'histoire de chargement
ρ_1	Densité relative de fibres initiale
$A_1,\ n_1,\ n_2,\ n_3(\sigma_M)$	Paramètres ajustés du modèle

Paramétrisation des motifs dents/canaux

l_{dent}	Largeur de dent
l_{canal}	Largeur de canal
"Motif l_{dent}/l_{canal} "	Dimension des motifs
$r_l = l_{canal}/l_{dent}$	Ratio de largeurs

Propriétés de microstructure

$l_x \times l_y$ mm^2	Volume généré de largeurs $l_x \times l_y$ et d'épaisseur e_0
(θ, φ)	Coordonnées polaires pour la génération de fibres
f_β	Densité de probabilité de Schladitz de paramètre β
D_θ	Déviation de l'orientation des fibres par rapport à la loi théorique
d	Distance entre deux fibres
d_{CL}	Paramètres fixant la distance maximale entre deux fibres liées
$x_f,\ x_b,\ x_s$	Fraction volumique de fibres, de liant/additifs et de solide totale

Fibres de carbone

E_f	Module d'Young des fibres de carbone
ν_f	Coefficient de Poisson des fibres de carbone
ρ_f	Masse volumique des fibres de carbone
d_f	Diamètre des fibres de carbone

Propriétés des jonctions

$\underline{u},\ \underline{F}$	Allongement et force appliqués au ressort
$\underline{u}^{el},\ \underline{u}^p$	Parties élastique et plastique de l'allongement
k_1	Raideur jonction espèces carbonées
F_y	Limite élastique avec fonction d'écrouissage
λ	Coefficient d'écrouissage
u_{lim}	Limite élastique initiale en allongement
k_2	Raideur additionnelle induite par le PTFE
$u_{R_I},\ u_{R_{II}}$	Limites à rupture en mode I et II respectivement

Introduction Générale

Le dérèglement climatique constitue un défi majeur pour l'humanité au XXIe siècle. A ce jour, les signaux d'alarme se multiplient sous la forme de phénomènes météorologiques extrêmes. La responsabilité de l'homme sur le réchauffement de la planète ne peut être remise en cause et fait l'objet d'un consensus scientifique, traduit par les différents rapports du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental pour l'Evolution du Climat) [1]. Ce réchauffement a déjà atteint $+1.1\,°C$ sur la dernière décennie par rapport à l'ère préindustrielle. Pour endiguer le changement climatique, des actions politiques sont nécessaires, à l'image des Accords de Paris de 2015, ratifiés par 196 pays qui s'engagent pour l'objectif commun de limiter le réchauffement à $+1.5\,°C$ [2].

La principale cause de réchauffement réside dans les émissions de gaz à effet de serre dont notamment le dioxyde de carbone, résultant majoritairement de l'utilisation généralisée des combustibles fossiles. En particulier, le secteur des transport représente 24% des émissions mondiales de CO_2 selon l'Agence Internationale pour l'Energie, et 43% des émissions en France [3]. Ce secteur contribue donc majoritairement à ces émissions, qu'il apparaît primordial de réduire.

Le premier moyen d'action est un changement profond des habitudes en termes de transports, en privilégiant lorsque c'est possible les transports en commun ou le vélo, et en favorisant le covoiturage. Lorsque le transport routier reste nécessaire, la réduction des émissions de gaz à effet de serre passe par le développement d'alternatives aux moteurs à combustion. Pour accélérer cette transition, l'Union Européenne a notamment prévu l'interdiction à la vente de véhicules thermiques neufs pour 2035.

Deux principales pistes technologiques émergent comme des alternatives crédibles : les batteries électriques et les piles à hydrogène. Les batteries, avec leur succès croissant dans le domaine des véhicules électriques, ont ouvert la voie à une électrification progressive des transports, et présentent à ce jour une plus grande maturité technologique. En parallèle, les piles à combustible donnent la possibilité de surmonter certaines des limitations des batteries, offrant des temps de recharge plus rapides et une autonomie étendue. L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique, pourrait jouer un rôle clé dans la transition énergétique, fournissant une solution viable pour les applications nécessitant une densité énergétique élevée, notamment pour la mobilité lourde [4, 5].

Le développement des piles à combustible a explosé au cours des deux dernières décennies. Aujourd'hui, la commercialisation des véhicules électriques à pile à combustible fait face à trois enjeux majeurs : l'amélioration des performances, l'abaissement du coût et le contrôle de la durabilité [6].

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) se présentent sous la forme d'une structure multicouches, chaque composant jouant un rôle clef dans le fonctionnement de la pile. Dans ce cadre, les performances des PEMFCs sont notamment largement dépendantes de la compression des couches de diffusion des gaz (GDL pour « Gas Diffusion Layer ») appliquée au cours de l'assemblage initial puis contrôlée par le système de serrage. Malgré cette influence notable, les études tenant compte des problématiques mécaniques restent à la marge dans le développement des piles.

Une GDL est un matériau composé de fibres de carbone présentant une grande porosité. A l'échelle macroscopique, son comportement en compression hors plan est fortement non linéaire et irréversible. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire ce comportement en considérant la GDL comme un matériau continu avec un comportement homogène.

Dans l'application PEMFC, la GDL n'est toutefois pas sollicitée en compression uniforme, mais subit d'importantes déformations hétérogènes en étant comprimée par les motifs des réseaux fluidiques des plaques bipolaires. Dans ce contexte, l'objectif des travaux de thèse présentés dans ce rapport est d'identifier l'influence des motifs sur le comportement macroscopique de la GDL.

Après une brève description du fonctionnement et de la structure des PEMFCs, le **Chapitre 1** dresse un état de l'art relatif à l'influence de la pression d'assemblage sur le fonctionnement des piles à combustible. Cela met en évidence le rôle prépondérant de la mécanique à toutes les échelles de la PEMFC sur ses performances. Dans un second temps, la littérature relative aux GDLs et à leur comportement mécanique est détaillée. Cette étude bibliographie met en évidence les limites actuelles des modèles et de la compréhension du comportement mécanique de la GDL, et fait ainsi émerger la problématique traitée dans cette thèse.

Le **Chapitre 2** synthétise les résultats des caractérisations répertoriées dans la littérature appliquées à la GDL sélectionnée pour notre étude. Le comportement du matériau est donc caractérisé expérimentalement sous une sollicitation en compression uniforme. Deux modèles de matériau continus et homogènes sont ensuite implémentés.

Dans le **Chapitre 3**, un chargement plus représentatif de l'application PEMFC est considéré. La réponse mécanique de la GDL sous la compression hétérogène de motifs dents/canaux est évaluée expérimentalement. Les simulations réalisées avec les modèles de matériaux homogènes précédemment implémentés sont comparées aux résultats expérimentaux. Les limitations des modèles actuels sont discutées et des interprétations fondées sur des mécanismes microstructuraux sont proposées pour expliquer le comportement singulier de la GDL sous compression hétérogène.

Le **Chapitre 4** vient compléter la démarche en proposant une modélisation de la GDL à l'échelle de sa microstructure fibreuse. Un algorithme de génération de microstructure est mis en place, et initialisé à partir de la caractérisation structurale de notre matériau. Le modèle éléments finis est construit suivant les interprétations proposées, de manière à discuter de la validité des différentes hypothèses. Une attention particulière est portée au comportement des jonctions entre les fibres qui semble contrôler la réponse macroscopique de la structure. Les

paramètres du modèle sont calibrés à partir de simulations en compression uniforme, puis le modèle est confronté à un chargement hétérogène représentatif des motifs dents/canaux.

Enfin, le **Chapitre 5** dresse les différentes conclusions de l'étude. En particulier, les résultats sont mis en perspectives par rapport à leurs conséquences sur l'assemblage des PEMFCs. Les perspectives découlant de cette thèse sont présentées et discutées. Elles concernent notamment l'amélioration du modèle mécanique, l'extension vers d'autres cas de charges, et l'application à des simulations multiphysiques.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Aperçu des piles à combustible de type PEMFC

1.1.1 Historique des piles à combustible

L'invention de la pile à combustible est généralement attribuée à Sir William Grove, pour ses travaux entre 1839 et 1849 [7-9]. Il découvre que l'immersion d'une des extrémités de deux électrodes de platine dans une même solution d'acide sulfurique, et de leur seconde extrémité dans des réservoirs distincts de dioxygène et de dihydrogène, résulte en la production d'un courant constant entre les électrodes. Dès lors, il mentionne l'idée de mettre plusieurs cellules en série de manière à augmenter la production d'électricité.

En 1889, Ludwig Mond et Carl Langer développent une batterie alimentée en gaz, lui donnant alors son nom actuel de pile à combustible ("*fuel cell*" en anglais) et sa forme : des cellules connectées en série et séparées par des plaques bipolaires [8, 10, 11]. Néanmoins, le coût élevé du platine met un frein à leurs travaux de recherche.

A partir des années 1930, Francis Bacon travaille à l'Université de Cambridge sur des systèmes de piles à combustible avec des électrodes de nickel fonctionnant à plus de 200 °C. Cette approche fût motivée par la recherche de systèmes n'utilisant pas de métaux nobles [8, 11, 12]. Il présente en 1959 la première application embarquée avec un système pile de 6 kW entraînant un chariot élévateur. En octobre de la même année, Harry Ihrig (Allis-Chalmers Manufactring Company) présente un tracteur équipé de système de pile alcaline de 15 kW fonctionnant à température ambiante, avec plus de mille cellules [8, 11].

En 1955, Thomas Grubb, un chimiste employé par General Electric, modifie la conception générale pour mettre au point la première pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour l'acronyme de l'anglais *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). La membrane, qui est alors composée de polystyrène sulfonaté, doit être humidifiée avec de l'eau pour maintenir une conductivité suffisante (100% d'humidité à 25 °C) [13]. Trois ans plus tard, Leonard Niedrach, également chimiste de General Electric, développe une méthode pour déposer le platine sur la membrane, agissant ainsi comme un catalyseur des réactions électrochimiques [9, 13, 14].

Dès les années 1960, la NASA s'intéresse à la technologie pile à combustible, avec l'objectif

de développer un générateur électrique compact pour les navettes spatiales [12]. Elle contribue alors aux recherches sur les PEMFCs dans le cadre du programme Gemini, en partenariat avec McDonnell Aircraft et General Electrics. Cependant, en raison de problèmes de gestion de l'eau dans les PEMFCs, les piles à combustible alcalines sont privilégiées jusque dans les années 1990 pour les applications spatiales [9, 15].

Depuis les années 1970, les recherches sur les piles à combustible ont porté sur la suppression des limitations de diffusion dans les électrodes, la réduction des coûts de catalyseur, l'amélioration de la performance et l'allongement de la durée de vie [9]. Parmi les différentes technologies existantes, les PEMFCs présentent des avantages certains pour des applications de transport. Elles présentent en effet une haute densité de puissance à des températures et pressions de fonctionnement relativement basses (autour de 60 à 80 °C, 1 à 2 bars). De plus, les PEMFC peuvent changer relativement rapidement de point de fonctionnement afin de fournir la puissance demandée. [9, 16].

1.1.2 Principe de fonctionnement et structure d'une PEMFC

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC repose sur les réactions électrochimiques suivantes [17] :

- A l'anode : oxydation du dihydrogène, selon la demi-réaction d'équation : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$.
- A la cathode : réduction du dioxygène de l'air, qui réagit avec les protons traversant la membrane et les électrons arrivant par le circuit externe pour former de l'eau. L'équation de demi-réaction est : $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$.
- La réaction globale est alors : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ + énergie électrique + chaleur dissipée.

La structure typique d'une cellule unitaire de PEMFC est représentée schématiquement à la Figure 1.1. Plusieurs cellules sont généralement mises en série au sein d'un empilement (*stack* en anglais) afin d'augmenter la puissance produite. La structure typique d'un assemblage est représentée par la Figure 1.2. Les paragraphes suivants décrivent les différents composants des cellules et des assemblages PEMFC.

Membrane et couches catalytiques L'élément central de la PEMFC est la membrane échangeuse de protons (PEM pour *Proton Exchange Membrane* en anglais). Celle-ci doit assurer le transport des protons tout en étant isolante électroniquement et imperméable aux gaz. Le matériau généralement utilisé est un polymère perfluoré sulfoné qui doit être hydraté pour assurer une bonne conduction des protons.

Sur chaque face de cette membrane se trouvent les électrodes ou couches catalytiques. Ces couches actives sont le lieu des réactions électrochimiques. Elle sont composées de particules de carbone sur lesquelles est déposé un catalyseur, généralement du platine. Un ionomère similaire à celui composant la membrane est également présent dans cette couche poreuse de manière à assurer une liaison ionique entre les particules de catalyseur et la membrane.

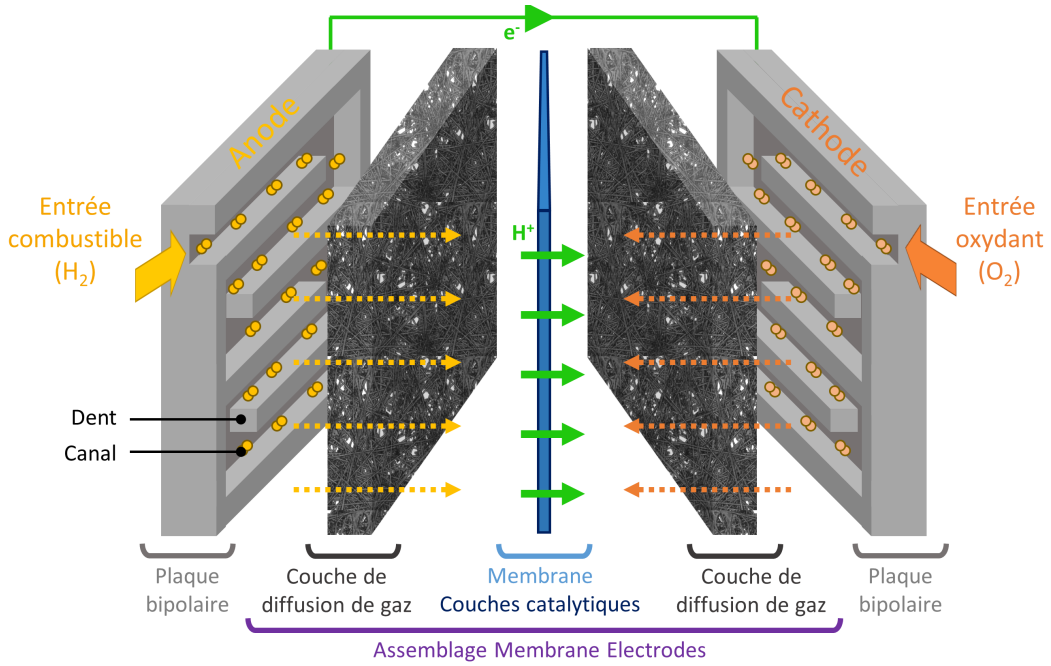


FIGURE 1.1 – Structure typique d'une cellule PEMFC.

Plaques bipolaires De part et d'autre de la membrane dans une cellule PEMFC, les plaques bipolaires assurent l'alimentation en gaz réactifs, le dihydrogène à l'anode et l'air (composé à 21% de dioxygène) à la cathode, ainsi que le collectage du courant électrique (Fig. 1.1). Les plaques bipolaires présentent une répétition de motifs élémentaires composés de canaux (*channels* en anglais), au sein desquels les gaz circulent, et de dents (*lands* ou *ribs* en anglais), qui délimitent les canaux et assurent le contact électrique, thermique et mécanique [18].

Dans l'assemblage en série de plusieurs cellules, les plaques bipolaires sont utilisées pour assurer la connexion électrique d'une cellule unitaire à l'autre, comme représenté à la Figure 1.2. Une unique plaque doit donc distribuer le dihydrogène à l'anode d'une cellule, et le dioxygène à la cathode de la cellule voisine. Par ailleurs, un circuit de refroidissement est intégré dans la plaque bipolaire afin d'évacuer la chaleur produite par la réaction électrochimique exothermique.

A l'origine, les plaques bipolaires étaient majoritairement réalisées en graphite, qui est résistant à la corrosion, chimiquement inerte et bon conducteur. La fragilité du graphite impose une épaisseur importante de plaque bipolaire, incompatible avec les contraintes d'intégration des applications embarquées. Plus récemment, celui-ci a donc laissé place aux plaques métalliques, plus adaptées à la production en grande échelle, plus légères et moins encombrantes pour des applications portables [17, 19-21]. D'autres matériaux sont également à l'étude, notamment des composites ou des plaques bipolaires imprimées. Ces dernières sont actuellement développées au CEA [22, 23], et consistent en la sérigraphie d'une encre conductrice sur un feuillard métallique. Elles présentent des perspectives prometteuses telles qu'un poids réduit et la possibilité de réaliser des motifs de largeur inférieure à ceux des plaques métalliques mises en forme par emboutissage.

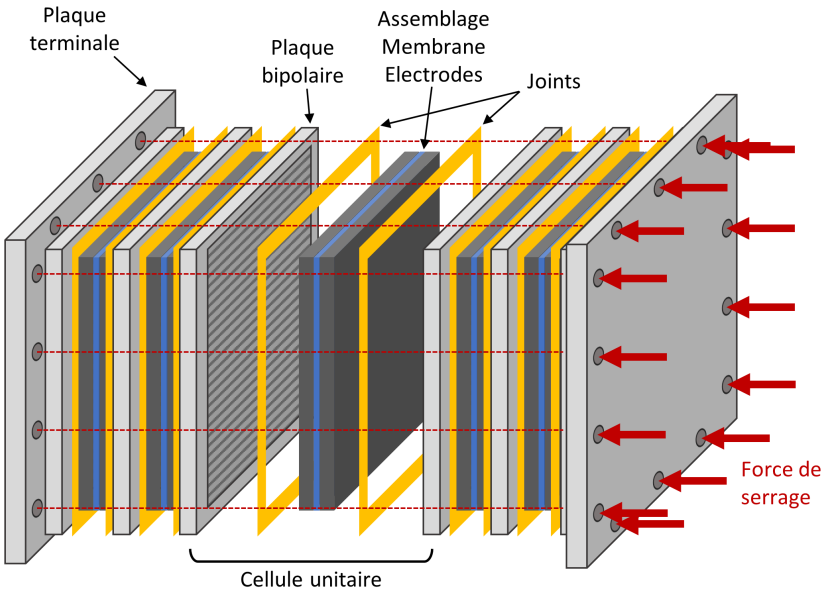


FIGURE 1.2 – Structure typique d'un empilement (*stack*) de cellules PEMFC.

Couches de diffusion de gaz Afin de répartir les gaz depuis les canaux des plaques bipolaires vers la surface des couches catalytiques de la manière la plus homogène possible, des couches de diffusion de gaz (GDL pour *Gas Diffusion Layer*) sont insérées entre ces composants.

Les GDLs doivent également assurer la conduction des électrons entre les différents éléments de l'assemblage. De manière générale, elles doivent permettre les transferts de matière et d'énergie entre les couches catalytiques et les plaques bipolaires, en lien avec les réactions électrochimiques : apport de dioxygène ou de dihydrogène, évacuation de l'eau et de la chaleur produites. Enfin, les GDLs doivent soutenir mécaniquement la structure multicouche lors de l'assemblage du stack.

Une GDL est typiquement composé d'un papier ou feutre de fibres de carbone enchevêtrées, qui subit un traitement hydrophobe avec du Polytetrafluoroethylene (PTFE). De plus, l'une de ses surfaces peut être recouverte d'une couche microporeuse (MPL pour *MicroPorous Layer*), afin d'améliorer la gestion de l'eau et le contact avec la couche catalytique. La structure du matériau et le procédé de mise en forme seront détaillés plus finement dans la section 1.3.1.

L'assemblage composé de la membrane, les couches catalytiques et les deux GDLs est généralement appelé Assemblage Membrane Electrodes (AME).

Plaques terminales et système de serrage Pour assurer le contact électrique et thermique entre les différents composants, une pression est appliquée à l'empilement de cellules PEMFC. Le système de serrage le plus communément utilisé est composé de tirants filetés fixés aux deux plaques terminales par des écrous, qui sont serrés à l'aide d'une clé dynamométrique pour appliquer une compression uniforme [18]. Les plaques terminales sont situées aux extrémités de l'empilement de cellules (Fig. 1.2). La force de serrage étant appliquée inégalement sur des points situées en périphérie des plaques terminales, celles-ci doivent être conçues de manière à fléchir le moins possible, afin de réduire les hétérogénéités de compression appliquée sur la surface active des cellules [24].

Joints Des joints sont placés sur la périphérie de chaque cellule afin d'assurer l'étanchéité de l'assemblage. Ces joints doivent être suffisamment comprimés de manière à empêcher d'une part les fuites vers l'extérieur de la cathode, de l'anode ou du fluide caloporteur, et d'autre part les fuites de gaz internes entre les trois circuits de fluide [25]. Les termes *zone active* et *zone périphérique* sont employés pour désigner respectivement le centre de la cellule où les réactions électrochimiques ont lieu, et le contour des cellules où sont placés les joints.

1.1.3 Test de performances : courbe de polarisation

Une méthode standard pour la caractérisation électrochimique des piles à combustible est l'étude de la courbe de polarisation (Figure 1.3), qui consiste à tracer le potentiel en fonction de la densité de courant pour des paramètres de fonctionnement constants [26]. Cette technique donne des informations sur les mécanismes de perte de performance aussi bien à l'échelle de la cellule unitaire que du stack.

Une courbe de polarisation idéale est définie par trois régions principales (Figure 1.3) [26-28] :

Pertes d'activation Aux faibles densités de courant, les limites cinétiques de la réaction électrochimique causent une décroissance rapide de la courbe de polarisation.

Pertes ohmiques La tension décroit linéairement pour les densités de courant intermédiaires, en raison de la résistance au transport des protons dans la membrane et des électrons dans les autres composants de la cellule.

Pertes de concentration Une chute importante de la tension est observée à haute densité de courant. L'apparition de ce courant limite est dûe à la résistance au transport de masse dans les différents éléments (GDL, canaux des plaques bipolaires, couches catalytiques) qui influe fortement sur la réponse en tension pour les forts débits de consommation des réactifs et de production d'eau.

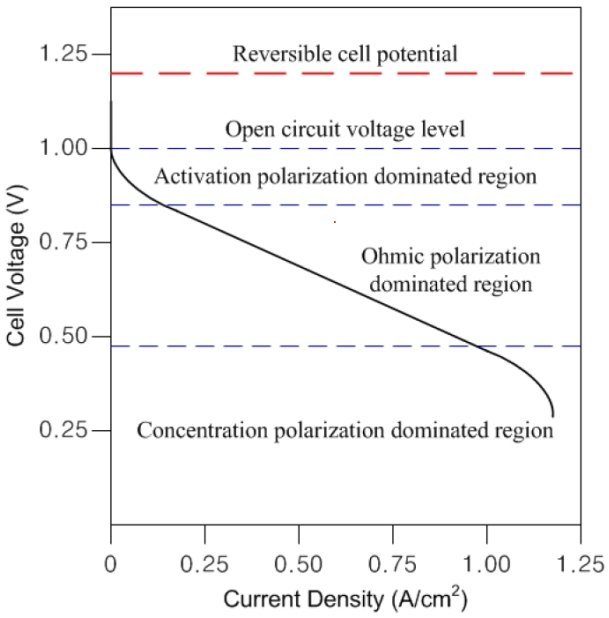


FIGURE 1.3 – Schématisation d'une courbe de polarisation [27].

1.2 Influence de la mécanique sur le fonctionnement de la pile

Lors de l'assemblage et du fonctionnement des PEMFCs, les différents composants subissent des contraintes mécaniques qui influencent leurs propriétés, modifiant ainsi les performances de la pile. Ces contraintes mécaniques sont plusieurs origines :

Pression d'assemblage Comme mentionné en section 1.1.2, une pression globale est appliquée lors de l'assemblage de l'empilement de cellules PEMFC par le système de serrage. Cela entraîne des contraintes de compression dans l'ensemble des composants, avec des effets importants sur le fonctionnement de la pile [18, 29, 30]. En effet, lorsque la pression d'assemblage augmente, la résistance électrique de contact entre les différents composants diminue [31], tandis que la résistance au transport de masse dans les composants poreux augmente [32-34]. Ces phénomènes ont des effets opposés sur les performances de la pile, avec l'existence d'un optimum pour la pression d'assemblage [35].

Cycles hygrothermiques Pour assurer une bonne conduction protonique de la membrane, celle-ci est hydratée, ce qui cause son gonflement [36, 37]. Les cycles d'hydratation/déshydratation de la membrane causent alors des gonflements/dégonflements et donc des contraintes répétées dans la membrane et les composants adjacents [38, 39].

De plus, la chaleur générée lors du fonctionnement de la pile par les réaction électrochimiques exothermiques et par les pertes ohmiques dans les composants [29, 40] induit des variations et des gradients de température. Ceux-ci sont susceptibles d'engendrer des contraintes thermomécaniques dans les différents composants, fortement dépendantes des différences de leurs coefficients d'expansion thermique respectifs.

Vibrations Les PEMFCs ne disposent pas de composants mobiles comme les moteurs à combustion et ne sont donc pas source de vibrations et de bruits. Cependant, dans le cas d'applications embarquées, elles sont sujettes aux vibrations et aux chocs extérieurs. Les études sur le sujet mènent à des résultats contradictoires [29, 30, 41]. Certains travaux observent des effets très importants sur les performances et la durée de vie des piles [42, 43], tandis que d'autres études ne mentionnent que des effets négligeables [44, 45]. Quelques études suggèrent même que des vibrations de faible amplitude et à basse fréquence pourraient avoir un effet positif sur les performances, en améliorant l'évacuation de l'eau [46].

Cycles gel/dégel Comme mentionné précédemment, la membrane doit être hydratée, et de l'eau est produite par la réaction de réduction à la cathode. A l'arrêt de la pile, la température diminue et l'eau contenue dans les différents composants peut geler sous l'effet de températures extérieures négatives. L'expansion volumique lors du processus de solidification peut engendrer de fortes contraintes hétérogènes dans les couches catalytiques et les GDLs, qui disparaissent lors du redémarrage de la pile et du dégel. La répétition de ces cycles gel/dégel peut alors être une cause de dégradations importantes de la PEMFC [29, 30, 47].

Dans le cadre de cette thèse, seulement les contraintes mécaniques causées par l'assemblage ont été considérées. Les sous sections ci-dessous détaillent plus précisément l'impact de ces contraintes sur le fonctionnement de la pile, à travers des études aussi bien expérimentales que numériques.

1.2.1 Impact sur les propriétés de conductivités électrique et thermique

Résistance électrique de contact

Le premier effet de la pression appliquée lors de l'assemblage de l'empilement est l'établissement des contacts électriques entre les différents composants. Lorsque la pression de contact croît, la résistance de contact aux interfaces diminue. La Figure 1.4 représente cette évolution dans le cas du contact entre les GDLs et les plaques bipolaires [31]. Dans ces travaux, Zhang et al. identifient une loi inverse de la forme

$$R_{contact} = a + \frac{b}{p_{contact}} \tag{1.1}$$

où $R_{contact}$ désigne la résistance électrique de contact, $p_{contact}$ la pression de contact et a, b sont des coefficients qui dépendent des matériaux considérés et de leur état de surface. Kleemann et al. observent une évolution similaire de la résistance de contact entre la GDL et la couche catalytique [48].

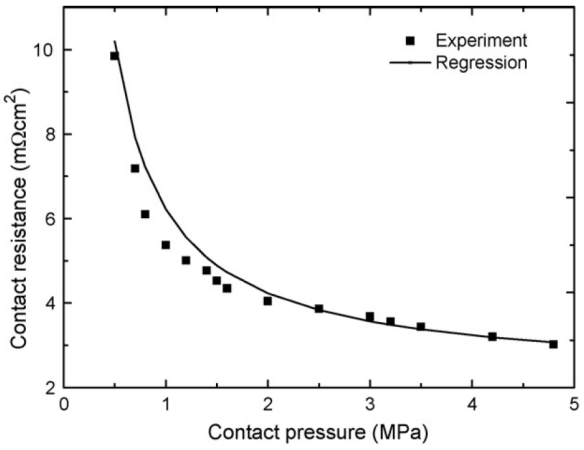


FIGURE 1.4 – Evolution de la résistance électrique de contact entre la GDL et la plaque bipolaire en fonction de la pression de contact [31].

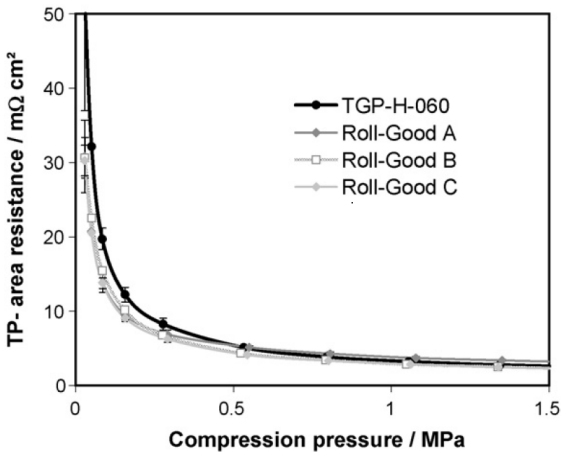


FIGURE 1.5 – Evolution de la résistance volumique hors plan (TP) de la GDL en fonction de la pression appliquée [48].

Résistance volumique hors-plan de la GDL

En plus de diminuer la résistance électrique des interfaces, la pression d'assemblage a aussi pour effet de réduire la résistance électrique volumique hors-plan des GDLs. Cette caractéristique du matériau est plus complexe à mesurer expérimentalement, en raison de la faible épaisseur de la GDL (de l'ordre de 200 µm) ne permettant pas de mettre en place les montages classiques à quatre pointes [48, 49]. Il peut alors être nécessaire de développer de nouveaux outils de mesure adaptés à l'échelle du matériau [48]. Une autre méthode décrite par Nitta et al. [50]

consiste à mesurer la résistance de la GDL entre deux plaques, cependant cela met alors en série la résistance volumique et les résistances de contact avec chacune des deux plaques. Pour découpler les deux grandeurs, qui évoluent chacune avec la pression d'assemblage, ils font varier l'épaisseur de la GDL en empilant plusieurs échantillons, ce qui augmente la résistance volumique sans modifier la résistance de contact.

L'évolution de la résistance de volume en fonction de la pression appliquée mesurée par Kleemann et al. pour plusieurs références de GDL est représentée à la Figure 1.5 [48]. Comme pour la résistance de contact, on observe une loi inverse avec une très grande résistance pour les faibles pressions, qui diminue lorsque la pression augmente.

Ye et al. ont relié cette évolution aux changements volumiques dans la GDL en réalisant des tomographies aux rayons X sous différents taux de compression [1] [51]. Lorsque la GDL est comprimée, de nouveaux points de contact entre les fibres apparaissent, et la surface des zones déjà en contact augmente (Figure 1.6). Qualitativement, le nombre de chemins pour le transport des électrons augmente, expliquant ainsi la diminution de la résistance durant la compression.

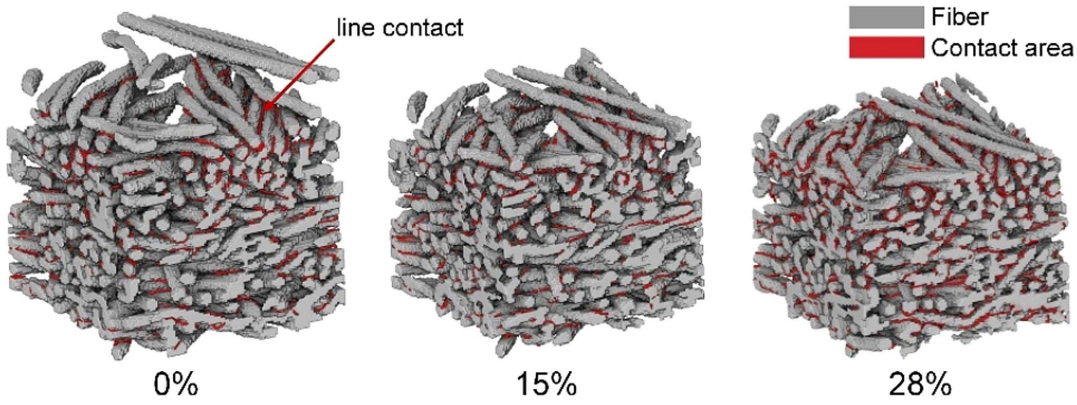


FIGURE 1.6 – Evolution des points de contact dans la GDL en fonction du taux de compression [51].

Résistance volumique dans le plan de la GDL

En plus du transport des électrons hors-plan entre les couches catalytiques et les plaques bipolaires, la GDL doit également assurer une conductivité dans son plan. En effet, le contact électrique avec les plaques bipolaires ne se fait qu'au niveau des dents, tandis que les réactions électrochimiques doivent se réaliser sur toute la surface de la couche catalytique [52].

Plusieurs travaux reportent que la résistance totale dans le plan est indépendante de pression appliquée à la GDL, car il n'y a pas de nouveaux contacts dans le plan [48, 50]. Lorsque l'épaisseur de la GDL diminue, la conductivité locale augmente donc linéairement en raison de l'augmentation du nombre de fibres par unité de surface.

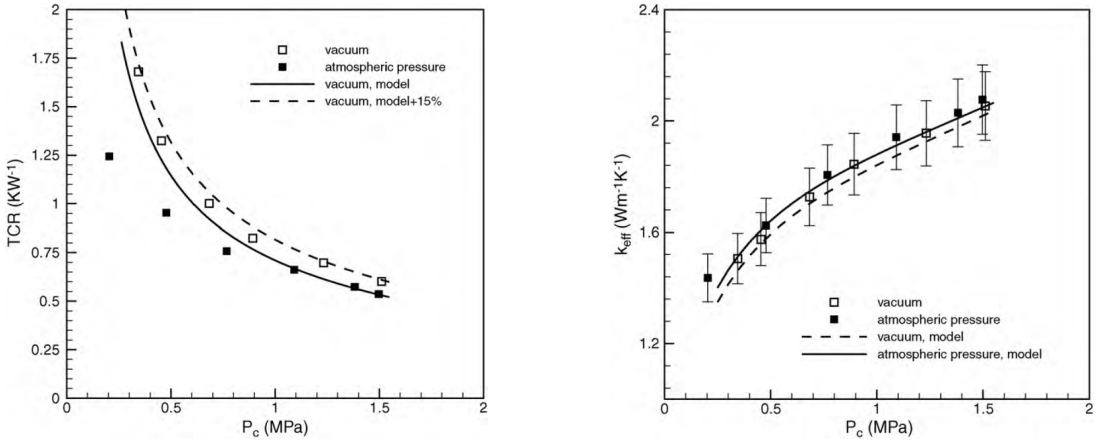
1. Dans le domaine des PEMFCs, le **taux de compression** est un terme régulièrement employé pour désigner la déformation imposée à la GDL. Il correspond à la déformation nominale, i.e. $CR = \Delta e/e_0$ avec CR le taux de compression (pour son acronyme anglais *Compression Ratio*), e_0 l'épaisseur initiale et Δe la variation d'épaisseur de la GDL.

Conductivité thermique

La GDL joue également un rôle pour la régulation thermique des cellules, puisqu'elle doit permettre l'évacuation de la chaleur produite par les réactions électrochimiques et les pertes ohmiques vers les circuits de refroidissement intégrés dans les plaques bipolaires. Plusieurs études rapportent des tendances similaires aux propriétés électriques pour lier les résistances thermiques volumique et aux interfaces à la pression de contact [21, 53, 54]. Les mesures de Sadeghi et al. sont représentées pour illustrer ces effets à la Figure 1.7. La résistance de contact entre la GDL et les plaques en acier inox utilisées pour les expériences décroît rapidement avec la pression de contact. A l'inverse, la conductivité thermique effective de la GDL, qui correspond à l'inverse de la résistance hors plan par unité de longueur, croît avec la pression de contact.

Cette équivalence entre les propriétés thermiques et électriques est également exploitée dans les travaux de modélisation de ces phénomènes à l'échelle de la microstructure. Une étude de García-Salaberri et al. considère par exemple les conductivités électrique et thermique sans distinction entre les deux, comme le résultat d'une même simulation avec la méthode de Boltzmann sur réseau [55]. Cependant, pour proposer un modèle plus complet, Zhu et al. mentionnent que si les fibres de carbone constituent effectivement des chemins pour les conductions électrique et thermique, la phase poreuse contribue également à la conduction thermique par l'intermédiaire des transports de fluides [56].

Cet effet des gaz sur les transferts thermiques est visible dans les mesures expérimentales de Sadeghi et al. [53]. En effet, les mesures sous pression atmosphérique présentent une conductivité thermique effective légèrement plus élevée que sous vide (Fig. 1.7b), démontrant un transfert de chaleur additionnel mais relativement inefficace (moins de 3% de différence). De même, la résistance de contact est réduite dans les essais sous pression atmosphérique par rapport aux essais sous vide (Fig. 1.7a), car l'air remplit le volume entre les surfaces de contact et fournit donc un chemin additionnel pour le transfert thermique. Lorsque la pression de contact augmente, l'aire du contact entre les deux surfaces croît et l'écart entre la mesure sous vide et sous pression atmosphérique est moins marqué.



(a) (b)

FIGURE 1.7 – Influence de la pression de contact P_C sur (a) la résistance thermique de contact TCR et (b) la conductivité effective k_{eff} de la GDL [53].

1.2.2 Impact sur le transport de masses

La force appliquée à l'assemblage PEMFC induit des déformations des différents composants, ce qui modifie la microstructure et donc les propriétés de transport de masses dans la phase poreuse. La GDL est l'élément qui subit la déformation la plus importante, et par conséquent le composant au sein duquel les effets sont les plus marqués.

Propriétés de transport dans la GDL

Pour décrire la morphologie de la phase poreuse de la GDL ainsi que sa capacité à diffuser les gaz, plusieurs grandeurs et mesures sont utilisées.

Porosité La porosité correspond à la fraction volumique de vide dans un matériau. La porosité moyenne peut être estimée à partir du ratio entre la masse volumique apparente de la GDL par rapport à la masse volumique réelle de la phase solide :

$$\phi = 1 - \frac{m_s}{\rho_s \cdot e} \tag{1.2}$$

où m_s désigne la masse surfacique de l'échantillon, qui est aisément mesurable, ρ_s la masse volumique moyenne de la phase solide, qui est de l'ordre de 1.6 à 1.9 gcm^{-3}, et e l'épaisseur de la GDL [52]. L'épaisseur initiale de la GDL est toujours compliquée à estimer car ce matériau est très peu rigide, et la pression appliquée par l'outil de mesure n'est pas nulle. Cette valeur est donc généralement donnée pour une pression donnée dans les données constructeurs [57]. Il apparait directement de la relation 1.2 que la porosité dépend de l'état de déformation de la GDL, du fait de la dépendance à l'épaisseur.

Distribution de tailles de pores La porosité moyenne ne donnant pas d'information sur la géométrie des pores, cette grandeur peut être complétée par la distribution de tailles de pores. Néanmoins, son estimation est compliquée car la GDL constitue un réseau de pores irréguliers et interconnectés plutôt qu'un ensemble discret de pores [52]. Pour cette raison, différentes méthodes de mesures peuvent donner des distributions variables pour un même matériau.

Tortuosité La tortuosité d'un milieu poreux est une grandeur qui décrit le fait que les fluides ne peuvent pas passer en ligne droite directe mais en empruntant un chemin plus long. Cependant, il n'existe pas de définition universelle pour décrire ce paramètre.

En deux dimensions (2D), un modèle mathématique simple consiste à considérer le ratio $\tau = L_{réel}/L_{droit}$, où $L_{réel}$ est le chemin réel au travers du milieu tandis que L_{droit} est le chemin virtuel en ligne droite [58].

En trois dimensions (3D), Tötzke et al. étudient la tortuosité géométrique, qu'ils définissent comme la distance euclidienne du chemin le plus court dans un graphe géométrique tridimensionnel (3D) représentant tous les chemins au travers de la phase poreuse, divisée par l'épaisseur du matériau [33].

Coefficient de diffusion Dans un milieu poreux, la diffusion des gaz est influencée par les propriétés de la microstructure. Le coefficient de diffusion effectif peut être défini par :

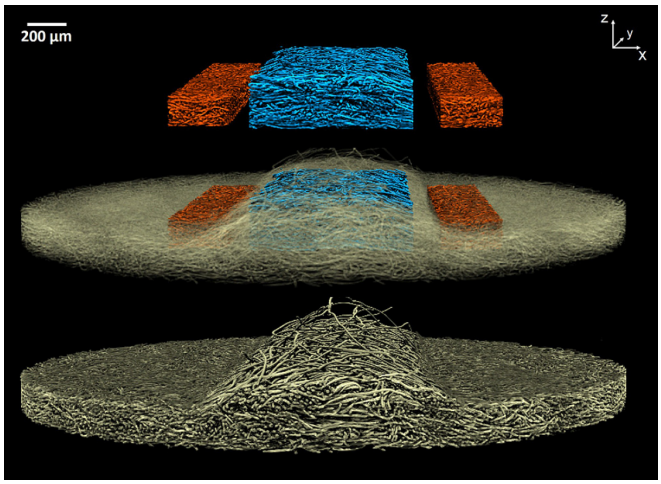
$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{\phi\,\beta}{\tau^2} \tag{1.3}$$

où D_0 désigne le coefficient de diffusion dans les gaz, sans résistance de la microstructure, et β est la constrictivité du milieu poreux [59, 60]. Complémentaire à la tortuosité, la constrictivité décrit la variation de section des chemins au travers du milieu. Difficile à estimer en pratique, son influence est souvent négligée lors de l'étude des GDLs, et l'équation 1.3 se réécrit $D_{\text{eff}} = D_0\,\phi/\tau^2$ [59, 61, 62].

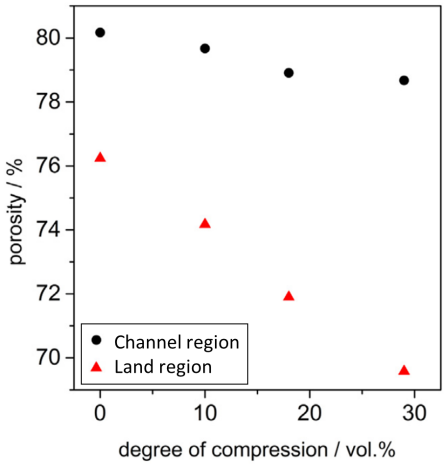
Sous l'effet de la pression d'assemblage, la GDL se déforme, modifiant la microstructure et donc les propriétés décrites ci-dessus. Pour identifier ces effets, un certain nombre d'études procèdent à la reconstruction à partir d'images de tomographie aux rayons X de microstructures de GDLs compressées [33, 34, 61, 62]. Cette méthode d'imagerie consiste à prendre une série de radiographies par rayons X pour différents angles de rotation de l'objet étudié [63] pour ensuite le reconstruire et obtenir une image 3D constituée de voxels en niveaux de gris qui traduisent l'atténuation locale du faisceau.

Pour étudier l'impact de la compression hétérogène de la GDL par les réseaux dents/canaux des plaques bipolaires, Tötzke et al. réalisent un post traitement en définissant des sous volumes dans chaque région, comme représenté par la Figure 1.8a [33]. Leurs résultats montrent une différence claire avec une très forte diminution de la porosité sous les dents, tandis qu'elle reste presque constante sous le canal (Fig. 1.8b). Pour étudier plus en détail cette porosité, ils s'intéressent également à la distribution de tailles de pores, reproduite à la Figure 1.8c. Sous les dents, on peut observer un décalage de la courbe vers les pores plus petits lorsque le taux de compression augmente. Il s'agit d'un effet déjà observé lors de la compression homogène de la GDL par un plan, et également mis en évidence par d'autres études [61]. Sous les canaux, on observe à l'inverse une augmentation du nombre de pores les plus larges ($> 30\,\mu\text{m}$). Cette évolution est liée à l'intrusion des fibres dans le canal lors de la déformation, ouvrant ainsi les pores dans cette région. Cet effet est également rapporté par d'autres auteurs [34, 62, 64].

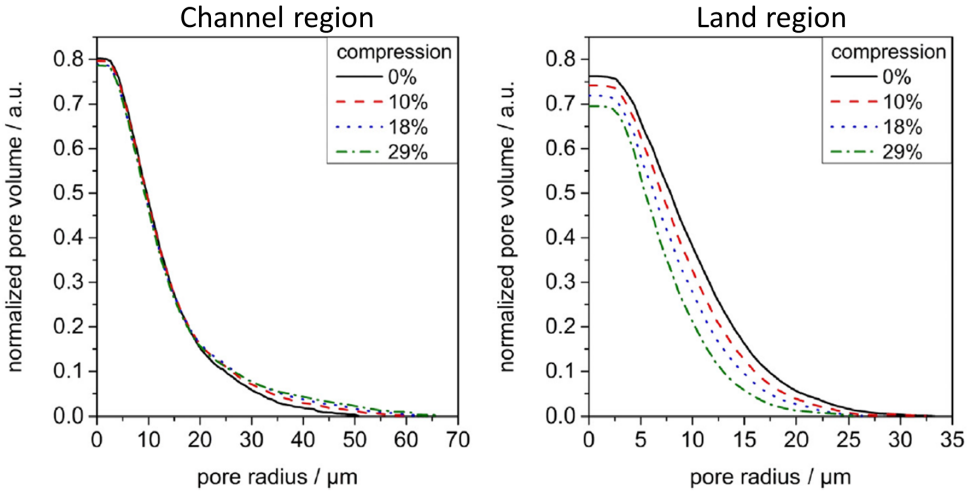
James et al. ont également étudié l'évolution des propriétés de transport de la GDL en fonction de la compression imposée dans un cas de compression hétérogène [34]. Ils ont notamment calculé le coefficient de diffusion effectif dans les 3 directions, i.e. hors-plan, dans le plan parallèlement et perpendiculairement au motif dent/canal. Leurs résultats sont représentés à la Figure 1.9. Comme attendu, le coefficient de diffusion effectif décroît pour toutes les directions lorsque la GDL est comprimée, c'est à dire dans la région sous la dent (Fig. 1.9a). En revanche, on observe sous les canaux une augmentation du coefficient de diffusion hors plan, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la taille de pores mentionnée plus haut (Fig. 1.9b). Ces effets ont également été observés par Kulkarni et al. [62].



(a) Visualisation des sous volumes analysés, correspondant aux régions sous les dents (en rouge) et sous les canaux (en bleu).

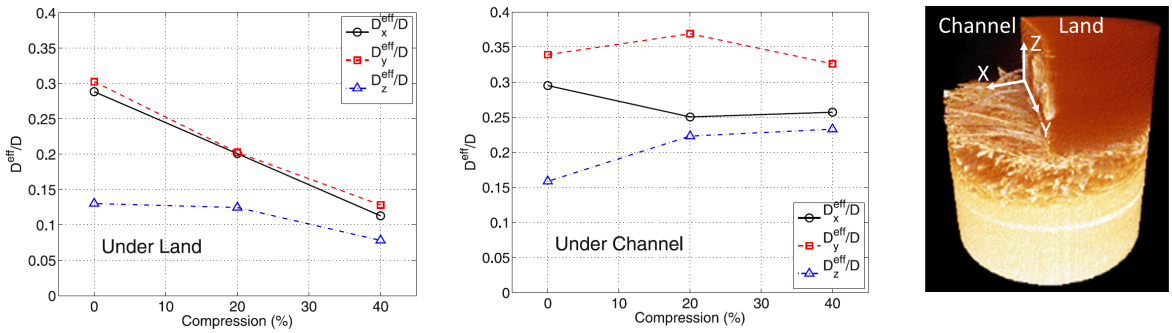


(b) Evolution de la porosité en fonction du taux de compression.



(c) Distribution de tailles de pores continue pour les deux régions à différents taux de compression.

FIGURE 1.8 – Etude de l'impact de la compression hétérogène de la GDL par les réseaux dents/canaux des plaques bipolaires [33].



(a) (b) (c)

FIGURE 1.9 – Impact de la compression de la GDL sur le coefficient de diffusion effectif sous les dents (a) et sous les canaux (b). La sous-figure (c) représente le cas de charge considéré et le système d'axes [34].

Pour décrire l'influence de la compression de la GDL sur la tortuosité, ce paramètre est exprimé en fonction de la porosité, qui varie elle-même avec le chargement comme décrit dans les précédents paragraphes. Holzer et al. utilisent par exemple l'équation de Bruggeman qui indique que $\tau = \phi^{-0.25}$ [59]. Une étude de Zenyuk et al. vise à identifier expérimentalement la relation entre la porosité et la tortuosité [61]. Pour ce faire, ils simulent le phénomène de diffusion dans le milieu par une méthode de Boltzmann sur réseau, afin d'identifier directement le coefficient de diffusion effectif, puis en déduire la tortuosité à partir de l'équation 1.3. En exprimant leurs résultats avec les notations utilisées dans cette section, ils trouvent une relation de la forme $\tau = \phi^{-0.9}$.

Ce type de relation est employé dans des modèles considérant des milieux continus (e.g. méthode éléments finis) visant à prédire les propriétés de transport sous différents cas de charge, ou pour des simulations multiphysiques du fonctionnement de la pile. L'article de García-Salaberri et al. adopte par exemple une version locale de l'équation 1.2 pour avoir le champs de porosité à partir du champs de déformation, puis en déduit le champs de coefficient de diffusion effectif [65].

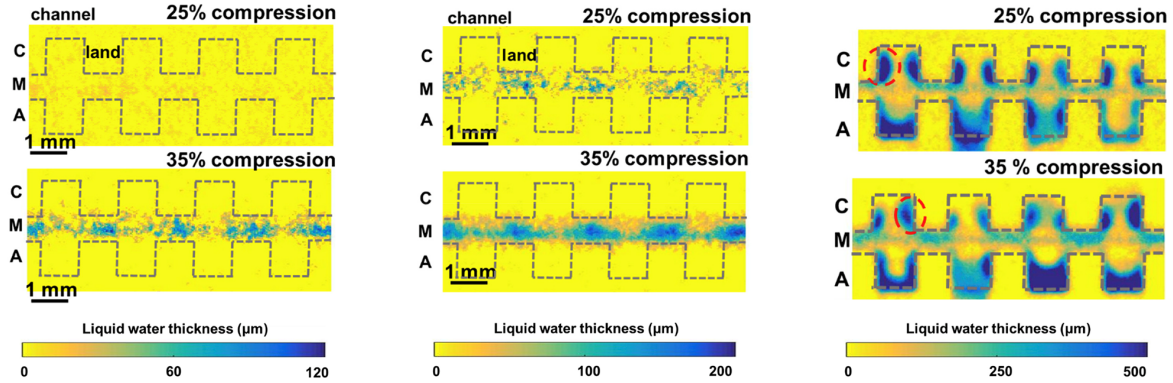
Une autre méthode pour étudier les propriétés de transport de la GDL est la génération de microstructures virtuelles par des algorithmes stochastiques, suivie de l'identification des propriétés de la microstructure [58, 66-70] Ce type d'étude permet l'analyse de certains effets difficilement contrôlables sur des volumes reconstruits à partir de tomographies d'échantillons réels. Par exemple, Nabovati et al. discutent de l'impact des hétérogénéités de porosité au sein de la GDL sur les propriétés de transport [70].

Evacuation de l'eau

Comme il a été évoqué en section 1.1.2, la membrane doit être hydratée pour assurer une bonne conduction protonique. Pour ce faire, les gaz réactifs fournis en entrée sont humidifiés. De plus, de l'eau est produite par la réaction de réduction à la cathode. Néanmoins, un excès d'eau risque de causer le noyage de l'électrode, avec des effets néfastes sur les performances [29, 71]. En effet, dans ces conditions l'eau liquide remplit les pores de la GDL, ce qui a pour effet de bloquer le passage des gaz. Le système doit donc permettre une évacuation efficace de l'eau produite pour éviter ces accumulations d'eau.

Les travaux de Kulkarni et al. ont mis en évidence l'effet de la compression sur la dynamique de l'eau en employant des méthodes d'imagerie neutronique sur une cellule en fonctionnement [32]. La Figure 1.10 représente la quantité d'eau accumulée dans la cellule sur une vue transverse, pour différentes densités de courant et pour deux taux de compression de 25% et 35%. Pour chaque densité de courant, il apparaît nettement que le taux de compression le plus élevé induit une accumulation d'eau plus importante. Lorsque la densité de courant croît, la cinétique de la réaction s'accélère et la production d'eau à la cathode également. Pour une faible densité de courant (Fig. 1.10a), il y a une légère condensation d'eau sous les dents à 35% de compression, mais une bonne évacuation à 25% et donc pas de détection d'eau dans la cellule. Pour une densité de courant moyenne (Fig. 1.10b), il y a une accumulation d'eau pour les deux taux de compression,

encore une fois localisée essentiellement sous les dents. Sous l'effet de la compression, la porosité de la GDL diminue et donc favorise cette accumulation, qui est logiquement plus élevée lorsque le taux de compression augmente (+27%). Pour une densité de courant élevée (Fig. 1.10c), il y a une saturation d'eau liquide sous les dents, qui déborde dans les canaux.



(a) $j = 0.1\,\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$ (b) $j = 0.6\,\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$ (c) $j = 1.0\,\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$

FIGURE 1.10 – Effet de la compression sur la distribution d'eau dans l'AME : radiographes obtenus par imagerie neutronique pour différentes densités de courant j. M désigne la membrane, C et A désignent respectivement les côtés cathodiques et anodiques [32].

Les travaux de Simon et al. relèvent un autre effet néfaste lorsque la pression d'assemblage est insuffisante [72]. Ils étudient particulièrement les conséquences de l'accumulation d'eau sur la résistance au transport d'oxygène pour différentes densités de courant et différents taux de compression. Lorsque le taux de compression est supérieur à 19%, ils observent une augmentation de la résistance au transport avec la densité de courant et avec le taux de compression, ce qui est cohérent avec les tendances décrites par Kulkarni et al. [32]. Cependant, lorsque le taux de compression est trop faible, ils observent une augmentation exponentielle de la résistance au transport de l'oxygène pour des densités de courant élevées. Ils interprètent ces résultats comme la formation d'un film d'eau entre la couche catalytique cathodique et la surface de la GDL, qui ne s'évacue pas et bloque ainsi le transfert des gaz. Cet effet disparaît à partir d'un taux de compression de 13% dans une GDL avec MPL, mais persiste sous 22% de compression en l'absence du MPL, signe de la moins bonne évacuation de l'eau dans ce cas.

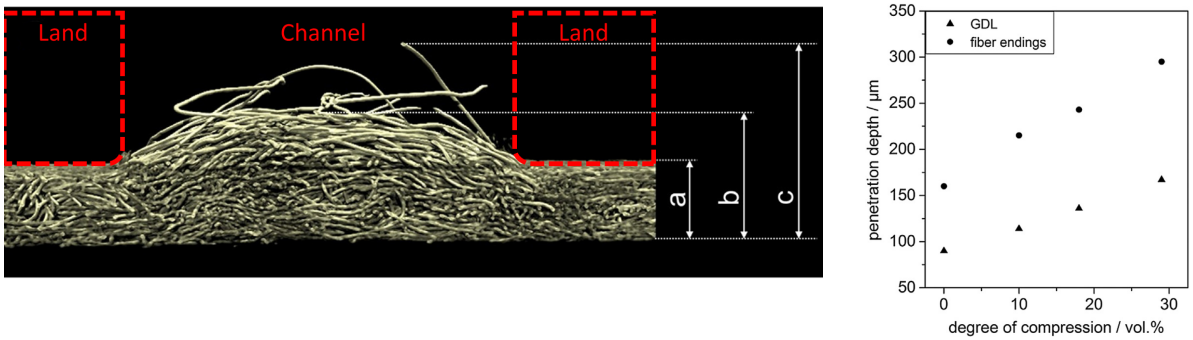
La compression de la GDL fait apparaître des chemins préférentiels pour le transport de l'eau et son évacuation. Cet effet est mis en évidence expérimentalement par Bazylak et al. [73], et approfondi par des simulations numériques par Jeon et Kim [74]. Ces derniers observent que pour un taux de compression de 10 à 30%, l'eau liquide s'évacue directement par le canal, tandis que pour des compressions plus élevées l'eau émerge plutôt au niveau de la limite dent/canal, formant alors un film qui bloque le transport des gaz réactifs du canal vers la région sous la dent.

Intrusion de la GDL dans les canaux

Un phénomène affectant la distribution des gaz dans la cellule et l'homogénéité de la réaction est la perte de charge dans les canaux des plaques bipolaires. Si elles sont inévitables, il est possible de chercher à les minimiser en optimisant le design des réseaux fluidiques [18, 21]. Lors

de la compression de l'assemblage, la GDL est comprimée sous les dents des réseaux fluidiques mais tend à rentrer dans les canaux. Cet effet appelé "intrusion" réduit donc la section du canal et accentue alors les pertes de charge.

La Figure 1.11 illustre la pénétration de la GDL dans les canaux sous l'effet de la compression hétérogène. A partir de la visualisation par tomographie aux rayons X, Tötzke et al. ont calculé l'évolution de l'intrusion de la GDL en fonction du taux de compression [33]. Ils ont défini deux critères : d'une part l'intrusion maximale des extrémités de fibres dans le canal, et d'autre part l'intrusion plus générale de la GDL sans ces extrémités de fibres. Ils observent que l'intrusion augmente linéairement avec le taux de compression. L'intrusion non nulle observée dans l'état non contraint ($CR = 0\%$) est causée par une précharge de 0.025 MPa induite par la méthode expérimentale.



(a) Notations : a : épaisseur sous la dent ; b : épaisseur sous le canal ; c : épaisseur en considérant l'extrémité de fibre la plus haute.

(b) Pénétration de la GDL $(b - a)$ et des fibres $(c - a)$.

FIGURE 1.11 – Evaluation de l'épaisseur de la GDL sous les canaux et sous les dents. (a) Visualisation de la déformation de la GDL ($CR = 29\%$), et (b) évolution de l'intrusion de la GDL dans les canaux. Adapté de [33].

Cette intrusion de la GDL dans les canaux réduit alors la section pour le transport des flux, et donc augmente les pertes de charge. Les différentes études expérimentales rapportent des effets plus ou moins marqués : une augmentation de 7% des pertes de charge pour 10% d'intrusion supplémentaire d'après [75], jusque 20% d'augmentation de pertes de charge pour 5% d'intrusion supplémentaire d'après [76]. Haase et al. relèvent par ailleurs que pour les plus haut taux de compression, l'effet dominant est causé par l'intrusion hétérogène de la GDL dans les canaux, i.e. l'intrusion correspondant aux extrémités de fibres mentionnées plus haut (Fig. 1.11). Cela génère une augmentation exponentielle des pertes de charge pour des pressions supérieures à 2 MPa. Bien que ces pressions soient plus élevées que l'ordre de grandeur de la pression appliquée lors de l'assemblage (environ 1 MPa [77]), cela souligne l'importance d'éviter les zones de surcompression à l'échelle du stack (cf. section 1.2.4). Un impact similaire de l'intrusion hétérogène de la GDL dans les canaux est décrit dans une étude de Kandiklar et al. [78].

L'intrusion de la GDL dans les canaux dépend logiquement des paramètres géométriques des plaques bipolaires, tels que la largeur des canaux et le ratio de largeur entre canaux et dents. Cela motive plusieurs travaux d'optimisation des propriétés des canaux pour minimiser l'intrusion de la GDL [79-81].

1.2.3 Impact sur les performances et la durabilité de la cellule PEMFC

Dans les sections précédentes, deux effets antagonistes de la pression d'assemblage ont été présentés. D'une part, la pression croissante réduit les résistances électrique et thermique des composants et de leurs interfaces, ce qui est un effet positif pour le fonctionnement de la cellule. D'autre part, la déformation des composants et notamment de la GDL limite le transport des fluides vers les couches catalytiques et dans les canaux, réduisant les performances. Avec ces effets contradictoires, la pression d'assemblage influe donc sur les performances de la cellule PEMFC, avec notamment l'existence d'un optimum de pression. Les paragraphes suivants décrivent plus en détail ce phénomène, avec la présentation d'études expérimentales et numériques, et un point sur les hétérogénéités de fonctionnement à l'échelle des motifs dents/canaux.

Recherche expérimentale de l'optimum de pression

De nombreux travaux expérimentaux examinent l'impact de la pression d'assemblage sur les performances de la PEMFC. Pour ce faire, ils étudient l'effet de la compression sur la courbe de polarisation introduite en section 1.1.3.

Différentes méthodes sont employées pour contrôler le taux de compression de la GDL dans la cellule. Premièrement, la sélection de joints plus fins que la GDL dicte généralement son épaisseur. En effet, cette dernière est beaucoup moins raide que les matériaux utilisés en tant que joints, et elle se comprime donc jusqu'à atteindre l'épaisseur du joint sélectionné. Ainsi, une étude en faisant varier la taille de joint permet d'analyser l'impact du taux de compression de la GDL, pour des épaisseurs imposées [35]. Par ailleurs, il est également possible de mettre au point une cellule avec une plaque terminale mobile, et imposer l'épaisseur par des déplacements incrémentaux [82]. Cette méthode requiert le développement d'un montage expérimental spécial mais donne accès à un intervalle continu de taux de compression pour les essais. Suivant cette même idée, il est également possible d'imposer non pas l'épaisseur de la cellule, mais la pression d'assemblage, par exemple avec un système pneumatique [77].

Les travaux de El-Kharouf et Steinberger-Wilckens illustrent très bien l'existence de l'optimum de pression d'assemblage. La Figure 1.12 représente les courbes de polarisation obtenues pour différents taux de compression imposés à une GDL SGL 24BC (épaisseur à vide : $e_0 = 235\,\mu m$) en faisant varier l'épaisseur du joint. L'évolution de la densité de puissance est également représentée sur la figure, i.e. le produit entre la tension de cellule et la densité de courant. Ce second tracé met en évidence le point de fonctionnement optimal de la cellule en terme de puissance.

Pour chaque taux de compression, les pertes d'activation sont similaires, indiquant que la pression d'assemblage n'affecte pas directement la cinétique de réaction.Pour une épaisseur de $250\,\mu m$, le contact électrique n'est pas assuré car le joint est plus épais que la GDL. Cela se traduit par un comportement dominé par les pertes ohmiques, et une courbe de polarisation quasiment linéaire. Pour une épaisseur imposée de $200\,\mu m$ ($CR = 15\%$), un optimum est atteint, avec des pertes ohmiques moins prononcées et des surtensions de concentration modérées. Lorsque le taux de compression continue de croître ($CR = 36\%$ et $CR = 57\%$ pour des joints de $150\,\mu m$

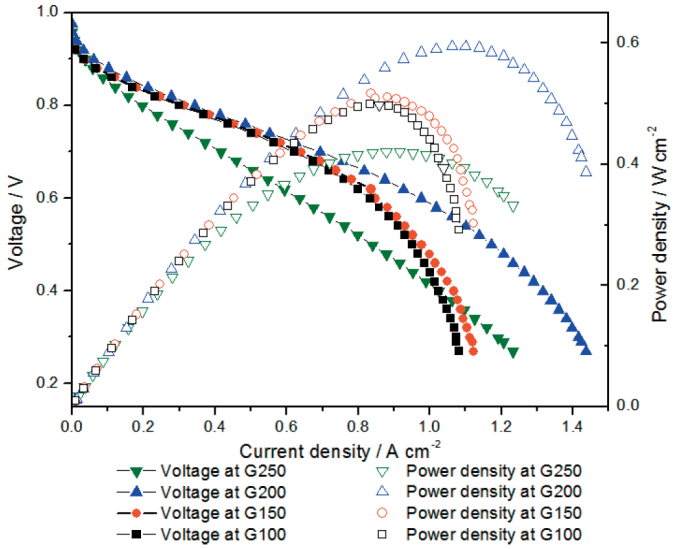
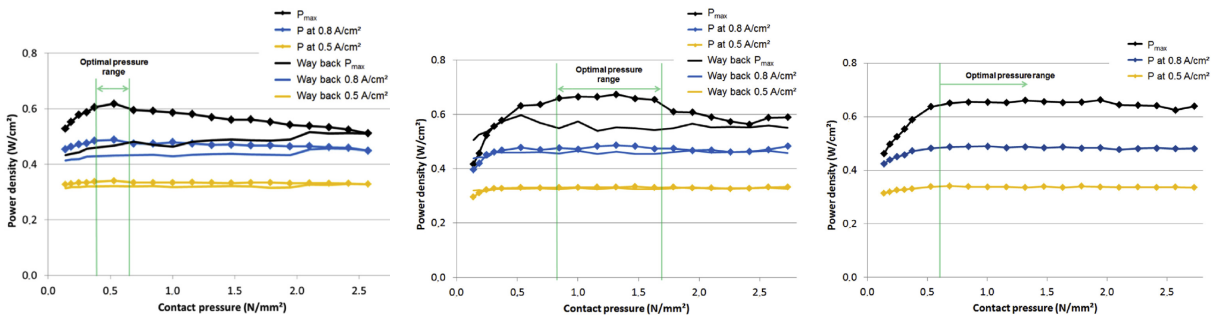


FIGURE 1.12 – Courbe de polarisation obtenue pour différentes épaisseurs de GDL, contrôlée par une épaisseur variable de joint. Dans la légende, G250 désigne un joint de 250 µm, et la même logique est suivie pour G200, G150 et G100. La référence de GDL utilisée est la SGL 24BC, d'épaisseur initiale 235 µm [35].

et 100 µm respectivement), il n'y a plus d'amélioration notable du contact électrique, ce qui est attendu vu la dépendance en loi inverse de la résistance d'interface à la pression de contact (eq. 1.1). En revanche, l'influence de la résistance aux transports de masse est beaucoup plus marqué, avec une chute rapide de la tension dès que la densité de courant atteint 0.7 A·cm^{-2}. Ces tendances sont cohérentes avec d'autres résultats présentés dans la littérature [82, 83].

Dans leur étude, El-kharouf et Steinberger-Wilckens étudient dix références de GDL, et obtiennent des taux de compression optimaux très variables suivant la structure, l'épaisseur initiale et la densité des GDLs testées. Cette tendance est également observée par Irmscher et al. [77]. Pour trois références de GDL, ils ont mesuré la densité de puissance maximale en fonction de la pression de contact imposée, en testant 20 niveaux de pression entre 0.1 MPa et 2.7 MPa afin d'identifier l'intervalle de pression optimale (Fig. 1.13). Ils observent alors un comportement très différent suivant les références de GDL testées, avec un intervalle de pression optimal réduit pour la SGL 29BCE (0.4 – 0.7 MPa, Fig. 1.13a), un intervalle plus large pour la Toray TGP-H-060 (0.8 – 1.7 MPa, Fig. 1.13b), et un intervalle ouvert défini par une pression minimum d'assemblage pour la Freudenberg H2315C12 (> 0.6 MPa, Fig. 1.13c).



(a) SGL 29BCE (b) Toray TGP-H-060 (c) Freudenberg H2315C2

FIGURE 1.13 – Impact de la pression de contact (abscisse) sur les densité de puissance (ordonnée) pour plusieurs références de GDL [77].

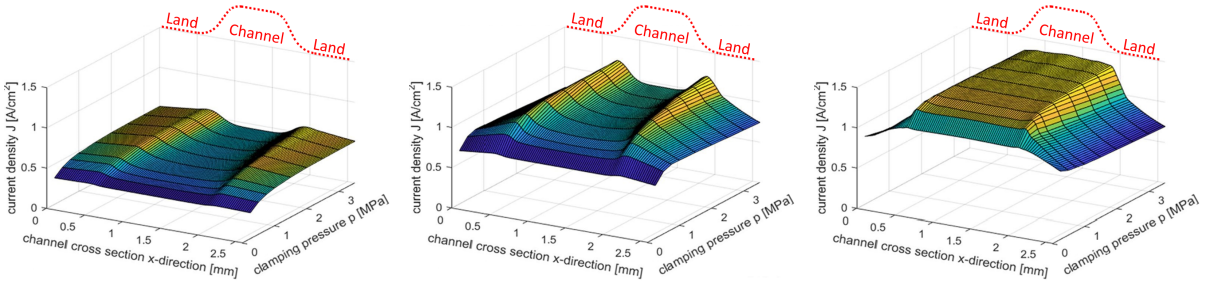
Etudes numériques sur l'influence de la pression

Des études numériques de l'influence de la pression sur le fonctionnement et les performances de la cellule PEMFC viennent compléter les travaux expérimentaux sur le sujet.

Pour modéliser l'état déformé de la GDL, plusieurs méthodes peuvent être employées. Certaines études couplent les simulations de performances et de fonctionnement avec des simulations mécaniques de la compression de l'assemblage [84, 85]. Cela nécessite un modèle de comportement précis pour décrire la réponse complexe de la GDL sous compression (voir section 1.3). Une autre approche consiste à visualiser le profil déformé de la GDL sous la compression des réseaux dents/canaux des plaques bipolaires, puis reproduire la géométrie déformée dans les simulations [86-88]. Les différentes propriétés de transports (porosité, coefficient de diffusion effectif) ainsi que la pression de contact sont ensuite imposées en fonction de la déformation de la GDL.

Plusieurs travaux numériques mettent en évidence l'optimum de pression d'assemblage [85, 89]. Un apport de ces méthodes par rapport aux mesures expérimentales est la possibilité de découpler les effets concurrents de résistances électrique et de transport des flux, afin d'améliorer la compréhension des contributions de chaque phénomène. Zhou et al. présentent par exemple les résultats avec une résistance électrique indépendante de la pression de contact, pour identifier uniquement l'effet de la compression sur les surtensions de concentration. Dans un second temps, ils rajoutent la dépendance également sur la résistance électrique pour estimer l'influence relative des deux phénomènes sur les performances [84].

De plus, les simulations de performances permettent de tracer la distribution de densité de courant à l'échelle des motifs dents/canaux, tandis que les valeurs expérimentales ne donnent que des mesures moyennées à l'échelle de la cellule. Ce type de représentation est illustré à la Figure 1.14. Keller et von Unwerth ont tracé l'évolution de la distribution de densité de courant en fonction de la pression d'assemblage, pour différentes valeurs de tension de cellule [86].



(a) $U = 0.8\,\mathrm{V}$ (b) $U = 0.65\,\mathrm{V}$ (c) $U = 0.5\,\mathrm{V}$

FIGURE 1.14 – Effet de la pression d'assemblage sur la distribution de densité de courant le long du motif dent/canal, pour différentes valeurs de tension de cellule U. Adapté de [86].

Pour une tension élevée, la densité de courant est plus forte sous les dents (Fig. 1.14a), car l'amélioration du contact électrique surpasse les pertes de concentrations. Lorsque la tension est faible (Fig. 1.14c), on observe à l'inverse que la densité de courant est maximale au centre du canal, car l'effet dominant est maintenant la résistance au transport de masse, plus élevée dans la région comprimée sous les dents. Pour les tensions de cellule intermédiaires 1.14b, on observe une transition entre les deux états, avec un pic situé au niveau de la limite des dents. Quelle

que soit la tension de cellule, on observe qu'une pression d'assemblage trop basse résulte en une chute de densité de courant, attribuée à l'absence de contact électrique.

Hétérogénéités de fonctionnement

Comme le montrent les représentations de distribution de densité de courant (Fig. 1.14), le fonctionnement de la cellule PEMFC n'est pas homogène à l'échelle des motifs dents/canaux. Cette observation est cohérente avec les hétérogénéités de propriétés électriques et de propriétés de transport de la GDL issues de la compression hétérogène par les réseaux fluidiques des plaques bipolaires.

Toutes ces variations induisent également des hétérogénéités de température [85], avec une apparition potentielle de points chauds qui peuvent avoir un aspect très néfaste sur la durabilité des cellules et notamment de la membrane [24, 40, 90]. Ces points chauds peuvent notamment apparaître dans le cas de pics de densité de courant, notamment au niveau de la limite des dents (Fig. 1.14b) [86-88].

1.2.4 Effet de la pression à l'échelle du stack

Les précédentes sections ont discuté de l'impact de la pression d'assemblage sur le fonctionnement des cellules PEMFC, ainsi que des hétérogénéités induites à l'échelle local des motifs dents/canaux. Lors de l'assemblage de plusieurs cellules dans un stack, d'autres hétérogénéités sont induites à une échelle supérieure, à la fois à la surface d'une cellule et entre les différentes cellules de l'assemblage. Ces problématiques justifient des travaux de compréhension et d'optimisation de l'assemblage, qui sont discutés dans cette partie.

Hétérogénéités de pression à l'échelle de l'assemblage

L'application de la pression sur l'empilement de cellules est généralement réalisée au moyen de tirants qui viennent serrer les plaques terminales entre elles. Sous ce chargement, les plaques terminales se déforment [91], ce qui induit des hétérogénéités de pression aussi bien entre les différentes cellules du stack qu'à la surface d'une cellule.

Les travaux de Carral et Mele illustrent cet effet à l'aide de travaux de modélisation éléments finis [92]. La Figure 1.15 montre l'impact du nombre de cellules et de la position de la cellule dans l'assemblage sur les hétérogénéités de pression de contact entre la GDL et la plaque bipolaire.

Plusieurs constats peuvent être effectués. Tout d'abord, on peut observer des hétérogénéités de pression à l'échelle d'une cellule, avec une pression de contact plus faible au centre qu'aux extrémités, induite par le fléchissement de la plaque terminale. Ensuite on peut observer des hétérogénéités à l'échelle du stack, avec des écarts de pression entre le bord et le centre plus marqués pour les cellules extrêmes (c'est à dire proche des plaques terminales) qu'au centre du stack, pour lesquelles la déformation et donc la répartition de pression sont plus homogène. Enfin, on peut remarquer que les hétérogénéités sont plus marquées dans un stack comptant peu de cellules qu'un stack plus important. En effet, pour un petit stack, moins de cellules sont disponibles pour absorber la déformation de la plaque terminale. L'écart de pression au sein d'une même cellule est donc plus important, avec un pincement des extrémités (Fig. 1.15b).

Il faut toutefois noter que la géométrie de plaque bipolaire sélectionnée par Carral et Mele pour leur étude consiste en une plaque allongée avec seulement deux tirants aux extrémités (voir schéma sur Fig. 1.15a), ce qui accentue particulièrement les hétérogénéités par rapport à un design avec plus de tirants situés tout autour de la zone active. Néanmoins, les effets illustrés sont représentatifs d'autres études pour différentes répartitions des points d'application des forces sur les plaques terminales [93, 94].

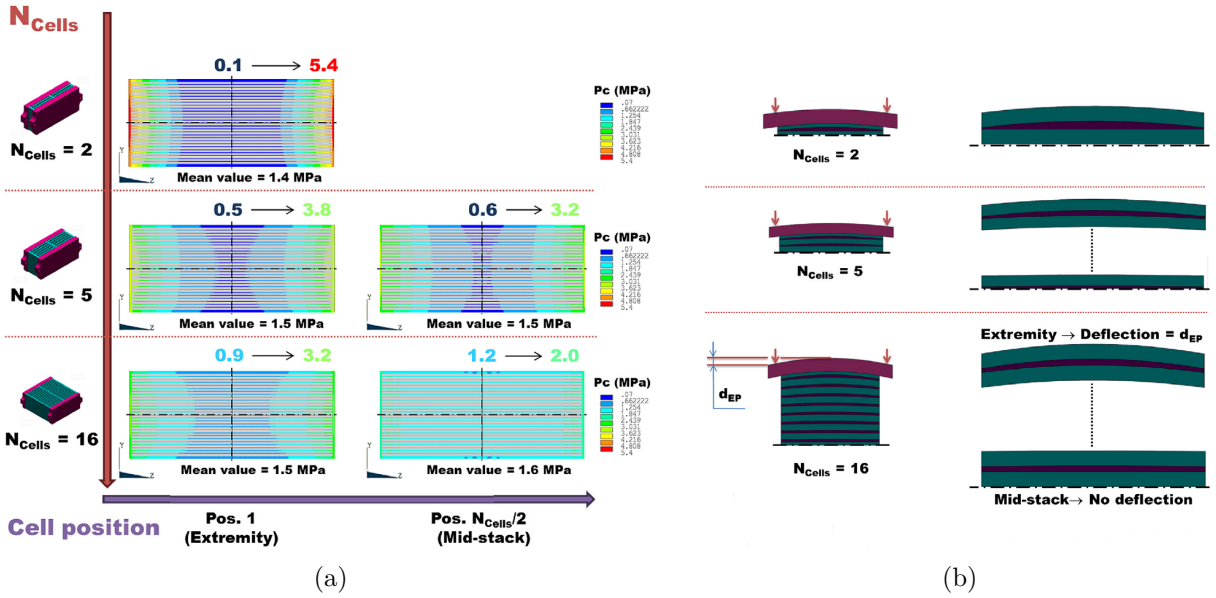


FIGURE 1.15 – (a) Influence du nombre de cellules (N_{cells}) et de la position de la cellule sur la pression de contact (P_C en MPa) ; et (b) explication schématique des déplacements au sein du stack [92].

Optimisation du système de serrage

Les hétérogénéités de pression à l'échelle du stack ont un impact négatif sur le fonctionnement, en raison de la perte de contact électrique dans les zones de faible pression d'une part et de la dégradation des propriétés de transport dans les zones surcomprimées [95]. De ce fait, de nombreux travaux visent à optimiser le système de serrage pour améliorer l'homogénéité de la compression.

La méthode la plus simple et la plus largement employée pour réduire le fléchissement des plaques terminales est d'augmenter leur épaisseur. La Figure 1.16 compare la distribution de pression sur l'AME pour des plaques terminales de 30 mm et 50 mm [93]. Cette répartition de pression est observée expérimentalement grâce à l'utilisation de films de mesure de pression Fuji Prescale, une méthode également retrouvée dans d'autres travaux expérimentaux [94, 96]. On observe logiquement que la pression est plus homogène pour la plaque terminale plus épaisse (Fig. 1.16b) tandis que la plaque plus fine se déforme plus, causant ainsi une perte de pression au centre de la cellule, et une augmentation de pression sur les bords (Fig. 1.16a).

L'inconvénient d'augmenter l'épaisseur des plaques terminales est d'alourdir la pile. Asghari et al. ont donc cherché l'épaisseur nécessaire et suffisante pour réduire les hétérogénéités en limitant le poids du stack [24]. Dey et al. ont proposé pour leur part des géométries de plaques terminales structurées, avec des motifs de manière à imposer des directions préférentielles de

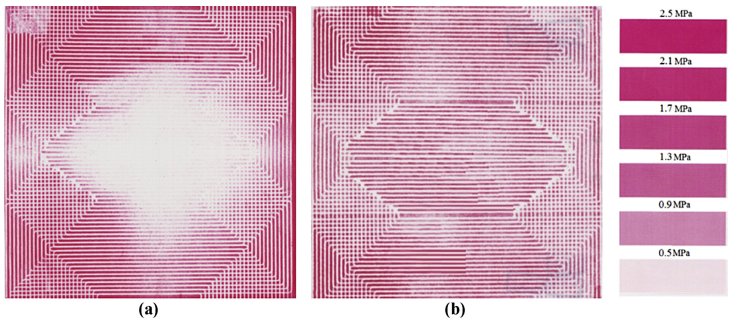


FIGURE 1.16 – Distribution de pression de contact sur l'AME d'un mono-cellule pour des plaques terminales de (a) 30 mm et (b) 50 mm [93].

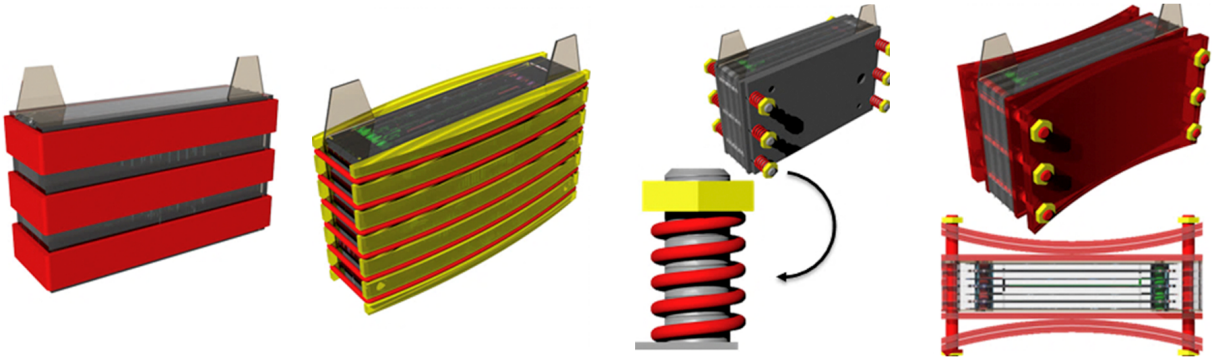
déformation et réduire le fléchissement sans trop augmenter l'épaisseur de la plaque [97]. Alternativement, Lin et al. ont proposé une optimisation topologique de la plaque terminale pour maximiser sa raideur en réduisant sa masse [98].

Pour améliorer le système de serrage classique avec tirants, de nombreux brevets proposent des systèmes plus poussés (Fig. 1.17), dont certains articles de revue font l'inventaire [18, 95].

En gardant un système de compression statique comme les tirants, il est possible de chercher à réduire le fléchissement avec des systèmes de bandes enserrant les plaques terminales (Fig. 1.17a), ou d'élastiques couplés avec des plaques terminales courbées (Fig. 1.17b). D'autres brevets proposent également des systèmes avec les tirants centrés dans la zone active [18, 95].

Des systèmes dynamiques ont également été développés, permettant notamment d'accommoder les variations d'épaisseur du stack en fonctionnement. Pour ce faire, il est possible d'ajouter des ressorts sur les tirants (Fig. 1.17c), mais cela ne résout pas les problèmes d'hétérogénéités à l'échelle du stack. Un autre système consiste à coupler les plaques terminales avec des ressorts à lames courbées (Fig. 1.17d), qui viennent appuyer sur le centre des plaques terminales de manière à appliquer une pression plus homogène, tout en permettant une réponse dynamiques aux variations de volumes.

Enfin, il existe également des méthodes permettant le contrôle dynamique de la pression, par exemple avec des systèmes pneumatiques ou hydraulique, mais celles-ci complexifient nettement le système pile [18].



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 1.17 – Différents mécanismes de serrage pour les stacks : (a) bandes de serrage, (b) élastiques et plaques courbées, (c) ressort sur les tirants, et (d) ressort à lames [18].

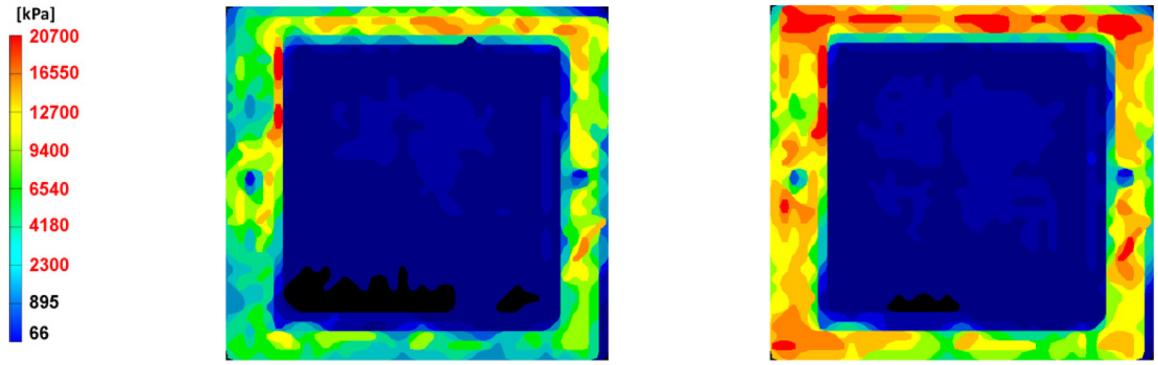
Effet du joint sur la répartition de contraintes

Comme mentionné en section 1.1.2, le joint situé tout autour de la zone active joue un rôle d'étanchéité de la cellule PEMFC, à la fois entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, et entre les deux électrodes [25].

La présence de ce joint influe significativement sur la répartition des contraintes lors de l'application de la pression d'assemblage. Montanini et al. ont mesuré expérimentalement la répartition de la pression sur la surface de la cellule avec un capteur de pression piézoélectrique [99]. La Figure 1.18 montre la distribution obtenue pour un assemblage avec une seule cellule et un joint en PTFE de la même épaisseur que la GDL, en fonction du couple de serrage imposé aux tirants. On peut observer dans les deux cas que la contrainte est beaucoup plus élevée sur la zone périphérique, correspondant à la position du joint, tandis que la pression sur la zone active reste relativement faible ($< 0.5\,\mathrm{MPa}$). Par ailleurs, une augmentation du couple de serrage est essentiellement absorbée par le joint, avec une importante augmentation de pression sur la zone périphérique tandis que la distribution sur la zone active varie peu.

Dans une étude sur le comportement mécanique de la GDL (cf. section 1.3.2 pour plus de détails), Ismail et al. comparent le comportement sous compression de la GDL seule, du joint seul et de la GDL encerclée par un joint [100]. Ce dernier montage, représentatif de l'assemblage d'une cellule PEMFC, leur permet de montrer que le taux de compression de la GDL est majoritairement dominé par le comportement du joint.

Dans le cas d'un joint incompressible moins épais que la GDL, cela mène donc à un effet de "cale" : la GDL est comprimée jusqu'à atteindre l'épaisseur du joint, et ce dernier absorbe ensuite toute la force supplémentaire appliquée. Ce constat est largement exploité pour imposer une épaisseur aux GDLs dans un montage [35, 83]. Vu dans l'autre sens, la pression nécessaire à appliquer au joint pour assurer l'étanchéité détermine donc la pression d'assemblage à fixer [101, 102].



(a) $C = 5\,\mathrm{Nm}$ (b) $C = 10\,\mathrm{Nm}$

FIGURE 1.18 – Répartition de pression sur la surface complète de la cellule (zone active et joint) en fonction du couple de serrage C appliqué aux tirants [99].

Incertitudes d'assemblage

La répartition de pression au sein de l'assemblage PEMFC est également influencée par les incertitudes de dimension et de position des différents composants.

Une série de travaux du groupe de Qiu et al. [103-105] étudie l'effet des erreurs de dimension des plaques bipolaires. La source de ces incertitudes réside dans la mise en forme par emboutissage des plaques bipolaires métalliques [95]. La Figure 1.19 représente la mesure de la hauteur effective des canaux dans les directions perpendiculaire et parallèle aux canaux [104]. La mise en forme résulte en une courbure globale de la plaque, avec une hauteur de canaux plus importante aux extrémités, et à l'inverse plus faible au centre.

Qiu et al. ont mesuré l'impact de ces incertitudes sur la pression de contact entre la GDL et la plaque bipolaire. Ces essais ont été réalisés ex-situ, sous une presse mécanique en laboratoire, de manière à découpler l'impact des dimensions de la plaque bipolaire de l'effet de la flexion des plaques terminales. Ils observent que les erreurs de dimensionnement impliquent une baisse de pression de contact au centre de la cellule par rapport aux bords. Ce résultat aurait donc tendance à aggraver les hétérogénéités à l'échelle de la cellule mentionnées plus haut.

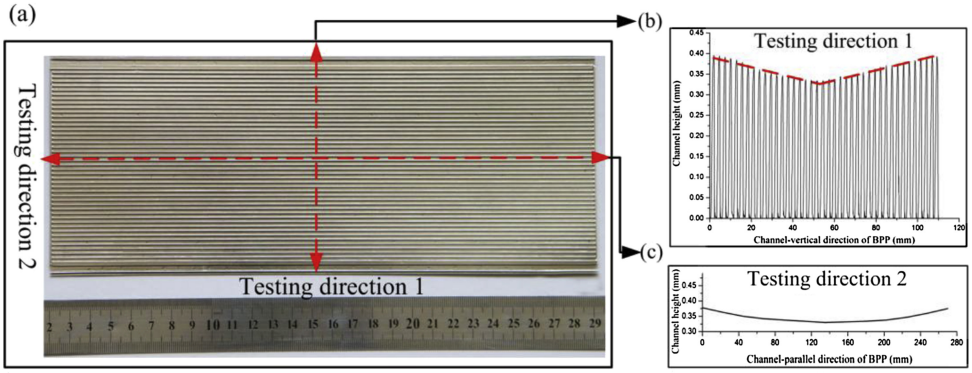
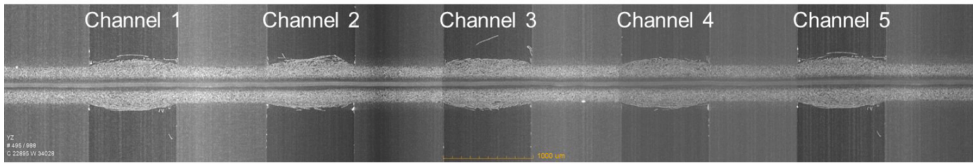
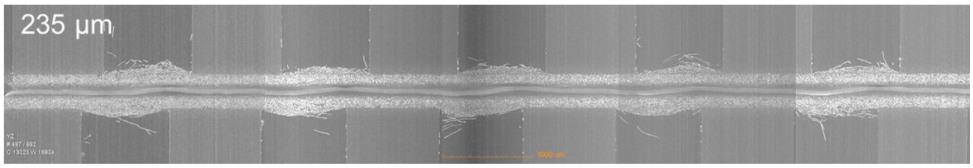


FIGURE 1.19 – Mesure de la hauteur des canaux : (a) plaque bipolaire métallique emboutie, (b) mesure dans la direction perpendiculaire aux canaux et (c) dans la direction parallèle aux canaux [104].

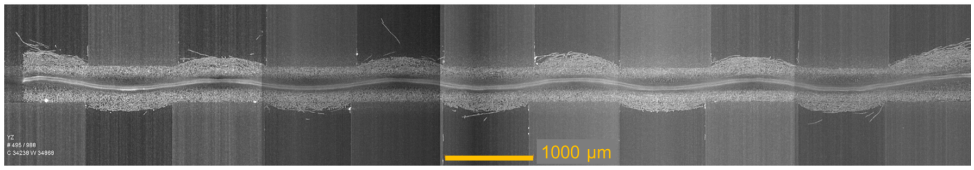
Une autre source possible d'incertitudes dans les assemblages concerne les erreurs de positionnement entre les différents composants. Hoppe et al. ont étudié l'impact des tolérances d'assemblage sur l'intrusion de la GDL dans les canaux et la déformation de la membrane, dans le cas de réseaux fluidiques avec des dents et des canaux de 1 mm [106]. Pour ce faire, ils ont observé l'effet du décalage Δx entre les dents, en partant du cas de référence avec des dents parfaitement alignées (Fig. 1.20a) puis plusieurs valeurs de décalage jusqu'au cas extrême des dents en face de canaux (Fig. 1.20c). Un premier effet concerne la membrane, visible en gris clair au centre de l'AME sur la Figure 1.20. Dès les plus petites valeurs de décalage, on observe une flexion de la membrane qui n'est pas visible dans le cas de dents alignées. Cela pourrait induire des dommages de la membrane et des couches catalytiques. Par ailleurs, lorsque le décalage croît, l'intrusion de la GDL dans les canaux augmente aussi, jusque 30% supplémentaire pour le cas extrême des dents face aux canaux, ce qui aggrave donc les pertes de charge dans les canaux (cf. 1.2.2).



(a) $\Delta x = 0\,\mu m$



(b) $\Delta x = 253\,\mu m$



(c) $\Delta x = 1000\,\mu m$

FIGURE 1.20 – Images transverses de la déformation de l'AME pour différentes valeurs de décalage entre les dents Δx [106].

Des erreurs de positionnements existent aussi au niveau des joints. Liang et al. ont réalisé une étude numérique et expérimentale de l'effet d'une erreur d'alignement des joints [107]. Ils concluent qu'un décalage peut entraîner une défaillance du système d'étanchéité, avec un glissement des joints et une déformation importante de la membrane. Ce mécanisme est dépendant des dimensions et des matériaux utilisés pour les joints, ainsi que la géométrie de la nervure de joint. Notamment, ils observent que l'utilisation de plaques bipolaires embouties empire cet effet par rapport aux plaques bipolaires en graphite, pour lesquelles le déplacement des joints est plus contraint.

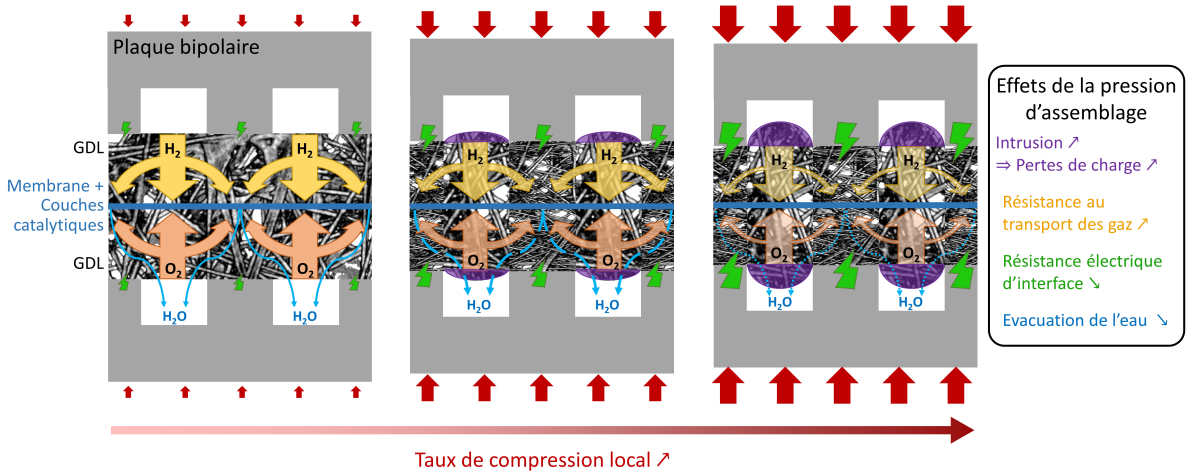
1.2.5 Résumé de l'effet de la pression d'assemblage

Dans les sections précédentes, les effets de la pression d'assemblage sur de multiples aspects des PEMFCs en fonctionnement ont été évoqués, et sont résumés dans la Figure 1.21.

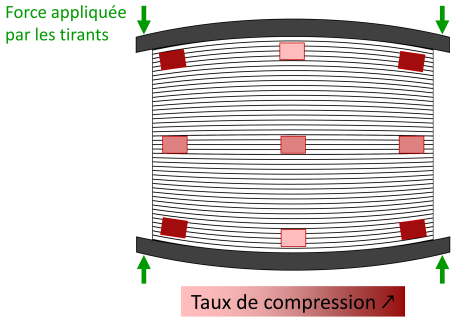
A l'**échelle locale**, on observe les effets suivant lorsque le taux de compression augmente (Fig. 1.21a) :

- Réduction de la résistance électrique et thermique aux interfaces et dans le volume.
- Dégradation des propriétés de transport dans la GDL déformée.
- Augmentation des pertes de charge dans les canaux sous l'effet de l'intrusion croissante.

La combinaison de ces effets induit l'existence d'une pression d'assemblage optimale pour le fonctionnement de la pile. Cette pression dépend des propriétés des composants sélectionnés et notamment de la référence de GDL.



(a) Influence du taux de compression à l'échelle locale.



(b) Hétérogénéités de pression d'assemblage à l'échelle du stack.

FIGURE 1.21 – Résumé schématique de l'effet de la pression d'assemblage.

Des **hétérogénéités de fonctionnement** sont observables à toutes les échelles :

- Hétérogénéités de propriétés de transport induites par la déformation hétérogène de la GDL sous les motifs dents/canaux.
- Contacts électrique et thermique entre les plaques bipolaires et les GDLs uniquement au niveau des dents.
- Hétérogénéités de pression à l'échelle du stack induites par le fléchissement des plaques terminales (Fig. 1.21b).

Il est important de pouvoir contrôler ces hétérogénéités à l'échelle locale pour éviter l'apparition de points chauds qui impacteraient la durabilité de la cellule. Par ailleurs, la conception des plaques terminales et de nouveaux systèmes de serrage est une piste pour réduire les hétérogénéités à l'échelle du stack.

Tous ces effets mettent en évidence l'influence significative du comportement mécanique des empilements sur le fonctionnement des PEMFCs. Pour améliorer la compréhension et le contrôle du fonctionnement des piles et des hétérogénéités à toutes les échelles, il est encore nécessaire de comprendre plus finement le comportement des composants de l'assemblage.

En particulier, la GDL apparaît comme un élément clé. En effet, du fait de sa nature poreuse, c'est le composant qui subit la plus grande déformation au sein de l'assemblage. Cette déformation modifie alors ses propriétés de transport et de conduction. La suite des travaux se concentre donc sur l'étude du comportement mécanique de la GDL.

1.3 Comportement mécanique de la GDL

L'objectif de cette partie est de présenter une synthèse bibliographique dédiée spécifiquement à la réponse mécanique des couches de diffusion de gaz pour les PEMFCs. Après une description plus précise de la microstructure du matériau (1.3.1), son comportement mécanique est présenté (1.3.2). L'état de l'art des méthodes pour modéliser ce comportement comme un matériau homogène (1.3.3) et à l'échelle de la microstructure (1.3.4) est ensuite détaillé.

1.3.1 Microstructure du matériau

La couche de diffusion de gaz pour les PEMFC est un composant constitué généralement de deux couche : un support de fibres de carbone macroporeux, et une couche microporeuse (MPL) qui est déposée sur l'une de ses deux faces [108].

Microstructure du support de fibres de carbone

Les propriétés mécaniques de la GDL sont dominées par le comportement du support fibreux [108]. Il en existe de plusieurs natures, avec des microstructures bien distinctes. La Figure 1.22 représentes des images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de trois types de GDL [109].

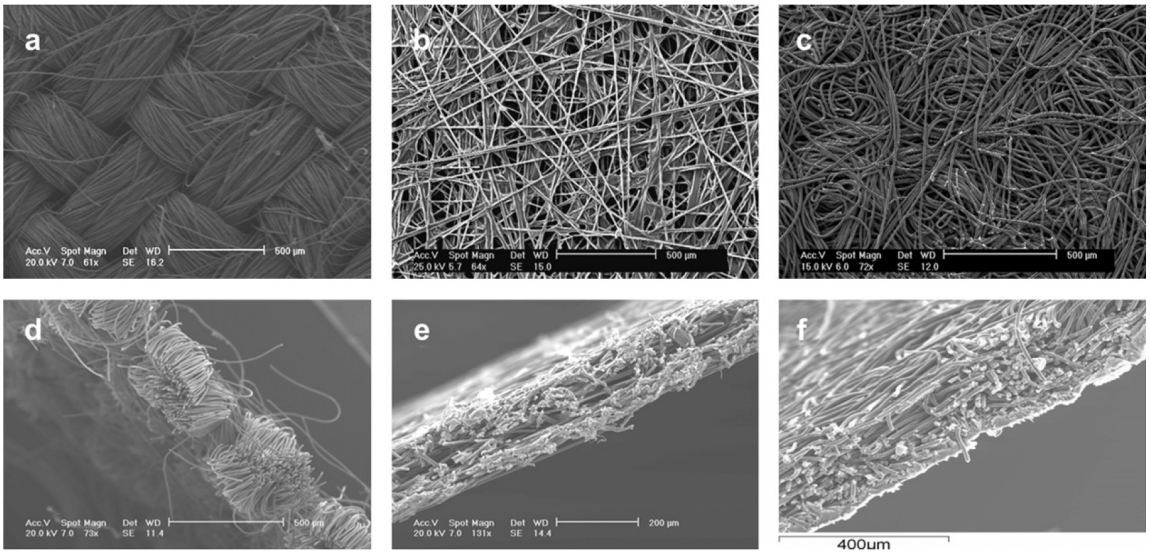


FIGURE 1.22 – Images MEB des différents types de supports de fibres de carbone de GDL [109]. Vue du dessus et de côté de : (a,d) fibres tissées - Ballard 1071HCB ; (b,e) papier de fibres de carbone droites - Toray H-060 ; et (c,f) feutre de fibres de carbone courbées - Freudenberg C2 .

Les tissus de fibres de carbone constituent une première catégorie (Fig. 1.22a,d). Néanmoins, ceux-ci sont relativement couteux à produire et donc assez peu répandus [109, 110].

D'autre part, les supports non tissés peuvent être divisés en deux catégories : les papiers de fibres de carbone, qui présentent des fibres droites (Fig. 1.22b,e), et les feutres, avec des fibres courbées (Fig. 1.22c,f). Dans les papiers avec fibres droites, les fibres sont orientées principalement dans le plan du support. La structure formée présente donc un empilement de plusieurs

couches, connectées par du liant [52, 109]. La Figure 1.23 montre les aspects de surface très différents qui peuvent être trouvés entre plusieurs références de GDL de type papier. Certains matériaux présentent des résidus de liant graphitisé (Fig. 1.23c,d,e,f) qui s'agglomèrent entre les fibres et réduisent la taille des pores. Les autres références (Fig. 1.23a,b) montrent quant à elles une liaison plus lisse entre les fibres, correspondant au traitement PTFE appliqué au matériau. On peut également observer d'importantes variations de densités de fibres entre les échantillons.

Les feutres constitués de fibres courbées (Fig. 1.22c,f) présentent quant à eux une structure en trois dimensions, avec des fibres entremêlées dont certaines prennent une orientation verticale, stabilisant ainsi la structure. Ce type de support est généralement plus souple que les papiers de fibres de carbone, qui apparaissent plus rigides et fragiles.

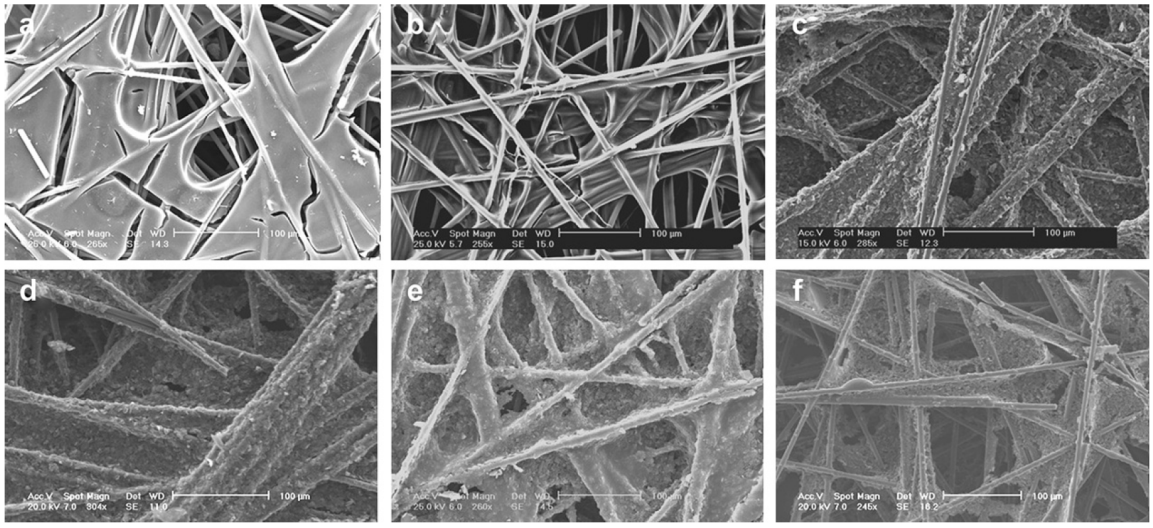


FIGURE 1.23 – Images MEB de différents types de papiers de fibres de carbone : (a) Toray H-060, (b) E-TEK 1200N, (c) Ballard P75, (d) Ballard P75T, (e) AvCarb 1120, (f) Sigracet 25BA. L'échelle est identique sur toutes les figures [109].

Mise en forme

Décrivons plus en détail dans cette partie le procédé de mise en forme de la GDL, en nous concentrant sur les papiers de fibres de carbone. Pour ce faire, on se réfère au rapport fourni par SGL Carbon qui décrit les étapes de fabrication de leurs GDLs SIGRACET®, représentées schématiquement par la Figure 1.24. Le chapitre de Mathias et al. dans le *Handbook of Fuel Cells* [52] est également une référence reconnue pour décrire les couches de diffusion de gaz.

(i) Des fibres de carbone ex-PAN (polyacrylonitrile) sont majoritairement utilisées pour la conception des GDLs. Ces fibres sont réalisées à partir de filaments polymères rassemblés en mèches de plusieurs milliers de filaments, qui sont stabilisées puis carbonisées de manière à obtenir la fibre de carbone [52].

(ii) Pour réaliser le support, des méthodes classiques de fabrication de papier sont appliquées [52, 108]. Durant le procédé, les fibres sont imprégnées de résine carbonisable servant de liant. Des résines phénoplaste sont généralement employées en raison de leur faible coût et de leur teneur en carbone élevée [52].

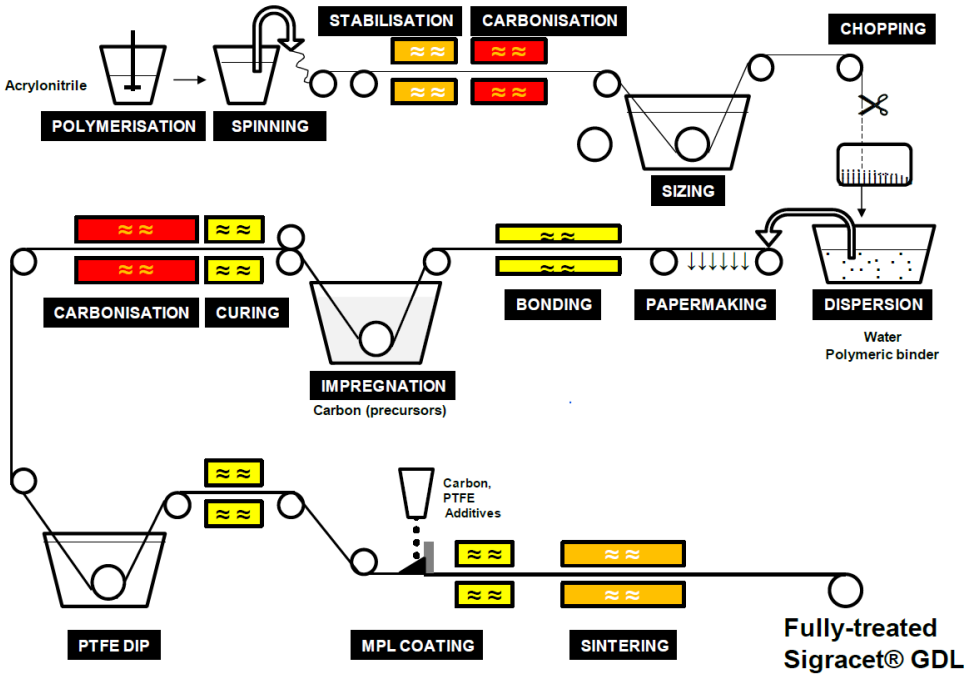


FIGURE 1.24 – Procédé de mise en forme des GDL SIGRACET® de type papier de fibres de carbone [108].

Dans une étude sur le procédé de mise en forme de la GDL, Yang et al. décrivent une méthode pour contrôler la localisation de la résine [110]. Après un passage dans un laminoir pour une répartition homogène dans le volume, le papier subit un séchage à haute pression de manière à chasser la résine des plus gros pores et la concentrer autour des jonctions entre les fibres.

En plus de la résine, des additifs carbonés peuvent être également ajoutés dans le volume de la GDL (*fillers* ou *precursors* dans le document de Schweiss et al. et dans la Figure 1.24) [52, 108, 111]. Il s'agit d'une poudre de graphite ou de carbone qui permet d'améliorer les conductivités électrique et thermique du matériau. Bien que non mentionnés par El-Kharouf et al., ces précurseurs pourraient expliquer l'aspect granuleux observé pour certains papiers de fibres de carbone (Fig. 1.23c,d,e,f).

(iii) Le support carboné subit ensuite un traitement thermique, avec une carbonisation complétée dans certains cas par une graphitisation. Cela permet d'ajuster la porosité et d'améliorer les propriétés électriques et thermiques. A cette étape, le matériau perd 30 à 40% de sa masse suivant la température du traitement [52]. Puisque les fibres de carbone ont déjà subi une carbonisation, la perte de masse jusque 1000 °C correspond essentiellement à la décomposition de la résine phénoplaste. Dans le cas d'une graphitisation au-delà de 2000 °C, les fibres de carbone passent d'une structure amorphe à une structure cristalline graphitique, qui possède une raideur plus élevée et une meilleure conduction électrique et thermique [52].

(iv) Un traitement hydrophobe est ensuite appliqué à la GDL pour améliorer l'évacuation de l'eau (cf. 1.2.2). Le plus généralement, cela consiste en un trempage dans une solution

de PTFE, suivi d'un séchage pour retirer l'excédent et finalement d'une étape de cuisson (350 °C) pour fixer les particules [52].

La quantité de PTFE varie entre les références, et est généralement comprise entre 5 et 30% de la masse finale du matériau [52]. Chez SGL, des études ont montré qu'une teneur de 5% est suffisante pour l'application pile à combustible [108], tandis que d'autres fabricants comme Toray proposent plusieurs compositions pour un même support carboné.

(v) Enfin, la couche microporeuse est ajoutée sur l'une des faces et fixée par frittage. Cette couche est constituée de particules de carbone ou de graphite maintenues entre elles par un liant polymère, généralement du PTFE pour ses propriétés hydrophobes [52]. Le MPL de SGL est par exemple composé de 77% de noir de carbone et de 23% de PTFE [108].

Le MPL a généralement une épaisseur de moins de 50 µm. Elle présente une taille de pores comparable à la taille des agglomérats de carbone ($100 - 500$ nm), ce qui est deux ordres de grandeur plus petit que les pores du support carboné ($10 - 30$ µm) [52].

Alternativement au point (ii), les feutres peuvent être fabriqués par une méthode de mise en forme à sec. Dans ce cas, les fibres PAN sont déposées dans leur forme pré-stabilisée [52]. Elles sont ensuite enchevêtrées par hydroliage, étape au cours de laquelle le mat de fibres pré-stabilisées passe devant un réseau de jets d'eau très fins qui viennent orienter certaines fibres verticalement. Le matériau est ensuite stabilisé et carbonisé. Comme pour les papiers de fibres de carbone droites, des résines et précurseurs peuvent être ajoutés, avant le traitement thermique puis hydrophobe, et l'ajout du MPL. Ce procédé est notamment celui que Freudenberg utilise pour réaliser ses couches de diffusion de gaz (Fig. 1.22c,f) [112].

Caractérisation de la microstructure finale

Les fabricants communiquent avec plus ou moins de précision la composition exacte de leurs produits. Pour approfondir la connaissance de ce matériau, certaines études cherchent donc à identifier la proportion des différentes espèces contenues dans le volume de la GDL ou encore leur répartition spatiale.

Une première difficulté réside dans la différenciation des matériaux composant la GDL. L'identification des propriétés de la microstructure repose généralement sur une reconstruction du volume à partir de tomographie aux rayons X. Néanmoins, il n'est pas possible de distinguer clairement les fibres du PTFE ou du liant, qui sont peu contrastés [113]. La résolution de ce problème peut passer par des algorithmes de traitement d'image reposant sur la forme géométrique et la répartition des espèces à déterminer [114]. Ces algorithmes nécessitent tout de même une bonne connaissance initiale du matériau pour déterminer les conditions correspondant à chaque phase. Alternativement, il est possible d'employer d'autres techniques, notamment le MEB complété par de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) [113, 115].

Comme mentionné plus tôt en décrivant le procédé de fabrication, le PTFE se localise principalement aux jonctions entre les fibres [54, 110, 113]. Cependant, sa répartition dans le volume n'est pas homogène. La Figure 1.25 représente la distribution de PTFE dans l'épaisseur pour

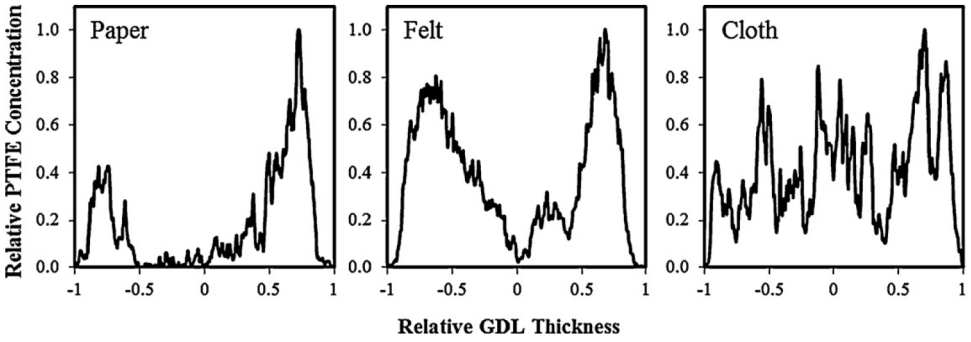


FIGURE 1.25 – Distribution moyenne hors plan du PTFE pour différents types de GDL. La position 0 correspond au centre de la GDL [115].

les trois types de GDL [115]. On remarque que pour les papiers et pour les feutres de fibres de carbone (respectivement *paper* et *felt*), le PTFE se localise essentiellement au niveau des surfaces, tandis que la concentration est plus faible au centre de l'épaisseur. Cet effet a été observé par de nombreux auteurs dans la littérature [113, 116], et intégré dans certains travaux de reconstruction numérique de la GDL [116, 117].

Mathias et al. relient cet effet à la vitesse de séchage du support carboné après le trempage dans la solution de PTFE [52]. En effet, un séchage lent par diffusion (e.g. à l'air et à température ambiante) permet une répartition relativement homogène dans le volume, tandis qu'un séchage rapide en utilisant des fours convectifs concentre le PTFE aux abords des surfaces. Une conséquence directe de cette mauvaise répartition est une hétérogénéité plus importante de la porosité dans l'épaisseur, avec des pores qui auront plus tendances à être bouchés par le PTFE en surface qu'au centre.

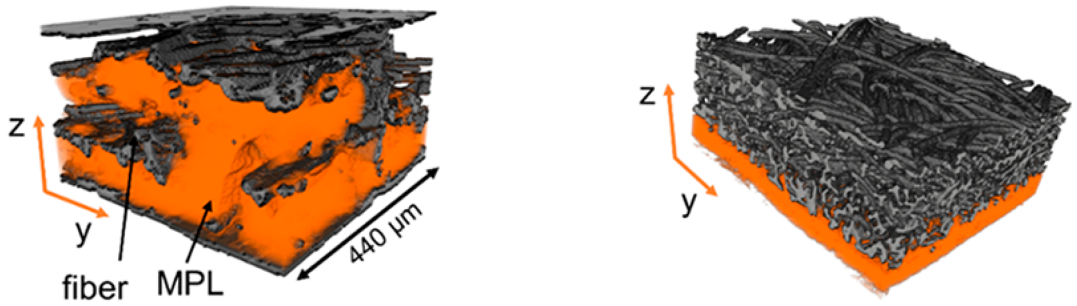
Dans le cas du tissu (*cloth* sur la Figure 1.25), la répartition apparaît cette fois plus homogène, ce qui s'explique par le tissage et les torons traités qui s'entremêlent et assurent une meilleure répartition du PTFE dans toute l'épaisseur.

Une autre inconnue concerne la quantité de liant qui compose les supports carbonés. En effet, on trouve une grande variation dans les données de la littérature, de 22% [118] à 50% [119, 120] de la masse de l'échantillon, et beaucoup de valeurs intermédiaires [121]. En segmentant un volume tomographié d'un AME complet, Ince et al. trouvent même deux fois plus de liant que de fibres de carbone dans leur échantillon [122].

La répartition de la couche microporeuse varie également suivant le type de GDL. En effet, le dépôt se fait sur la surface d'un matériau qui est fortement poreux par nature, et on peut alors obtenir une pénétration du microporeux en profondeur dans le support fibreux. La Figure 1.26 illustre cet effet, avec une distribution de MPL dans tout le volume de la GDL de type papier, tandis qu'il forme bien une couche distincte pour le feutre de fibres de carbone [123].

Plus facile à observer que la répartition dans le volume, l'état de surface du MPL varie également entre les fabricants et les types de GDL, avec dans certains cas l'apparition de craquelures [109, 124]. El-Kharouf et al. observent que ces craquelures sont plus longues pour les GDLs tissées que les non tissées [109]. Dans leur comparaison entre papiers et feutres, Atkinson

et al. observent un MPL très homogène sur le feutre, tandis qu'il y a un important réseau de craquelures sur le papier [123]. Ces craquelures peuvent alors fournir un chemin préférentiel pour le transport de l'eau et des gaz [124, 125], et ainsi influencer les performances et l'homogénéité du fonctionnement.



(a) SGL 29BC (b) Freudenberg H2312 C2

FIGURE 1.26 – Visualisation de la répartition de fibres et de MPL dans le volume de la GDL dans le cas d'un papier (a) et d'un feutre (b) de fibres de carbone [123].

1.3.2 Etude expérimentale du comportement mécanique de la GDL

Cette section vise à décrire le comportement mécanique de la GDL, en se concentrant sur la réponse observée expérimentalement, tandis que les méthodes de modélisation à l'état de l'art ne seront abordées qu'à la section 1.3.3.

En raison de sa microstructure fibreuse et de l'orientation préférentielle des fibres dans le plan, la GDL présente un comportement anisotrope. La Figure 1.27 montre les différents plans de symétrie macroscopique du matériau, définis par rapport aux directions machine (axe x) et transverse (axe y) dans le plan, et la direction hors plan (axe z). Ainsi, il est nécessaire de réaliser des tests dans les différentes directions pour caractériser pleinement ce matériau.

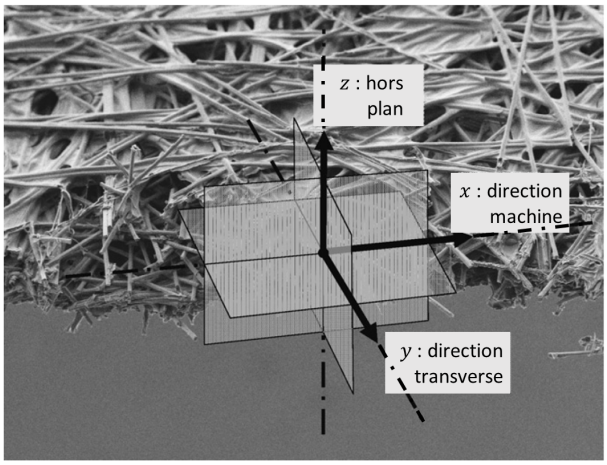


FIGURE 1.27 – Microstructure fibreuse de la GDL et représentation des plans de symétrie virtuels macroscopiques. Adapté de [48].

Comportement en compression hors plan de la GDL

Dans la littérature, une attention particulière est accordée au comportement mécanique sous compression hors plan de la GDL, car cela correspond à la sollicitation appliquée lors de l'assemblage (cf. section 1.1.2). Bien que la pression moyenne appliquée à l'assemblage ne soit que de l'ordre de 1 MPa [77], il est nécessaire de mener des tests mécaniques jusque des pressions plus élevées. En effet, la pression moyenne est généralement calculée par rapport à la surface totale de la zone active, et ne prend donc pas en compte les motifs dents/canaux et donc la pression locale plus élevée sous les dents. Il faut également pouvoir anticiper les surcompressions induites par les hétérogénéités à l'échelle de l'assemblage (cf. 1.2.4).

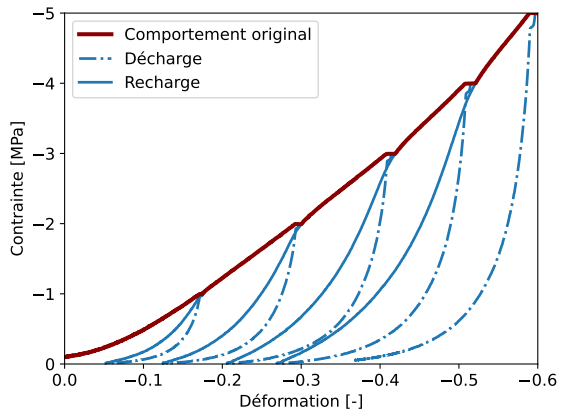


FIGURE 1.28 – Comportement typique d'une GDL sous compression hors plan.

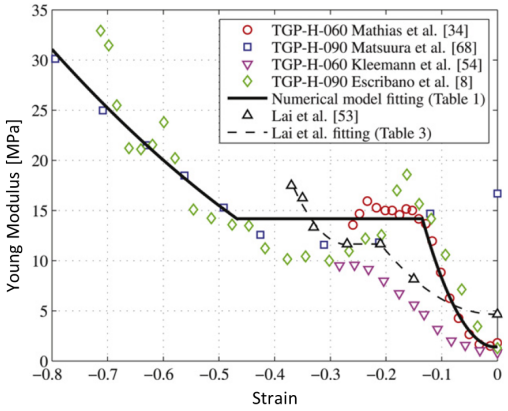


FIGURE 1.29 – Evolution du module d'Young en fonction de la déformation sous compression monotone [65].

La Figure 1.28 présente la relation contrainte - déformation typique obtenue lors du chargement en compression cyclique hors plan d'une GDL. Il en ressort que son comportement est fortement non-linéaire et irréversible.

Concentrons-nous tout d'abord sur le comportement *original* de la GDL, c'est-à-dire la réponse en première charge sans cycles successifs. Le mécanisme dominant mis en jeu lors du chargement du matériau est la réduction du volume des pores accompagnée de la flexion des fibres de carbone, sans modification de leur section [33, 126].

La nonlinéarité du comportement s'explique donc par l'apparition de nouveaux points de contacts, rigidifiant ainsi la structure [48, 127].

La Figure 1.29 présente l'évolution du module d'Young au cours d'un chargement en compression monotone, qui désigne la raideur du matériau. Il est calculé comme la dérivée de la contrainte hors plan σ_{zz} par rapport à la déformation hors plan ε_{zz} : $E_z = \partial\sigma_{zz}/\partial\varepsilon_{zz}$ [65]. Trois régions peuvent être mises en évidence :

- Au début du chargement, on observe une augmentation rapide du module d'Young, qui s'explique par l'apparition de nouveaux points de contact entre les fibres qui viennent rigidifier la structure [48, 65, 127].

- Une deuxième région correspond à un module d'Young constant. Dans cette région, l'effet dominant est la flexion de fibres de carbone entre deux points de contact consécutifs, expliquant ainsi la relation linéaire entre contraintes et déformations à l'échelle macroscopique [48, 65, 128].
- Enfin, le module d'Young croît à nouveau, dans une région qui correspond à la densification du matériau due au compactage des fibres [65].

L'interprétation de la deuxième région n'explique toutefois pas la diminution du module d'Young, observable notamment pour la TGP-H-090 caractérisée par Escribano et al. (en losanges vert sur la Figure 1.29) [129]. Cette diminution est également observable sur la Figure 1.30a avec une inflexion sur le comportement original de la GDL SGL 36BB [130]. Carral et Mele ont proposé une interprétation de ce phénomène liée au procédé de mise en forme de la GDL, qui induirait une précharge au matériau [130, 131]. Ils suggèrent alors un découpage du comportement en deux parties : le comportement *initial*, correspondant au comportement du matériau fourni par le fabricant mais pré-endommagé, et le comportement *original*, au-delà de la précharge imposée par le procédé.

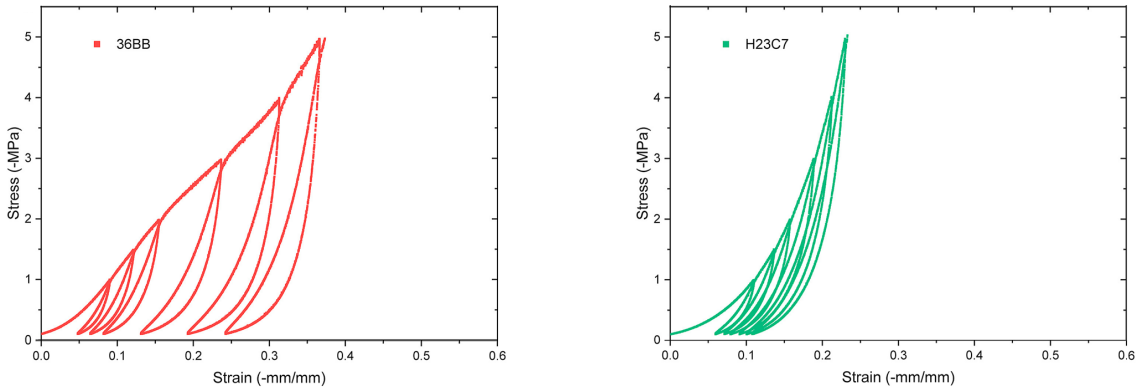
En plus du comportement non linéaire, la GDL présente un comportement non réversible sous chargement cyclique [129, 130, 132-134]. La Figure 1.28 montre en effet que le comportement lors de la décharge suit une pente plus raide. Lors de la recharge, le comportement est altéré jusqu'à dépasser la contrainte maximale du précédent cycle, au-delà de laquelle la pente rejoint celle du comportement original [130]. On observe de plus un hystérésis entre la décharge et la recharge.

Cet aspect du comportement est généralement attribué à des endommagements à l'échelle de la microstructure, notamment un décollement entre les fibres et la résine qui les lie [129, 132, 135]. Cette hypothèse est justifiée par la visualisation de l'état de surface [129, 132]. De manière plus quantitative, Aldakheel et al. ont réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) sur des échantillons sains et après chargement [136]. Cette méthode de caractérisation consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon sous différentes températures. Dans le cas de la GDL, la diminution de la masse à 600 °C correspond principalement à la décomposition du PTFE, et donne ainsi une mesure de la quantité de PTFE présente dans l'échantillon avant et après chargement. Ils observent ainsi que plus de 40% du PTFE présent dans une GDL SGL 34BA ou SGL 39BA (sans MPL) est perdu après dix cycles de compression jusque 3 MPa.

Les caractéristiques de ce comportement sont par ailleurs très variables d'une référence de GDL à l'autre [129, 130, 137, 138]. La comparaison entre différentes références permet alors d'évaluer l'impact des caractéristiques de la microstructure sur le comportement macroscopique en compression.

Le type de support fibreux considéré (tissu, papier ou feutre de fibres de carbones) modifie au premier ordre le comportement mécanique de la GDL [129, 130, 137]. Les feutres présentent notamment un comportement plus raide et une irréversibilité moins marquée que les papiers [129, 130]. La Figure 1.30 compare la relation contrainte - déformation obtenue pour un papier et un

feutre de fibres de carbone. Par ailleurs, les papiers de fibres de carbone peuvent se présenter de deux manières, sous la forme de rouleaux (e.g. références SGL) ou de feuilles (e.g. références Toray). Les feuilles sont généralement plus raides, comme le montrent les relations contrainte - déformation [130, 137].



(a) SGL 36BB (b) Freudenberg H23C7

FIGURE 1.30 – Relation contrainte - déformation sous compression cyclique pour (a) un papier et (b) un feutre de fibres de carbone [130].

Le PTFE, qui vient se localiser à la jonction entre les fibres [54, 110, 113], a pour effet de rigidifier la structure dans son ensemble. Cela peut être observé par la comparaison de la courbe contrainte - déformation pour un même support fibreux, avec et sans PTFE [129, 137, 139].

Nous avons déjà mentionné que le comportement de la GDL est essentiellement dicté par le support fibreux [108]. En effet, des essais sur des supports fibreux avec et sans MPL montrent un effet limité sur la courbe contrainte - déformation mesurée [137, 139]. Néanmoins, les ATG d'Aldhakeel et al. montrent que l'ajout du MPL a un effet protecteur sur le PTFE dans le volume, avec un écart négligeable entre les échantillons sains et comprimés qui indique une faible dégradation de l'agent hydrophobe [136].

Puisque la structure du MPL est très différente suivant le type de GDL (Fig. 1.26), son comportement en compression dépend également de la référence considérée. Atkinson et al. relèvent ainsi deux mécanismes bien distincts [123]. Dans le cas du papier de fibres de carbone (Fig. 1.26a), la compression réduit fortement le volume de vide, tandis que le MPL est très peu comprimé. A l'inverse, dans le cas du feutre pour lequel le MPL forme réellement une couche distincte à la surface (Fig. 1.26b), le volume de MPL et de pores sont tous les deux comprimés. Cette différence est clairement notable en regardant la proportion d'épaisseur du MPL par rapport à l'épaisseur totale : le ratio est constant dans le cas du feutre, tandis qu'il croît pour le papier.

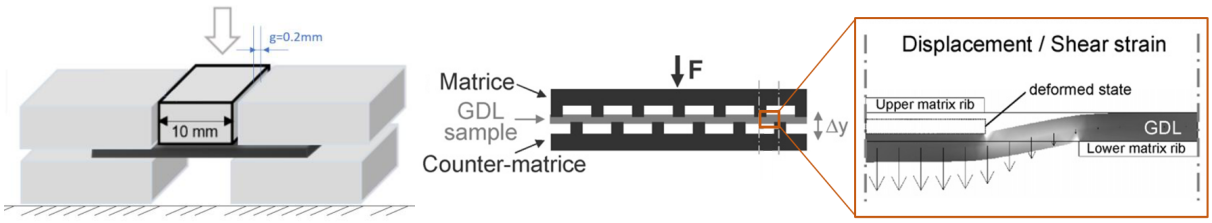
Comportement multiaxial de la GDL

Bien que secondaire dans la littérature par rapport au comportement hors plan, le comportement de la GDL dans les autres directions est tout de même décrit dans plusieurs travaux. L'article de Kleemann et al. [48] et les travaux de thèse de Marwa Ouerghemmi [137] sont les principales sources mentionnées pour ce paragraphe.

Le comportement dans le plan de la GDL est élastique linéaire anisotrope [48, 137]. Les modules d'Young correspondant aux deux directions privilégiées peuvent être déterminés par de simples tests de traction uniaxiale [137] ou par des tests en flexion 3 points [48]. L'anisotropie est plus ou moins marquée, en présentant généralement une raideur plus élevée dans la direction machine [48, 137, 140].

Le coefficient de Poisson hors plan de la GDL est généralement considéré comme nul [48]. Cela s'explique par la structure fortement poreuse de la GDL, impliquant que la réduction de volume lors de la compression induit une réduction du volume de pores plutôt qu'une expansion dans la plan de la GDL. Récemment, Afrasiab et al. ont étudié l'évolution du coefficient de Poisson avec la déformation [141]. Ils ont pu montrer que s'il est négligeable pour les faibles pressions en raison de la microstructure poreuse, la densification du matériau induit bien un effet Poisson pour les plus grandes pressions ($\nu = 0.11$ pour $\varepsilon_{zz} = -0.7$) [141].

Le comportement de la GDL sous l'effet d'un cisaillement hors plan est plus compliqué à estimer. La méthode naturelle consiste à positionner la GDL entre un poinçon et une matrice (*punch and die*) pour charger le matériau en cisaillement dans l'espace g entre le poinçon et le bord de la matrice (Fig. 1.31a) [76, 137, 142]. Kleemann et al. proposent un montage alternatif pour limiter les erreurs induites par l'importante compressibilité du matériau et sa faible épaisseur [48]. Il consiste à charger la GDL en flexion sur de multiples poutres courtes, en la plaçant entre deux matrices décalées (Fig. 1.31b). Cependant, une compression est inévitablement induite dans le matériau, et le coefficient de cisaillement doit être estimé par une méthode inverse à l'aide de modélisation éléments finis, supposant donc que le comportement dans les autres directions et notamment hors plan est déjà connu avec précision (cf. section 1.3.3). Pour chacune de ces méthodes, le chargement induit un cisaillement pur de la GDL, et le module de cisaillement déterminé par les auteurs est constant. Ces essais ne permettent donc pas de représenter l'effet de la réduction de porosité de la GDL sur les propriétés en cisaillement.



(a) (b)

FIGURE 1.31 – Deux montages alternatifs de test en cisaillement hors plan de la GDL : (a) montage de piston et matrice [142] ; et (b) flexion périodique de poutres courtes, avec un zoom sur un motif élémentaire et la modélisation éléments finis associée, adapté de [48].

Impact du chargement hétérogène

Dans les différentes études résumées plus haut, la caractérisation du comportement de la GDL a été faite sous des chargements uniformes, en la considérant comme un matériau homogène et continu.

Cependant, dans le montage de la cellule PEMFC (Fig. 1.1), la compression de la GDL par les motifs dents/canaux des plaques bipolaires induit des déformations fortement hétérogènes [33, 64, 106]. La GDL sous les dents est donc comprimée avec une importante baisse de porosité associée à une augmentation de raideur discutée plus haut. A l'inverse, sous les canaux, la GDL n'est pas chargée, causant l'intrusion dans les canaux.

D'un point de vue mécanique, on peut s'attendre à ce que cet état de déformation hétérogène induise des phénomènes locaux spécifiques et donc une réponse macroscopique modifiée, en raison de la microstructure complexe du matériau. Par exemple, Khajeh-Hosseini-Dalasm et al. observent une épaisseur de GDL sous les canaux qui diminue avant d'augmenter à nouveau [64]. Cette observation est cohérente avec une augmentation de porosité sous les canaux rapportée par plusieurs études [34, 62]. Les auteurs expliquent cela en deux temps, d'abord une phase de compression macroscopique de l'ensemble de la GDL, suivie d'une phase pour les déformations plus élevées où les fibres sous les dents ont tendance à se déplacer vers le canal [64].

Comme discuté à la section 1.2.2, de nombreuses études se concentrent sur les implications de ces déformations hétérogènes sur les propriétés de transport et de conductivité, l'intrusion dans les canaux ainsi que sur le fonctionnement de la pile plus généralement. Plusieurs études s'appuient pour cela sur la visualisation de la déformation de la GDL sous les motifs dents/canaux [33, 62, 76, 78, 113]. Néanmoins, ils ne relient pas l'état de déformation local à la relation macroscopique entre pression appliquée et taux de compression. De ce fait, aucune étude ne compare non plus la réponse sous compression hétérogène à la réponse observée en compression uniforme.

1.3.3 Modélisation comme un matériau homogène

Afin d'étudier numériquement la déformation de la GDL sous la pression d'assemblage et son impact sur le fonctionnement de la pile, il est crucial de développer des modèles en la considérant comme un matériau homogène. En première approximation, plusieurs études considèrent un modèle élastique linéaire isotrope [78, 80, 85, 96, 97] ou orthotrope [143]. Cependant, nous avons vu dans la précédente section que la GDL présente un comportement anisotrope, non linéaire et non réversible. Cette section décrit les différentes approches de la littérature pour modéliser ces différents aspects.

Modèle élastique orthotrope non linéaire

Une première approche consiste à adapter un modèle élastique linéaire orthotrope, qui décrit le comportement d'un matériau anisotrope avec trois plans de symétrie macroscopiques comme c'est le cas de la GDL (Fig. 1.27), en ajoutant une dépendance à la déformation hors plan pour prendre en compte la rigidification du matériau.

Un modèle élastique orthotrope relie la contrainte et la déformation par une matrice de souplesse décrite au travers de 9 coefficients [144] :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\,\varepsilon_{yz} \\ 2\,\varepsilon_{xz} \\ 2\,\varepsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/E_x & -\nu_{yx}/E_y & -\nu_{zx}/E_z & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{xy}/E_x & 1/E_y & -\nu_{zy}/E_z & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{xz}/E_x & -\nu_{yz}/E_y & 1/E_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{yz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{xz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{xy} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}, \tag{1.4}$$

où l'on adopte la notation de Voigt pour décrire les tenseurs de contrainte et de déformation (respectivement $\underline{\underline{\sigma}}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}$). Les notations E_i, G_{ij} et ν_{ij} désignent les composantes de module d'Young, de module de cisaillement et de coefficient de Poisson associées aux différentes directions.

Plusieurs simplifications peuvent être faites pour réduire le nombre d'inconnues de la matrice de souplesse.

Tout d'abord, l'effet Poisson entre la direction hors plan et les directions transverses est négligeable en raison de la microstructure poreuse du matériau [48]. Cela implique que $\nu_{xz} = \nu_{yz} = \nu_{zx} = \nu_{zy} = 0$, réduisant ainsi les couplages entre les différentes directions.

On peut dans certains cas considérer la GDL comme isotrope dans son plan, ce qui est une hypothèse plus ou moins réaliste suivant les matériaux étudiés [137]. Cela implique qu'il n'y a pas de différenciation entre les directions x et y, et de plus le coefficient de cisaillement dans le plan est lié au module d'Young et au coefficient de Poisson dans le plan :

$$G_{xy} = \frac{E_x}{2(1+\nu_{xy})} \tag{1.5}$$

Enfin, de nombreux travaux se contentent de considérer un cas à deux dimensions, en exploitant l'élancement de l'assemblage dans le cas de canaux rectilignes. Dans ce cas, ils développent un modèle bidimensionnel décrivant une section de l'assemblage dans l'hypothèse des déformations planes, ce qui permet de réécrire l'équation 1.4 en :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{E_x}{(1-\nu_{xz}\nu_{zx})} & \dfrac{\nu_{zx}\,E_x}{(1-\nu_{xz}\nu_{zx})} & 0 \\ \dfrac{\nu_{xz}\,E_z}{(1-\nu_{xz}\nu_{zx})} & \dfrac{E_z}{(1-\nu_{xz}\nu_{zx})} & 0 \\ 0 & 0 & G_{xz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\,\varepsilon_{xz} \end{bmatrix} \tag{1.6}$$

Pour tenir compte de la non-linéarité du comportement observée expérimentalement, le modèle élastique linéaire précédemment décrit est adapté en imposant un module d'Young hors plan dépendant de la déformation $E_z(\varepsilon_{zz})$, tandis que les autres coefficients sont considérés comme constants.

Kleemann et al. utilisent cette approche en introduisant un module d'Young sécant $E_z^{\text{sec}} = \sigma_{zz}/\varepsilon_{zz}$ [48]. Ce coefficient est déterminé en ajustant les données expérimentales en compression uniforme avec un modèle polynomial.

De leur côté, García-Salaberri et al. optent pour une formulation incrémentale de la forme $\mathrm{d}\sigma_{zz} = E_z(\varepsilon_{zz}) \cdot \mathrm{d}\varepsilon_{zz}$ [65], en introduisant un module d'Young tangeant $E_z^{\tan} = \partial\sigma_{zz}/\partial\varepsilon_{zz}$. Ils identifient alors la dépendance de $E_z^{\tan}$ avec ε_{zz} via l'ajustement d'une loi polynomiale par morceau, sur chacune des trois régions du chargement mentionnées à la précédente section (Fig. 1.29).

Par rapport aux modèles élastiques linéaires à coefficients constants, ces modèles permettent de prendre en compte la non linéarité du comportement de la GDL en compression hors plan. Néanmoins, cela reste une relation élastique linéaire et donc réversible, qui ne décrit pas les irréversibilités apparaissant lors du chargement cyclique du matériau. Cela peut suffire lorsque l'on cherche à étudier la déformation lors de l'assemblage avec une simple rampe en pression, mais il est incomplet pour étudier le comportement sous la sollicitation des cycles hygrothermiques en fonctionnement [39].

De plus, ce modèle empirique repose sur l'ajustement d'une équation polynomiale avec des mesures expérimentales, sans être relié au comportement physique de la microstructure.

Modèles analytiques de flexions de fibres

Pour relier le comportement de la GDL aux spécificités de la microstructure, une série de travaux analytiques initiée par Norouzifard et Bahrami [127, 128] met en place une démarche d'homogénéisation à partir de la flexion des fibres de carbone.

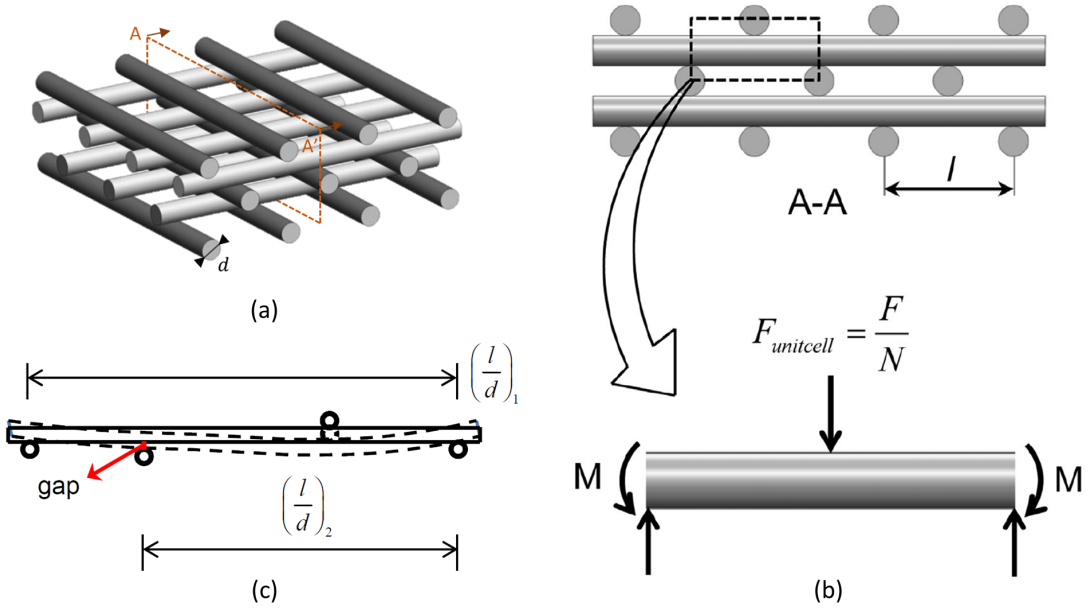


FIGURE 1.32 – Représentation schématique du modèle de GDL fondé sur des cellules unitaires de flexion de poutre : (a) vue isométrique, (b) vue de côté et mise en évidence d'une cellule unitaire, et (c) modification de la longueur de la cellule unitaire avec l'apparition d'un nouveau contact. Adapté de [127, 128].

La Figure 1.32 montre schématiquement la construction de ce modèle. A partir d'une microstructure structurée de fibres rectilignes (Fig. 1.32a), les auteurs définissent une cellule unitaire comme une portion de fibres en flexion trois points entre les points de contact (Fig. 1.32b) [128].

Ce motif élémentaire peut être assimilé à un ressort linéaire, avec une raideur dépendant des propriétés des fibres (diamètre, raideur) et de la longueur de la poutre. Après des considérations statistiques pour prendre en compte la dispersion des longueurs de cellules unitaires, ils calculent la raideur équivalente de la structure en associant les ressorts correspondant à chaque cellule. Ils obtiennent donc une relation linéaire entre la contrainte en compression σ_{zz} et la déformation ε_{zz} :

$$\sigma_{zz} = \frac{105\pi E_f}{16\,(l/d)_{\text{eff}}^5}\,\varepsilon_{zz} \tag{1.7}$$

où E_f désigne le module d'Young des fibres et $(l/d)_{\text{eff}}$ un ratio adimensionnel tenant compte de la dispersion sur le diamètre d de fibres et la longueur des poutres unitaires l.

Cette expression permet de décrire le comportement linéaire de la GDL pour des valeurs suffisamment grandes de pression (seconde région sur la Fig. 1.29). Pour des pressions inférieures à 1 MPa, ce modèle doit être enrichi pour prendre en compte l'apparition de nouveaux points de contacts entre fibres. En effet, ces nouveaux points de contacts entre fibres modifient la longueur des cellules unitaires (Fig. 1.32c), et le terme $(l/d)_{\text{eff}}$ ne peut plus être considéré comme constant au cours du chargement. Norouzifard et Bahrami développent donc dans un second temps un modèle prenant également en compte des nouveaux contacts, en estimant l'influence des écarts initiaux entre les fibres (*gap* sur la Fig. 1.32c), représentés statistiquement par une fonction gaussienne [127]. Leur nouveau modèle est construit de manière à tendre vers le modèle linéaire lorsque la déformation est suffisamment grande, et que les nouveaux contacts sont donc déjà apparus.

Norouzifard et Bahrami obtiennent une bonne adéquation avec les courbes expérimentales avec leur modèle original, sans reposer sur un ajustement de paramètres empirique [127, 128]. Néanmoins, cela nécessite une bonne connaissance de la microstructure. Ils remarquent ainsi qu'il faut au moins 600 mesures des caractéristiques de cellules unitaires au microscope pour avoir des valeurs représentatives [128]. Par ailleurs, ce modèle s'arrête à la région linéaire du comportement ($0.6 - 1.6$ MPa), sans aller jusqu'au compactage des fibres. De plus, c'est un modèle élastique qui ne prend donc pas en compte la réponse du matériau sous un chargement cyclique.

Gigos et al. proposent une adaptation du modèle qui peut prendre en compte le comportement cyclique de la GDL avec une pression maximale allant jusque 10 MPa [133]. Pour ce faire, ils introduisent un paramètre λ dépendant de l'histoire du chargement, ainsi qu'une déformation résiduelle. Afin de simplifier les équations, ils remplacent également les coefficients de variation de la microstructure dans le terme $(l/d)_{\text{eff}}$ de Norouzifard et Bahrami par un préfacteur adimensionnel μ sur l'expression de la contrainte en fonction de la déformation. Ces deux coefficients μ et λ sont ensuite ajustés sur les courbes expérimentales, en différenciant la charge et la décharge.

Le modèle de Gigos et al. permet ainsi de décrire le comportement de la GDL dans d'autres cas de charge que Norouzifard et Bahrami, et notamment en compression cyclique. Néanmoins, on retrouve des paramètres ajustés sur l'expérience. De ce fait, le modèle n'est pas totalement

prédictif notamment sur le comportement à la décharge pour différentes valeurs de contrainte maximale imposée. En effet, cela nécessiterait la répétition d'essais pour déterminer les paramètres dans chaque cas.

Pour être intégré dans des simulations éléments finis, ce type de modèle peut être étendu en 3D [145]. Comme pour le précédent paragraphe, un modèle élastique linéaire orthotrope est utilisé. Le coefficient $E_z(\varepsilon_{zz})$ est ensuite estimé à partir des développements analytiques réalisés, pour pouvoir décrire le comportement à la charge mais également à la décharge.

Modèles de matériau fibreux

Afin d'introduire des paramètres liés à la physique plutôt qu'un ajustement polynomial, Carral et Mele ont appliqué un modèle de van Wyk - Toll [146-148] tiré du domaine des matériaux fibreux [130, 131].

Une grandeur intéressante introduite pour décrire la configuration déformée de l'échantillon est la densité relative de fibres. Dans ce modèle, la densité relative de fibres [130, 131] est introduite pour mieux décrire la déformation de l'échantillon :

$$\rho = \frac{m_s}{\rho_f e} \tag{1.8}$$

où m_s est la masse surfacique de l'échantillon, ρ_f la densité des fibres de carbone et e l'épaisseur de l'échantillon. On peut noter que dans le cas d'un matériau constitué uniquement de fibres de carbone (i.e. sans autres espèces comme le liant, le PTFE ou le MPL), la densité relative de fibres correspond à la fraction volumique de solide. Par ailleurs, l'épaisseur de l'échantillon est reliée à la déformation nominale par la relation $\varepsilon_{zz} = (e - e_0)/e_0$, avec e_0 est l'épaisseur initiale de l'échantillon.

L'évolution de la contrainte peut donc être liée à la densité relative de fibres par la relation

$$\sigma_{zz} = AE_f\left(\rho^n - \rho_c^n\right) \tag{1.9}$$

avec E_f le module d'Young des fibres, ρ_c est la densité critique à partir de laquelle la réponse mécanique commence, n un exposant relié à l'orientation des fibres, et A un préfacteur adimensionnel dépendant de la direction du chargement et de l'aspect géométrique des fibres [131, 146-148].

Ce modèle peut être appliqué pour représenter le comportement mécanique de la GDL. Afin de capter sa réponse expérimentale complexe, Carral et Mele définissent trois régions distinctes (Fig. 1.33). Le comportement sous un chargement monotone est divisé en deux régions correspondant aus comportements initial et original mentionnés à la section 1.3.2, pour des contraintes respectivement inférieures et supérieures à la contrainte σ_P induite par le procédé de mise en forme. Ils déterminent sa valeur comme la contrainte correspondant au point d'inflexion du module d'Young tangent [130, 137] Par ailleurs, le comportement cyclique correspond à une troisième région qui dépend de la contrainte maximale σ_M subie lors de l'histoire du chargement

du matériau. Sur chacune de ces régions, l'équation 1.9 peut se réécrire en

$$\sigma_{zz}^{(i)} \propto A_i \left(\frac{\rho_1}{1 - \varepsilon_{zz}} \right)^{n_i} \tag{1.10}$$

où A_i et n_i sont un facteur de forme et un exposant dépendants de la région du comportement considérée, et ρ_1 est la densité relative de fibres initiale du matériau.

La Figure 1.33 montre pour les trois régions de la courbe contrainte - déformation l'ajustement de leur modèle sur des données expérimentales de la GDL SGL 36BB (aussi représentée à la Fig. 1.30a), qui sont en bonne adéquation. On peut toutefois noter que l'hystéresis entre décharge et recharge n'est pas capté, ce qui signifie que l'existence d'un phénomène dissipatif non représenté par le modèle.

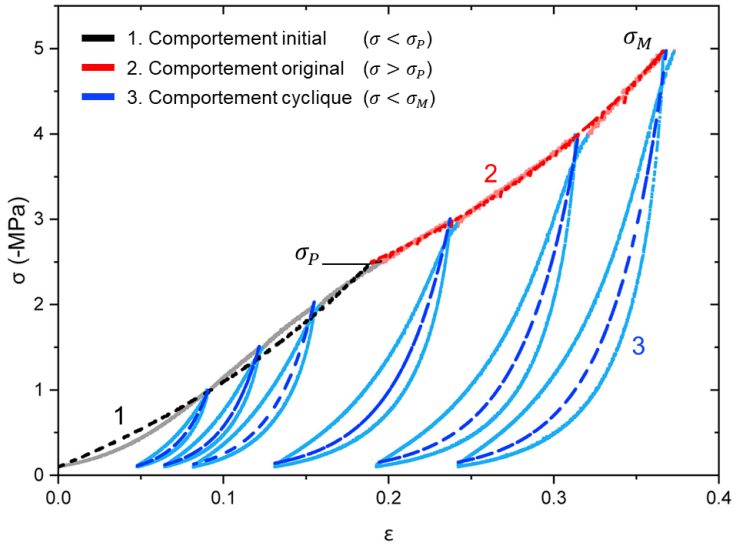


FIGURE 1.33 – Fitting des données expérimentales de compression d'une GDL SGL 36BB (Fig. 1.30a) avec le modèle de van Wyk - Toll défini sur plusieurs régions. Adapté de [130].

Autres modèles non linéaires

Pour mieux représenter la réponse non linéaire de la GDL soumise à des grandes déformations (de l'ordre de 20 à 30% dans l'assemblage PEMFC), d'autres auteurs ont mis en œuvre des modèles hyperélastiques.

Charbonné et al. ont appliqué un modèle hyperélastique au comportement original de la GDL afin de réaliser un plan d'expériences sur l'effet de l'épaisseur des différents composants [149]. Par rapport à un modèle élastique linéaire, ils observent une modification des valeurs de pression de contact et de contrainte maximale dans les matériaux, sans néanmoins affecter les résultats en termes de sélection des paramètres optimaux.

Koorata et Bhat ont développé un modèle phénoménologique capable de représenter la déformation résiduelle, l'hysteresis et l'endommagement de la GDL (Fig. 1.34) [134, 150]. Ils identifient deux phases du matériau : une matrice poreuse polymère correspondant à la résine, et les fibres de carbone qui sont vues comme des renforts dans la matrice. La déformation totale

imposée aux deux phases est alors identique, et la contrainte est la résultante de la contribution de chaque phase. Ils mettent en place une démarche thermodynamique en sélectionnant une fonction d'énergie de Ogden pour la matrice fortement poreuse et donc non-linéaire. Un modèle hyperélastique Néo-Hookéen est retenu pour décrire les renforts de fibres de carbone qui peuvent être considérés comme linéaires. De plus, les frottements au sein du réseau fibreux sont pris en compte au travers d'une dissipation visqueuse. Ils insèrent également un paramètre d'endommagement dans la contribution de la matrice afin de représenter la non réversibilité du comportement. Ils attribuent la non-réversibilité à un décollement entre les deux phases, qui rejoint les hypothèses de décollement de la résine ou du PTFE déjà évoquées. Sachant que les fonctions d'énergies hyperélastiques classiquement utilisées pour des matériaux incompressibles ne s'appliquent pas à la GDL, ils en proposent une version compressible dans un travail postérieur [135].

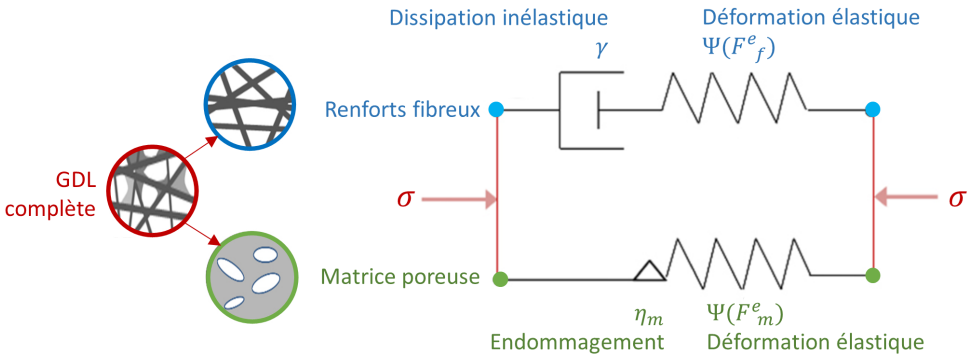


FIGURE 1.34 – Représentation rhéologique du modèle phénoménologique développé par Koorata et Bhat. La réponse de la GDL complète est décomposée en la contribution d'une matrice poreuse et de renforts fibreux. Adapté de [150].

Ce modèle complexe permet donc de capter à la fois les comportements original et cyclique avec hystérésis de la GDL en compression hors-plan. Koorata et Bhat réalisent des études de sensibilité de la réponse du modèle aux différents paramètres introduits. Cela permet de bien comprendre l'influence de chaque paramètre et notamment de décorréler la contribution de chaque phase dans la réponse macroscopique. De plus, la démarche thermodynamique fondée sur les équations d'énergie libre semble plus rigoureuse d'un point de vue mécanique qu'un modèle élastique avec un module d'Young variable, ou l'utilisation de régions de comportement avec des équations différentes et des paramètres ajustés sur chaque partie. Néanmoins, leur approche présente plusieurs limites. Tout d'abord, ce modèle étant isotrope, sa pertinence pour simuler correctement un chargement multiaxial lors de la compression par des motifs dents/canaux est questionnable. Par ailleurs, ils n'identifient les paramètres que pour un intervalle de pression jusque 1 MPa. Cela correspond à la pression moyenne appliquée à l'assemblage mais peut être insuffisant pour décrire la pression locale sous les dents des plaques bipolaires, ainsi que les surpressions à l'échelle de l'assemblage.

1.3.4 Simulation à l'échelle de la microstructure

Les différents modèles présentés à la section précédente considèrent un milieu continu et homogène qui ne peut représenter tout au plus que le comportement macroscopique du matériau fibreux. Toutefois, cette approche ne permet pas de capter les mouvements locaux des fibres et autres mécanismes microstructuraux. Sous la compression hétérogène par les motifs dents/canaux des plaques bipolaires, ces mécanismes locaux peuvent avoir des répercussions fortes sur le comportement de la GDL et, par conséquent, l'hypothèse d'un matériau homogène peut être mise en défaut. En effet, la taille caractéristique des motifs est en dessous du millimètre, et certaines études pointent l'intérêt de réduire cette largeur pour améliorer les performances [151-153]. En comparaison, la taille caractéristique de la microstructure est de l'ordre de la centaine de micromètres, qui est la longueur d'une cellule unitaire de poutre en flexion déterminée par Norouzifard et al. [128].

Il apparaît donc pertinent d'étudier la GDL à l'échelle de sa microstructure fibreuse. Dans la littérature, de nombreuses études caractérisent cette microstructure, principalement afin d'étudier numériquement les propriétés de transport et le fonctionnement de la cellule (mentionnées en section 1.2.2). Néanmoins, les travaux cherchant à améliorer la compréhension du comportement mécanique de la GDL restent récents et assez limités.

Cette section dresse un état de l'art des articles à l'échelle de la microstructure de la GDL, en s'intéressant d'abord aux méthodes pour obtenir la microstructure numérique, puis en s'attardant particulièrement sur les simulations de la compression de la GDL.

Reconstruction à partir de tomographies aux rayons X

La première étape pour pouvoir étudier la GDL à l'échelle des fibres est d'obtenir une microstructure représentative du matériau réel. Les méthodes permettant de générer ces microstructures sont largement détaillées dans la littérature, principalement dans le cadre d'études sur les propriétés de transport du matériau [154].

Une première méthode, déjà mentionnée dans la section 1.2.2, consiste à reconstruire une microstructure réelle de GDL, afin d'en étudier les propriétés de transport [33, 34, 51, 61, 62, 114, 155, 156].

Pour intégrer l'influence de la déformation de la GDL dans ce type d'étude, la technique habituelle consiste alors à réaliser la tomographie directement sur un échantillon comprimé [33, 34, 61, 113, 157]. Cela permet alors de connaitre avec précision la microstructure déformée de la GDL, notamment sous la sollicitation hétérogène des motifs dents/canaux des plaques bipolaires (Fig. 1.8a) [33, 34, 113, 157]. Il est également possible de reconstruire une GDL vieillie pour voir l'effet du fonctionnement de la PEMFC sur les différentes propriétés de microstructure [158] .

D'un point de vue mécanique, Lee et al. ont déterminé en appliquant des méthodes d'homogénéisation par séries de Fourier le comportement mécanique en traction dans le plan et en cisaillement hors plan d'une microstructure de GDL reconstruite par tomographie [159]. Cette étude a été menée pour plusieurs taux de compression et a mis en évidence la rigidification du matériau lorsque sa porosité diminue.

Malgré un intérêt indiscutable, l'étude de GDLs reconstruites à partir de tomographies présente un certain nombre de limitations. Le champ de vue en tomographie aux rayons X est relativement restreint (de l'ordre du millimètre). De ce fait, la représentativité de l'échantillon observé n'est pas assurée. De plus, d'un point de vue mécanique, la détection et le suivi du mouvement des fibres est assez complexe et n'est donc pas étudié dans la littérature.

Génération de jumeaux numériques

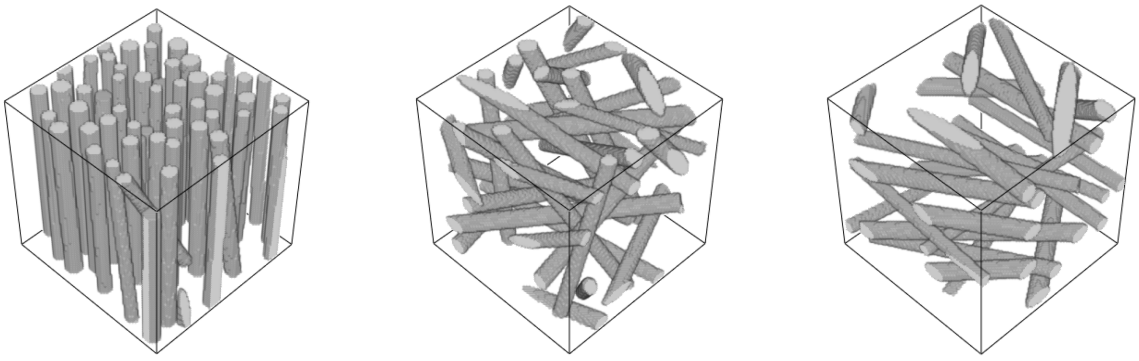
Une seconde méthode consiste à générer à l'aide d'algorithmes stochastiques un jumeau numérique de la microstructure de la GDL, qui se veut statistiquement représentatif de ses propriétés (propriétés morphologiques et propriétés physiques effectives).

Les premiers à mettre en place ce type d'algorithme pour la GDL sont Schulz et al. en 2007 [66]. Comme la plupart de leurs successeurs, ils considèrent une GDL de type papier, plus facile à décrire qu'un feutre en raison des fibres rectilignes. L'algorithme classique consiste à générer des fibres avec des points de départ et des orientations aléatoires, jusqu'à atteindre la porosité cible de l'échantillon. Un travail important concerne la fonction de densité de probabilité pour l'orientation des fibres. Schulz et al. emploient une fonction de densité de probabilité de Schladitz, définie par [66, 160] :

$$f_\beta(\theta,\varphi) = \frac{\beta \sin\theta}{4\pi(1+(\beta^2-1)\cos^2\theta)^{3/2}} \quad \forall(\theta,\varphi) \in [0,\pi[\times[0,2\pi[\tag{1.11}$$

où θ désigne l'orientation des fibres par rapport à la verticale et φ l'orientation des fibres dans le plan, avec les notations usuelles en coordonnées sphériques (r,θ,φ), et β est un paramètre réglant l'orientation privilégiée des fibres. Cette fonction de densité est indépendante de φ, ce qui signifie que la microstructure générée va être isotrope transverse. La loi peut aisément être modifiée pour tenir compte d'une direction privilégiée dans le plan.

Comme le montre la Figure 1.35, la fonction f_β permet de générer des microstructures avec toutes les orientations de fibres possibles, allant de l'orientation uniaxiale selon la verticale ($\beta \to 0$) à l'orientation complètement dans le plan ($\beta \to +\infty$) [161]. Le cas isotrope tridimensionnel est obtenu pour $\beta = 1$, valeur pour laquelle l'équation 1.11 devient une loi sinus. Pour la GDL,



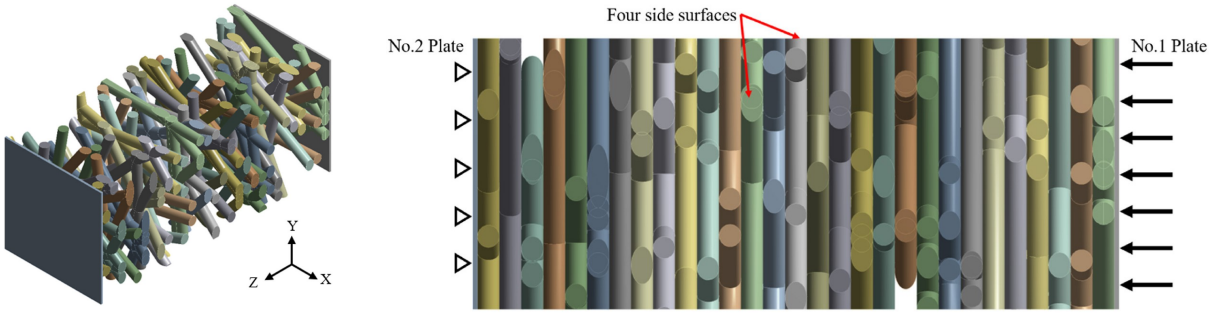
(a) $\beta = 0.01$ (b) $\beta = 1$ (c) $\beta = 5$

FIGURE 1.35 – Génération de microstructures aléatoires pour plusieurs valeurs du paramètre β de la distribution de Schladitz [161].

qui est fortement orientée dans le plan, Schulz et al. sélectionnent $\beta = 10\,000$ pour la Toray 090 et $\beta = 100$ pour représenter la SGL 10BA, moins anisotrope que la précédente. Cette fonction de densité est utilisée dans de nombreux travaux par la suite pour fixer l'orientation des fibres de la GDL [120, 162, 163].

Alternativement, certains auteurs exploitent la forte anisotropie pour considérer la GDL comme un empilement de couches de fibres (Fig. 1.36) [69, 70, 74, 121, 164-166]. Cette hypothèse permet une génération de fibres uniquement dans le plan, avec une densité de probabilité uniforme, puis l'empilement des couches, simplifiant ainsi l'algorithme.

L'interpénétration entre les fibres est autorisée dans l'algorithme mis en place par tous ces travaux. En effet, l'impact des intersections de fibres est souvent considéré comme négligeable, d'autant plus que ces microstructures sont plutôt utilisées pour étudier le transport dans la phase poreuse qui est logiquement moins influencé par les interactions entre fibres. Lors de simulations mécaniques, cette interpénétration contraint tous les degrés de liberté entre les deux fibres en contact, empêchant alors le décollement ou le glissement.



(a) Vue isométrique. (b) Vue latérale.

FIGURE 1.36 – Modèle de GDL construit comme un empilement de couches de fibres [164].

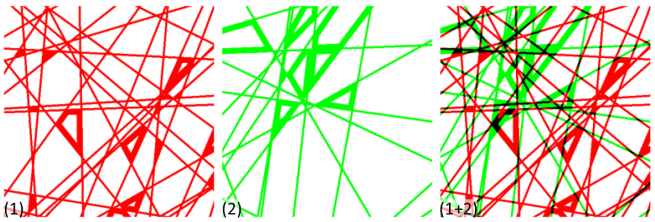
Le procédé décrit jusqu'ici considère uniquement la génération des GDLs de type papier. Pour étudier les feutres, une difficulté complémentaire réside dans l'identification statistique de la géométrie des fibres courbées. Ce travail mathématique est décrit dans les travaux de Gaiselmann et al. [116, 167], et résulte en des algorithmes bien plus complexes que la génération de fibres rectilignes.

Contrairement à la reconstruction d'images de tomographie d'une GDL dans son état comprimé, il est plus compliqué de reproduire directement une structure déformée à partir d'algorithmes de génération stochastique. L'approche proposée par Hao et al. consiste à générer une structure comprimée en ciblant la porosité atteinte pour le taux de compression considéré [168]. Cependant, les fibres générées seront rectilignes et ne reproduiront donc pas la flexion réelle entre les points de contact.

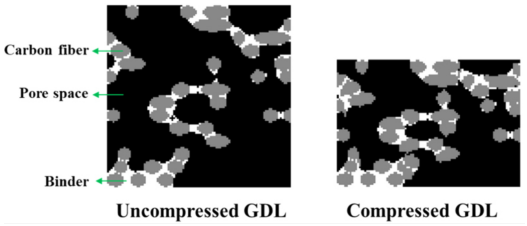
Après la génération d'une structure non comprimée, d'autres méthodes ont été proposées pour reproduire la déformation de la GDL sans réelle simulation mécanique. La méthode la plus simple consiste à faire une simple opération affine sur la coordonnée z dans l'échantillon, pour reproduire géométriquement la compression de l'échantillon complet [169, 170]. Néanmoins, cette

méthode réduit avec la même proportion le volume des phases solide et poreuse, alors que seule la porosité diminue lors de la compression de la GDL [33, 126]. Dans l'article de Froning et al., les auteurs génèrent leurs échantillons en empilant plusieurs couches, puis simulent la compression en fusionnant des couches adjacentes de manière à avoir une union des phases solides de chaque couche [69]. Dans ce cas, il y a une réduction préférentielle de la phase poreuse, et une nouvelle intersection de fibres à la place des contacts entre deux couches. Le volume solide est toujours réduit mais dans de moindres proportions (Fig. 1.37a). Alternativement, Wang et al. proposent un algorithme sur le volume généré en voxels qui ne supprime que des voxels de vide, mais aucun voxel de phase solide (fibres et liant) afin d'assurer la conservation de volume de solide (Fig. 1.37b) [88].

Ces différentes méthodes permettent d'obtenir un volume déformé afin de simuler les propriétés de transport dans l'échantillon. Néanmoins, ils ne sont pas rigoureux d'un point de vue mécanique en occultant totalement le comportement des matériaux et les interactions de contact.



(a) Union de deux couches de fibres (1) et (2) successives, vue du dessus [69].



(b) Compression de la GDL en ne réduisant que la phase poreuse, vue latérale [88].

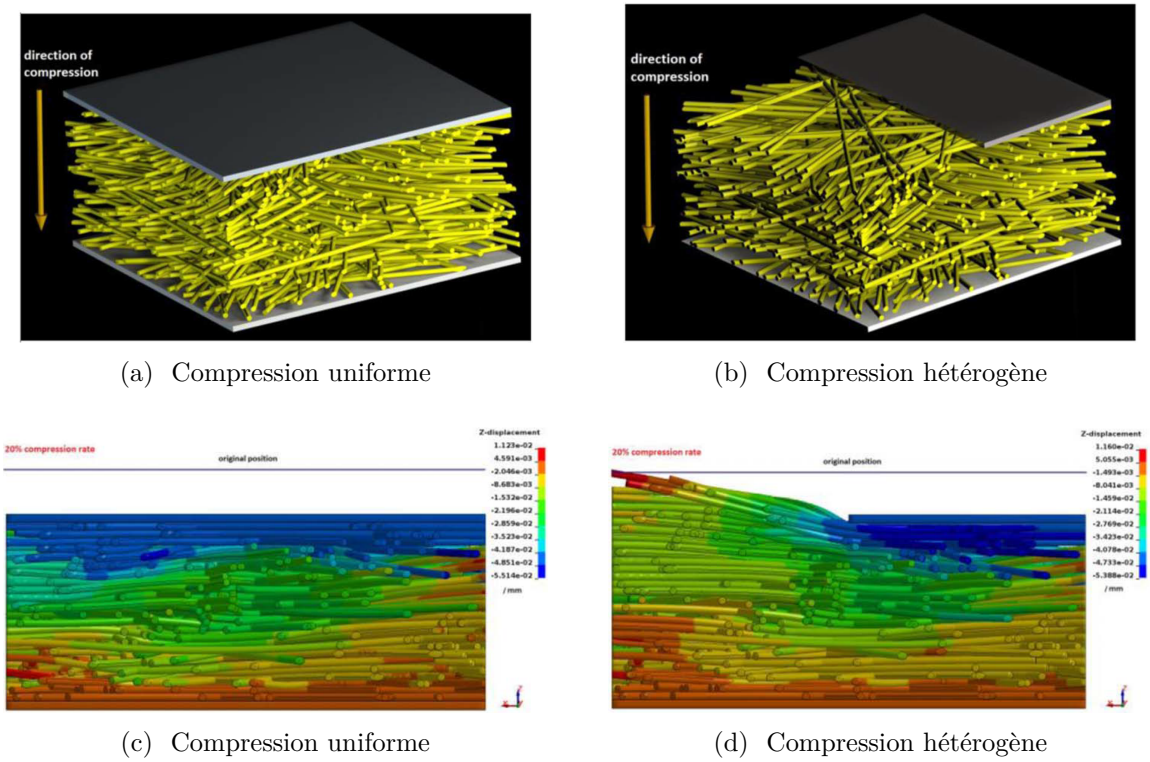
FIGURE 1.37 – Deux procédés pour reproduire la compression de la microstructure fibreuse sans simulation mécanique.

Simulation numérique de la compression de la microstructure fibreuse

Très peu d'auteurs s'intéressent spécifiquement à l'étude mécanique de la compression de la GDL à l'échelle de la microstructure.

Xiao et al. ont construit un modèle numérique de la compression d'une GDL générée par un algorithme stochastique. Ils utilisent ce modèle pour étudier les déplacements des fibres sous compression uniforme et hétérogène [171]. Dans leurs travaux les plus récents, ils comparent les résultats obtenus à des mesures expérimentales [172, 173].

Pour modéliser la compression de la GDL, les auteurs optent pour une approche éléments finis avec un algorithme explicite [171]. Ce type d'approche est fortement privilégié par rapport aux algorithmes implicites dans le cas d'une structure avec de très nombreuses interactions de contact entre les différents éléments du modèle (i.e. les fibres pour la GDL). Les deux cas de charge en compression uniforme et hétérogène sont présentés à la Figure 1.38. Un sous volume de $500 \times 500\,\mu m^2$ de surface et de l'épaisseur totale de la GDL ($232\,\mu m$) est inséré entre deux plaques. L'une des deux plaques peut être réduite à la moitié de l'échantillon pour reproduire la compression hétérogène par les motifs dents canaux des plaques bipolaires. Ils définissent un maillage 3D de leur microstructure fibreuse, et des conditions limites de symétries sur les quatre



(a) Compression uniforme

(b) Compression hétérogène

(c) Compression uniforme

(d) Compression hétérogène

FIGURE 1.38 – Représentation 3D des deux cas de charge (a et b) et profil du déplacement vertical u_z simulé sous 20% de compression (c et d) [171].

faces latérales. L'interaction entre les fibres est modélisée par un contact sans pénétration avec un frottement de Coulomb.

Le profil de déplacement obtenu sous un taux de compression de 20% est représenté dans les deux cas par la Figure 1.38. Ces simulations permettent d'observer les hétérogénéités de déplacement à l'échelle des fibres. Dans le cas de la compression uniforme (Fig. 1.38c), on observe en effet des variations de déplacement vertical u_z le long de l'axe horizontal x, ce qui ne pourrait pas être reproduit par un modèle homogène. Dans le cas de la compression par le motif hétérogène (Fig. 1.38d), on observe une propagation du déplacement des fibres en profondeur depuis la région sous le dent vers celle sous le canal. En surface, les fibres restent très peu comprimées, et ont même tendance à remonter pour rentrer dans le canal, ce qui correspond aux intrusions observées expérimentalement [33, 34, 62, 64, 75].

Cette étude à l'échelle de la microstructure apporte donc de nouvelles informations très pertinentes sur la mécanique de la GDL par rapport aux observations expérimentales ou aux simulations avec un modèle homogène. Néanmoins, elle présente une limitation très importante concernant le comportement mécanique attribué aux fibres de carbone. En effet, les auteurs appliquent un modèle élastique linéaire isotrope, avec un module d'Young défini à partir de la raideur mesurée pour une GDL en compression (6.1 MPa). Cette estimation est très peu réaliste puisque la GDL est fortement poreuse et donc très souple en compression, tandis que le module d'Young longitudinal d'une fibre de carbone est plutôt de l'ordre de 240 GPa [52, 174, 175], soit de quatre ordres de grandeurs plus élevée que la valeur utilisée par Xiao et al. [171]. Cette même

hypothèse est retrouvée chez d'autres auteurs qui simulent la compression de la GDL par un plan ou des motifs afin d'étudier les propriétés de transport ou le fonctionnement de la pile [68, 176].

Dans une étude postérieure, Xiao et al. ont remis en cause cette approximation [67]. Cependant, en utilisant le module d'Young réel des fibres, il est nécessaire de réduire le pas de temps de calcul de l'algorithme explicite pour converger correctement [177]. Pour chercher un compromis entre précision et temps de calcul, Xiao et al. reproduisent le raisonnement d'une étude de convergence sur le maillage, en réalisant une étude de sensibilité au module d'Young des fibres E_f. Le critère utilisé est la fréquence des déplacements verticaux de tous les nœuds du maillage, avec un chargement appliqué en déplacement imposé. Ce critère ne représente donc pas la variation de résistance mécanique macroscopique avec le module d'Young local des fibres, mais il permet de voir quelle valeur de module d'Young est suffisante pour avoir une configuration déformée cohérente. Leur étude débouche sur $E_f = 6.5\,\mathrm{GPa}$, ce qui est près de 40 fois plus faible que la raideur réelle des fibres.

Le profil de déplacement simulé par ces différentes études peut tout de même être plausible et exploitable, puisque le chargement est appliqué en déplacement imposé, et que le module d'Young est cohérent entre chaque fibre. Ainsi, l'utilisation de ces modèles pour estimer les propriétés de transport d'une GDL déformée reste pertinente. En effet, ces propriétés sont plutôt liées à la déformation de l'échantillon et la réduction de la phase poreuse qu'à l'état de contrainte dans les fibres. Cela explique donc les bons résultats obtenus dans la comparaison des propriétés de transport mesurées expérimentalement et sur le modèle numérique par Xiao et al. [173].

Cependant, d'un point de vue mécanique, cette erreur a un impact fort sur la distribution des contraintes dans l'échantillon. Il reste possible de commenter qualitativement la distribution locale de contrainte, pour voir l'impact des motifs ou du taux de compression [67, 171]. En revanche, les profils de contrainte ne devraient pas être présentés quantitativement sans commentaire par rapport à cette erreur. De plus, cette erreur sur le module d'Young rend inexploitable la réponse macroscopique du matériau. Dans leurs études, Xiao et al. ne tracent d'ailleurs pas la force de réaction en fonction du déplacement imposé, qui permettrait de comparer quantitativement le résultat de la simulation au comportement mesuré expérimentalement.

La comparaison de la réponse numérique à des données expérimentales est présentée dans les travaux de Zhang et al. [164]. Similairement à Xiao et al., ils génèrent une microstructure fibreuse par un algorithme stochastique pour ensuite appliquer une compression à l'échantillon. Ils considèrent une structure de GDL en empilement de couches, avec intersection des fibres contenues dans une même couche (Fig. 1.36). Ils définissent par ailleurs deux types de contact : un contact lié pour les fibres initialement en contact, qui ne peuvent donc ni se décoller ni glisser (cela rejoint donc le comportement des fibres qui s'interpénètrent avec une liaison rigide), et les nouveaux contacts entre fibres, qui sont des contacts glissant avec ou sans frottement.

Comme les autres études mentionnées, Zhang et al. n'adoptent pas non plus le module d'Young longitudinal des fibres de carbone, mais ils sélectionnent un module d'Young transverse

valant 3 GPa. Ils justifient ce choix car la raideur macroscopique simulée est plus proche de l'expérience que pour le module d'Young longitudinal testé de 200 GPa. A l'échelle microscopique une fibre de carbone a un comportement élastique orthotrope avec une direction préférentielle longitudinale liée à sa mise en forme. Toutefois, dans le cas d'une GDL, le mécanisme dominant est la flexion des fibres, pilotée par le module d'Young longitudinal des fibres, alors que leur section ne varie pas. L'adéquation de leur modèle avec l'expérience malgré le choix de $E_f = 3\,\text{GPa}$ peut donc indiquer que la structure est rigidifiée artificiellement par d'autres paramètres de leur modèle, notamment la définition des contacts bloqués.

Similairement, Akbar et al. ont également calé leur modèle de simulation de la microstructure en faisant varier le module d'Young des fibres [166]. Cette méthode est discutable puisque cette variable est connue, tandis qu'ils ne remettent pas en question les autres aspects de leur modèle (conditions limites, définition des contacts).

Il existe donc un certain nombre d'études sur la compression de la GDL à l'échelle de la microstructure. Celles-ci apportent de nouvelles informations sur les mécanismes locaux, notamment l'apparition de nouveaux contacts ou le déplacement des fibres en compression uniforme ou hétérogène.

Néanmoins, ces travaux présentent d'importantes limitations d'un point de vue mécanique. En effet, plusieurs d'entre eux considérent le module d'Young des fibres comme un paramètre de calage pour les modèles, ce qui rend inexploitables les résultats en termes de contraintes.

1.4 Discussion et sujet de l'étude

Ce chapitre a commencé par dresser l'état de l'art relatif à l'influence de la pression d'assemblage sur le fonctionnement des piles à combustible. Cela a permis de mettre en évidence l'aspect prépondérant de la mécanique à toutes les échelles. A l'échelle des motifs dents/canaux des plaques bipolaires, la déformation de la GDL impacte les propriétés de transport de gaz réactifs, l'évacuation de l'eau, et le flux de gaz dans les canaux. De plus, les résistances électrique et thermique à l'interface entre les composants sont fortement liées à la pression de contact. A l'échelle de l'assemblage, le fléchissement des plaques de serrage induit des écarts de pression au sein des cellules et entre les cellules. Ainsi, le taux de compression effectif sur chaque motif élémentaire dent/canal n'est pas uniforme. Des hétérogénéités de fonctionnements à l'échelle du stack s'ajoutent donc aux hétérogénéités à l'échelle locale.

Pour améliorer la compréhension de ces phénomènes, l'étude de la mécanique des composants et de leur assemblage semble donc primordiale. En particulier, la GDL joue un rôle central sur les performances globales du stack. En effet, ce composant subit la plus grande déformation au sein de l'assemblage, induisant la plus grande modification de ses propriété relatives au fonctionnement.

La suite de ce chapitre est donc centrée sur la description de la GDL. Nous avons commencé par présenter sa microstructure, en décrivant sa mise en forme mais aussi la caractérisation de ses propriétés mécaniques effectives. La GDL a un comportement non linéaire et irréversible sous une sollicitation en compression. Les différents aspects de ce comportement sont intrinsèquement liés à sa microstructure, qu'il est donc important de connaître avec précision. Lorsque l'on en vient à sa modélisation, la GDL est généralement considérée comme un matériau continu avec un comportement homogène. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour représenter sa non linéarité et son irréversibilité : fitting polynomial, modèles phénoménologiques, développements analytiques.

Dans l'application PEMFC, la GDL n'est pas sollicitée en compression uniforme, mais subit d'importantes déformations hétérogènes face aux motifs dents/canaux des plaques bipolaires. Ces déformations hétérogènes influencent fortement le fonctionnement de la pile. Or, tous les modèles macroscopiques mentionnés sont fondés sur des essais uniaxiaux en compression uniforme. A l'inverse, les études expérimentales qui analysent la déformation hétérogène de la GDL sont généralement orientées sur l'observation du fonctionnement de la pile. Elles ne relient donc pas la déformation locale au comportement mécanique macroscopique du matériau.

Certains travaux numériques cherchent à simuler la compression de la GDL à l'échelle de la microstructure. L'objectif est soit d'obtenir une géométrie déformée pour estimer la modification des propriétés de transport de la GDL, soit de mieux comprendre son comportement mécanique. Cependant, aucune étude ne lie les déformations locales sous la compression hétérogène de la GDL à la courbe contrainte - déformation macroscopique. De plus, nous avons évoqué les limites sérieuses de ces travaux qui considèrent le module d'Young des fibres comme un paramètre de calage, ce qui risque de modifier fortement la raideur globale de la structure.

L'étude critique de la littérature a donc mis en lumière un manque de connaissance au niveau du comportement mécanique de la GDL sous la compression hétérogène des motifs dents/canaux des plaques bipolaires.

L'objectif des travaux de thèse est d'identifier l'influence des motifs sur le comportement macroscopique de la GDL. Plusieurs tailles de motifs sont considérées, afin d'estimer leur impact sur la réponse du matériau. Les différentes observations expérimentales seront comparées à une référence définie en compression uniforme. Par ailleurs, des modèles de GDL continue et homogène tirés de la littérature sont implémentés. La simulation du cas de charge hétérogène pour différentes tailles de motifs permet alors de comparer la réponse expérimentale à la prédiction de ces modèles fondés sur des essais en compression uniforme. Dans l'ensemble de ce manuscrit, des interprétations à l'échelle de la microstructure sont proposées pour expliquer les observations expérimentales. Pour aller plus loin dans la compréhension et la validation des différentes hypothèses, un modèle de compression à l'échelle de la microstructure est finalement mis en place.

Chapitre 2

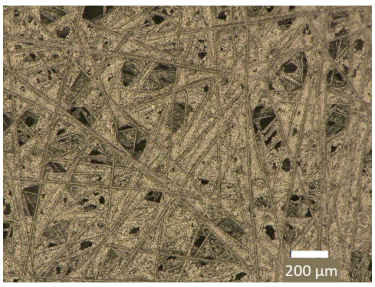
Comportement de la GDL sous compression uniforme

Dans l'empilement de cellules PEMFC, l'ensemble des composants et notamment les couches de diffusion de gaz subissent une compression dans la direction hors du plan de la cellule (cf. section 1.3.1).

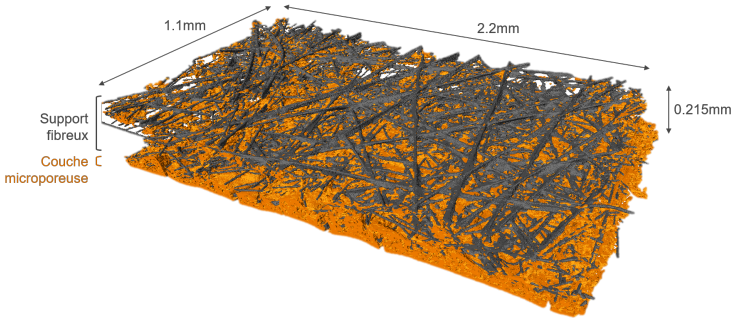
L'état de l'art réalisé au Chapitre 1 a mis en avant le comportement complexe de la GDL sous compression, à la fois non linéaire et irréversible. Ainsi, un certain nombre d'études s'attardent sur la réponse mécanique de ce matériau [48, 65, 127, 129, 130, 134]. A ce jour, la majorité de ces travaux considèrent la GDL comme un matériau continu avec un comportement homogène. Ils la caractérisent donc comme telle, à l'aide d'essais en compression uniforme puis d'une modélisation macroscopique de son comportement.

Dans ce chapitre, on applique cette démarche à la référence de GDL commerciale qui sera considérée dans l'ensemble de ce manuscrit : la SGL SIGRACET® 22BB. Il s'agit d'un papier de fibres de carbone, traité avec 5% de PTFE dont une face est recouverte par une couche microporeuse [57]. Son état de surface et sa microstructure sont représentés à la Figure 2.1.

Dans un premier temps, nous mettons en œuvre la démarche expérimentale de compression hors plan de la GDL (section 2.1). L'étude des résultats permet de vérifier la répétabilité entre les échantillons ainsi que les choix de représentation.



(a) Etat de surface observé au microscope optique.



(b) Microstructure reconstruite par tomographie aux rayons X.

FIGURE 2.1 – Présentation de la microstructure et de l'état de surface de la GDL commerciale SGL SIGRACET® 22BB.

Dans un second temps, on modélise le comportement de la 22BB en utilisant deux modèles continus et homogènes issus de la littérature (section 2.2) : (i) un modèle élastique linéaire orthotrope avec un module d'Young approché par une fonction polynomiale [48], et (ii) le modèle de matériau fibreux défini sur plusieurs régions pour représenter l'irréversibilité du comportement [130] .

2.1 Comportement en compression hors plan

L'objectif de cette première section est de présenter la démarche expérimentale mise en place pour caractériser le comportement en compression hors plan de la GDL 22BB. La réponse mécanique du matériau est ensuite détaillée, en discutant notamment des différents choix de représentation et de la dispersion entre les résultats d'essais.

2.1.1 Méthode expérimentale

Le montage expérimental mis en place pour caractériser le comportement en compression hors plan est représenté schématiquement à la Figure 2.2.

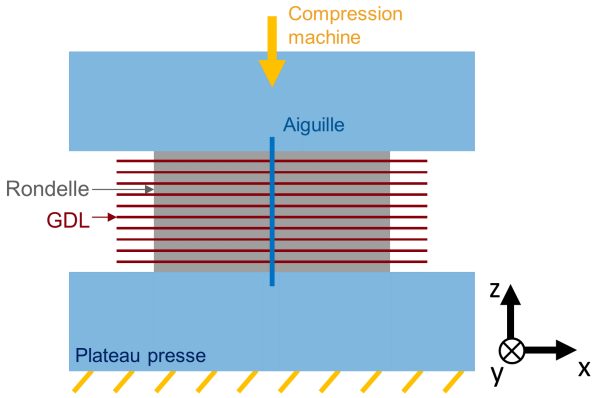


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du montage expérimental de compression d'un empilement de 10 GDLs.

Ce montage consiste en un empilement de 5 ou 10 échantillons de GDL, intercalés de rondelles rectifiées en acier inoxydable de 19 mm de diamètre et de 0.7 mm d'épaisseur. Ces empilements, déjà utilisés dans plusieurs études [48, 129, 131, 137], permettent de réaliser les mesures en faisant une moyenne sur plusieurs échantillons, tout en mesurant une amplitude de déplacement plus grande, réduisant ainsi les incertitudes. Les rondelles sont intercalées pour assurer un chargement uniforme et plan. Sans celles-ci, on pourrait s'attendre à des écarts de compression entre les échantillons liés à la microstructure fortemment hétérogène du matériau [178].

Le centrage est réalisé par une aiguille de 1 mm adaptée aux plateaux de la presse, tandis que les échantillons de GDL et les rondelles sont percés en leur centre (2 mm). Le contact entre l'aiguille et les échantillons est supposé parfaitement glissant, donc son effet sur les essais est négligé. Cette hypothèse a pu être vérifiée lors d'essais antérieurs à la thèse réalisés au laboratoire. Par ailleurs, l'effet Poisson lors de la compression hors plan de la GDL est négligeable [48]. De

ce fait, il n'y a pas de déformation latérale lors de l'essai, et le frottement entre les échantillons de GDL et les rondelles peut être négligé.

Les échantillons sont découpés au laser, avec une taille plus large que les rondelles. L'objectif est de pouvoir négliger les effets des bords des rondelles, grâce à l'absence d'effet Poisson en compression. Cette démarche a été également validée par des essais antérieurs. De plus, cela permet aussi d'éviter un éventuel effet de bord induit par la découpe et une possible détérioration du matériau.

Les essais sont réalisés sur une machine 3R SYNTAX 100kN. Le chargement appliqué est une compression cyclique, avec des palliers croissants tous les 1 MPa jusque 5 MPa. La vitesse de chargement est de $0.5\,\mathrm{mm{\cdot}min^{-1}}$. Par la suite, on réalisera également des essais sous chargements monotones jusqu'à 5 MPa.

Pour le traitement des essais, les grandeurs exportées sont la force mesurée par le capteur de la presse ainsi que la position de la traverse, qui sont échantillonnés avec une fréquence de 10 Hz. Pour retirer l'effet de la déformation du bâti et des rondelles en acier, une courbe à vide est réalisée en ne comprimant que les rondelles. Celle-ci est ensuite soustraite aux essais de manière à ne récupérer que l'épaisseur moyenne des échantillons de GDL. Le traitement de la courbe à vide est précisé à l'annexe A.1. Par ailleurs, la pression appliquée correspond au ratio de la force par rapport à la surface des rondelles entre lesquelles les échantillons de GDL sont comprimés.

Les essais ont mis en évidence un jeu de 7 µm entre les phases de charge et de décharge (à diviser par le nombre d'échantillons dans l'empilement). Ce jeu est retiré lors du traitement de la courbe à vide, et induit seulement un léger artefact visible sur les courbes lors des changements de direction de chargement.

2.1.2 Résultats expérimentaux et exploitation

La Figure 2.3 présente la réponse mécanique de la GDL SGL 22BB mesurée sous compression cyclique, en traçant l'évolution de la pression appliquée par rapport à l'épaisseur mesurée. On retrouve les différents aspects du comportement mentionnés au Chapitre 1, avec une réponse non linéaire, non réversible et un hystérésis entre charge et décharge.

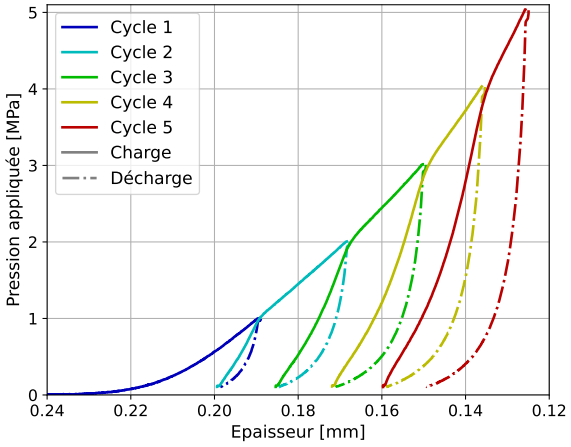


FIGURE 2.3 – Réponse mécanique de la GDL SGL 22BB sous une sollicitation en compression hors plan.

Choix de représentation

La première problématique est de définir un mode de représentation des résultats pertinent.

Un premier choix consiste à tracer l'évolution de la pression appliquée par rapport à l'épaisseur mesurée (Fig. 2.3). Cela correspond à l'exploitation directe des essais expérimentaux, sans plus de traitements ni d'hypothèses que celles évoquées à la précédente section. Néanmoins, pour pouvoir modéliser le comportement mécanique de la GDL, il est nécessaire d'exprimer sa réponse en termes de contrainte et déformation. Plusieurs choix sont alors possibles.

La définition des déformations et contraintes nominales ou "de l'ingénieur" donne le traitement le plus direct. Elles sont calculées à partir des essais en compression uniaxiale comme :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\Delta e}{e_0} \text{ et } \sigma_{zz} = -\frac{F}{S_0} \tag{2.1}$$

avec z la direction du chargement hors plan, e_0 l'épaisseur initiale de l'échantillon, Δe la variation d'épaisseur, F la force mesurée et S_0 la section initiale de l'échantillon.

Le serrage de l'empilement PEMFC induit des grandes déformations de la GDL (de 20% à 30%). Par conséquent, le niveau de chargement retenu pour les essais réalisés implique également une forte déformation de la GDL pour être représentatif de l'application. Pour tenir compte de cette spécificité, la déformation vraie, définie comme la somme des déformations incrémentales du matériau, peut être utilisée :

$$\varepsilon_{zz}^{\ln} = \int_{e_0}^{e} \left| \frac{\mathrm{d}e}{e_0} \right| = \ln\left(\frac{e}{e_0}\right) \tag{2.2}$$

On peut également définir la contrainte vraie, qui tient compte de la variation de la surface de l'échantillon. Néanmoins, dans le cas de la GDL avec un effet Poisson négligeable, la surface de l'échantillon peut être considérée constante au cours du chargement. La contrainte vraie est donc égale à la contrainte nominale.

La différence entre ces deux mesures est négligeable aux petites déformations, jusqu'à 10% (annexe - Fig. A.4). Bien que l'utilisation de la déformation vraie semble justifiée vu l'ordre de grandeur dans l'assemblage PEMFC, la déformation nominale correspond quant à elle au taux de compression utilisé pour décrire la déformation imposée à la GDL entre les plaques bipolaires [32-34, 51]. C'est donc cette définition qui sera employée dans la suite.

Quelle que soit la définition choisie, une problématique qui apparaît pour l'expression des déformations est l'estimation de l'épaisseur initiale e_0. En effet, en raison de la grande compressibilité de la GDL, son épaisseur à vide n'est pas connue. Elle est donc plutôt définie sous un chargement initial faible de mise en contact σ_C. Cela se retrouve dans la documentation de SGL, avec une épaisseur initiale calculée pour $\sigma_C = -0.0345\,\text{MPa}$ (soit 5 psi) [57], ainsi que dans les travaux de Carral et Mele qui définissent plutôt $\sigma_C = -0.1\,\text{MPa}$ [130]. Le choix de la contrainte qui définit l'épaisseur initiale modifie alors la mesure de la déformation nominale et donc la courbe contrainte - déformation, comme le montre la Figure 2.4. Puisque l'on applique plus tard le modèle de Carral et Mele, on choisit la même convention, i.e. $\sigma_C = -0.1\,\text{MPa}$.

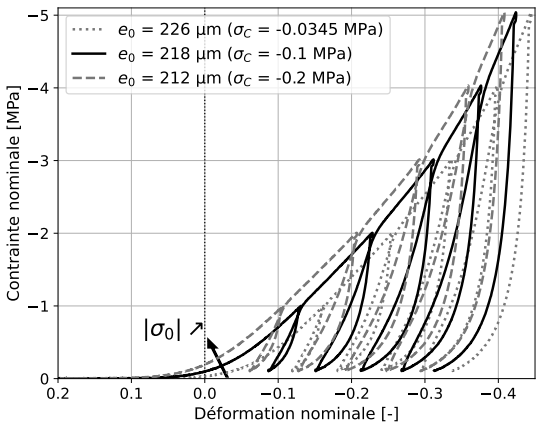


FIGURE 2.4 – Courbe contrainte - déformation nominale pour plusieurs valeurs d'épaisseur initiale e_0 en fonction du choix de σ_C.

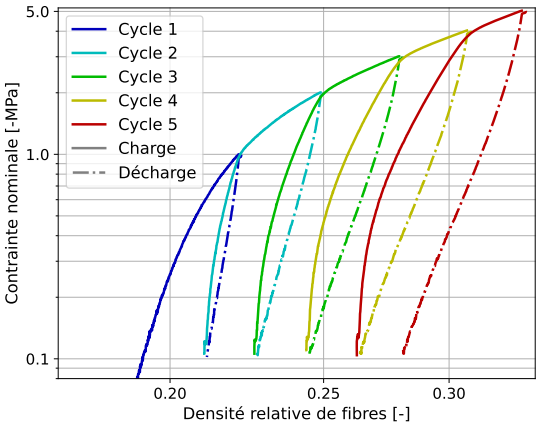


FIGURE 2.5 – Représentation en échelle logarithmique de la contrainte nominale (en valeur absolue) en fonction de la densité relative de fibres ρ.

Pour éviter ce choix arbitraire, une autre représentation possible de la configuration géométrique de la GDL est la densité relative de fibre. Elle est définie par la relation

$$\rho = \frac{m_s}{\rho_f e} \tag{2.3}$$

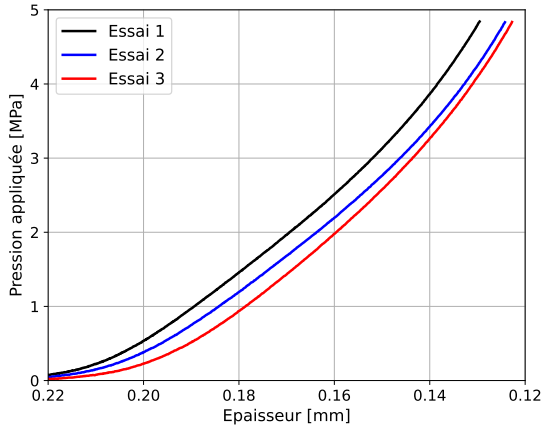
avec m_s la masse surfacique de l'échantillon, ρ_f la densité volumique des fibres de carbone (prise à $1.8\,\mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}$ [52, 130]) et e l'épaisseur de GDL. L'avantage de cette définition est qu'elle ne dépend pas du choix arbitraire d'épaisseur initiale, mais de la masse des échantillons qui peut être mesurée précisément. Cette représentation est notamment utilisée dans le modèle de van Wyk - Toll [146, 148] et reprise par Carral et Mele dans leur construction du modèle de matériau fibreux [130, 131] en liant la contrainte directement à cette grandeur (Eq. 1.9). En effet, la loi puissance dans cette relation est bien mise en évidence par un tracé en échelle logarithmique (Fig. 2.5).

Discussion sur la dispersion des résultats

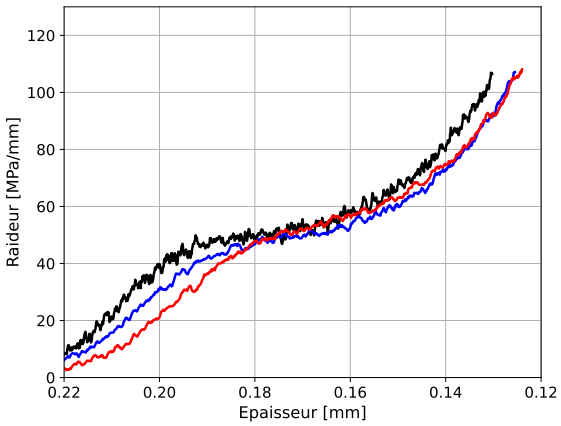
La Figure 2.6 présente la dispersion entre trois répétitions d'un essai de compression hors plan de la GDL. Les différents choix de représentation sont comparés sur ces graphiques : résultats bruts en pression - épaisseur (Fig. 2.6a), la courbe contrainte - déformation (Fig. 2.6c) et la représentation en fonction de la densité relative de fibres (Fig. 2.6e). Les caractéristiques exportées de ces essais, qui sont nécessaires pour les tracés (masse surfacique et épaisseur initiale), sont reportées dans le Tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Caractéristiques des essais représentés à la Figure 2.6

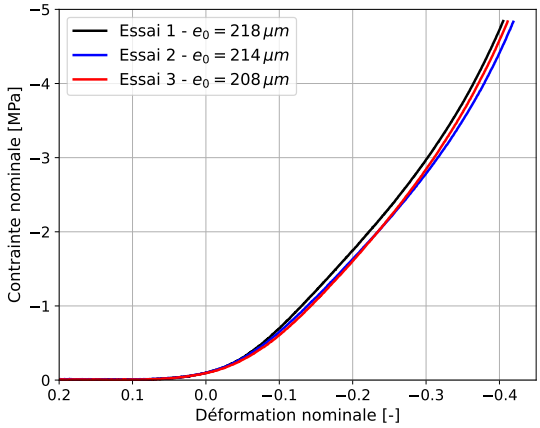
Essai	Masse surfacique m_s $\mathrm{g/m^2}$	Epaisseur e_0 sous 0.1 MPa µm
1	75.9	218
2	73.7	214
3	73.6	208



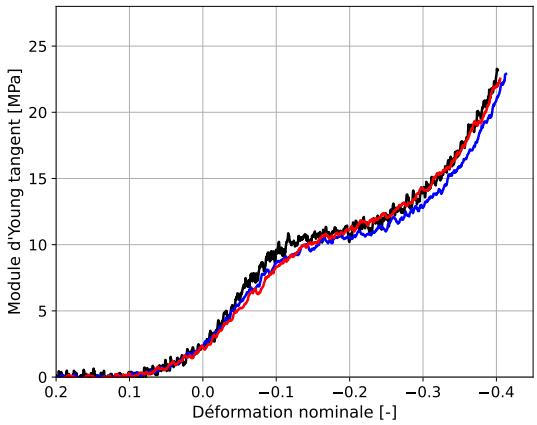
(a) Pression appliquée vs épaisseur.



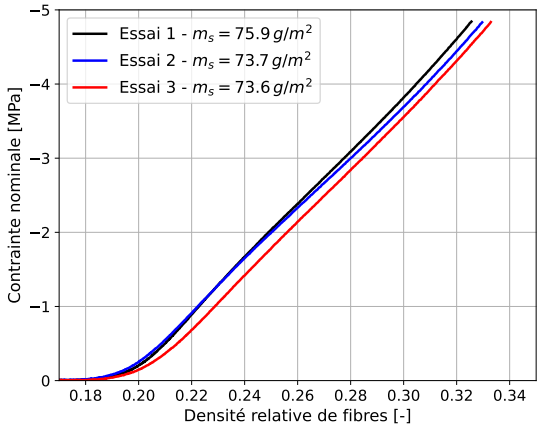
(b) Raideur vs épaisseur.



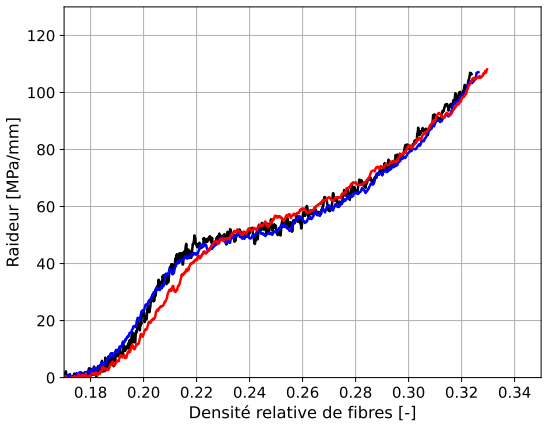
(c) Contrainte nominale vs déformation nominale.



(d) Module d'Young vs déformation nominale.



(e) Contrainte nominale vs densité relative.



(f) Raideur vs densité relative.

FIGURE 2.6 – Six tracés pour représenter la reproductibilité expérimentale entre trois empilements de 5 GDL en compression uniforme.

Par ailleurs, pour comparer les différents essais entre eux, on introduit deux nouvelles grandeurs correspondant à la dérivée de ces courbes. D'une part, on définit la raideur comme la dérivée de la pression p par rapport à l'épaisseur e : $K = |\partial p/\partial e|$. D'autre part, le module d'Young tangent correspond à la dérivée de la contrainte σ_{zz} par rapport à la déformation ε_{zz} : $E_z^{\tan} = \partial\sigma_{zz}/\partial\varepsilon_{zz}$.

D'un point de vue numérique, la dérivation des données expérimentales nécessite un lissage des courbes, de manière à retirer le bruit de la mesure (annexe - Fig. A.2). De plus, on ne

considère que le comportement original de la GDL (i.e. sans considérer le comportement endommagé sous chargement cyclique). On sélectionne donc, pour étudier la reproductibilité, des essais réalisés sous un chargement monotone plutôt que d'utiliser le comportement original sous chargement cyclique, car ce second choix induit des artefacts au niveau de la limite des cycles lors de la dérivation (annexe - Fig. A.3).

A partir des résultats bruts, on peut déjà noter un décalage d'épaisseur entre les trois empilements testés pour une même pression appliquée (Fig. 2.6a). Ce résultat pouvait être attendu en raison de la dispersion intrinsèque à la GDL, liée à sa microstructure. En effet, la 22BB présente une importante dispersion de masse surfacique, $70 \pm 15\,\mathrm{g{\cdot}m^{-2}}$ (21.4% d'incertitude), et d'épaisseur initiale, $215 \pm 20\,\mu\mathrm{m}$ (9.3% d'incertitude), selon la documentation fournie par SGL Carbon [57].

On observe cependant que la pente mesurée est proche entre les différents essais sur la Figure 2.6a. Néanmoins, lorsque l'on trace la raideur qui représente cette pente en fonction de l'épaisseur, les courbes présentent toujours cet offset, ce qui indique qu'il s'agit bien d'un décalage en épaisseur et non en pression.

Les autres représentations peuvent permettre de supprimer ce décalage, car leur définition prend en compte la mesure de caractéristiques réelles des échantillons.

La définition de la déformation nominale (Eq. 2.1) prend l'épaisseur initiale sous la contrainte de contact comme référence, et les courbes contrainte - déformation représentant les différents essais passent donc toutes par le point $(0, \sigma_C)$ (Fig. 2.6c). Selon cette représentation, la dispersion entre les essais est nettement réduite par rapport aux résultats bruts, à la fois sur l'évolution de la contrainte (Fig. 2.6c) et du module d'Young (Fig. 2.6d).

La densité relative est quant à elle définie par rapport à la masse surfacique des échantillons. Ainsi, la représentation contrainte - densité relative tient compte de la quantité réelle de matière dans les échantillons, ce qui donne un autre point de vue que l'épaisseur initiale. La dispersion est également plus faible que les résultats bruts sur la courbe contrainte - densité relative (Fig. 2.6e), mais plus marquée que la représentation par rapport à la déformation pour l'essai 3.

La comparaison de la dispersion des essais avec les différentes représentations va guider le choix de représentation pour la suite des travaux. En effet, le tracé de la contrainte en fonction de la déformation est celui qui gomme le mieux le décalage, ce qui est positif pour la modélisation du matériau qui se fait sur la base de cette définition (section 2.2). Cette approche nécessite toutefois de définir arbitrairement la contrainte de contact à laquelle est associée l'épaisseur initiale.

Par ailleurs, les deux définitions sont satisfaisantes pour extraire la pente des courbes. En effet, dans les deux cas les courbes dérivées sont très proches entre les différents essais malgré la dispersion initiale. Comme la définition de la densité relative repose sur la mesure de la masse et est donc plus liée à la microstructure de l'échantillon, on préférera donc cette définition pour représenter la raideur de l'échantillon.

2.1.3 Conclusion sur le comportement en compression uniforme de la GDL

- Une démarche expérimentale basée sur la compression d'un empilement de plusieurs échantillons de GDL intercalés de rondelles en acier inox a été établie. La méthode pour le traitement des résultats expérimentaux est présentée.
- On discute des différentes possibilités de représentation, et notamment la définition de déformation à employer. Malgré les grandes déformations, on choisit la déformation nominale car elle correspond au taux de compression utilisé dans le domaine des PEMFCs.
- On met en évidence un décalage en épaisseur entre les essais. Cela ne constitue pas un manque de reproductibilité pour autant puisque l'on peut gommer ce décalage en faisant le bon choix de représentation. En particulier, la représentation en contrainte - déformation ne présente pas ces décalages et permet donc la modélisation du comportement.

2.2 Modélisation du comportement homogène

L'objectif de cette partie est de modéliser le comportement mécanique de la GDL en compression hors plan, en supposant un milieu continu et homogène.

Pour ce faire, deux modèles de la littérature décrits à la section 1.3.3 sont considérés. Dans un premier temps, un modèle élastique linéaire orthotrope avec un module d'Young dépendant de la déformation est appliqué [48]. Il s'agit du modèle le plus simple à mettre en œuvre, et est donc largement employé dans la littérature [65, 179, 180]. Dans un second temps, le modèle de matériau fibreux de Carral et Mele défini sur plusieurs régions de chargement est implémenté, de manière à décrire le comportement cyclique du matériau [130].

Dans les deux cas, le modèle est implémenté dans le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics 6.0 avec le module Structural Mechanics [181] basé sur la méthode éléments finis. Le choix de ce logiciel vise à favoriser la perspective de simulations multiphysiques du fonctionnement de la pile en couplant les modèles mécaniques implémentés à des modules électrochimiques et de transport.

Les caractéristiques du modèle éléments finis sont décrites dans la section 2.2.1 avant d'introduire l'identification des paramètres et l'implémentation des deux modèles testés (sections 2.2.2 et 2.2.3).

2.2.1 Description du modèle éléments finis

Puisque l'objectif est d'implémenter et de tester la loi de comportement identifiée en compression hors plan, le modèle éléments finis mis en place est très simple. Il est représenté schématiquement à la Figure 2.7.

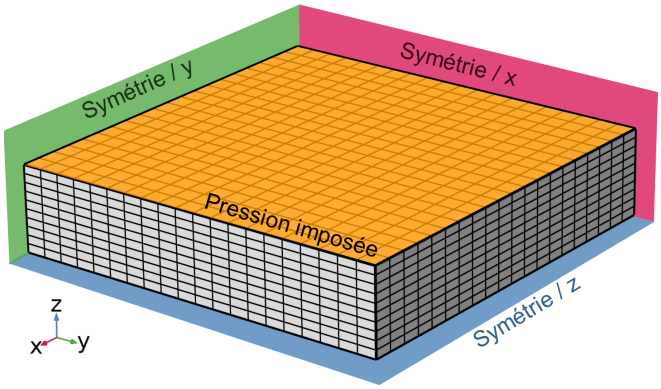


FIGURE 2.7 – Représentation des conditions limites et du maillage du modèle éléments finis pour le test du modèle matériau.

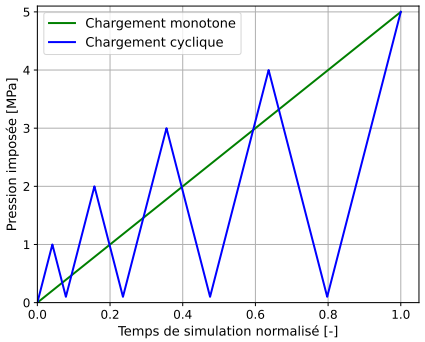


FIGURE 2.8 – Chargement monotone ou cyclique de pression imposé dans le modèle.

La géométrie consiste en un rectangle de $1 \times 1 \times 0.215\,\mathrm{mm}^3$. Il est discrétisé par un maillage structuré d'éléments quadrangles linéaires, avec une taille de maille est de $0.05 \times 0.05 \times 0.0215\,\mathrm{mm}^3$. L'étude est réalisée en stationnaire en utilisant un solveur direct implicite.

Des chargements en déplacement et en pression sont testés de manière à valider l'implémentation du modèle dans les deux cas. Les deux études aboutissent au même résultat, et dans

ce chapitre nous ne montrons que le résultat en pression imposée. En effet, celui-ci permet de reproduire le chargement expérimental qui est défini par des paliers fixes. De plus, c'est le choix le plus contraignant pour la convergence du modèle numérique. Un chargement monotone et un chargement cyclique sont respectivement imposés pour tester d'une part le modèle élastique de Kleeman et al., qui est parfaitement réversible en ne tenant compte que du comportement original, et d'autre part le modèle de matériau fibreux de Carral et Mele qui tient compte du comportement cyclique. Les amplitudes de chargement sont représentés à la Figure 2.8. De plus, une condition de symétrie est appliquée aux trois faces $x = 0$, $y = 0$ et $z = 0$ pour éviter les mouvements de corps rigide.

Pour le post traitement des résultats, les grandeurs exportées de la simulation sont le déplacement de la face supérieure, qui donne l'épaisseur de l'échantillon, ainsi que la pression appliquée. Ce choix permet une comparaison directe avec les résultats expérimentaux.

Pour modéliser le comportement de la GDL, nous partons d'un modèle élastique linéaire orthotrope (Eq. 1.4), qui est adapté en fonction du modèle développé dans les deux cas. On fait l'approximation de considérer la GDL comme isotrope transverse dans le plan $(\underline{e}_x, \underline{e}_y)$. De plus, le coefficient de Poisson hors plan est considéré nul.

Dans ce chapitre, on ne considère qu'un chargement en compression uniforme, et les coefficients du comportement dans les autres directions sont imposés arbitrairement. Leur détermination sera discutée plus en détail au Chapitre 3.

La non linéarité géométrique est prise en compte dans tous les modèles afin de représenter les grandes déformations que l'on impose à la GDL.

Les deux prochaines sections présentent l'identification des paramètres et l'implémentation des deux modèles choisis.

2.2.2 Ajustement du module d'Young par une fonction polynomiale

Le premier modèle implémenté est celui introduit par Kleemann et al. [48]. Il consiste à adapter un modèle élastique linéaire orthotrope en approchant le module d'Young hors plan par une fonction polynomiale.

Ce modèle ne décrivant que le comportement original de la GDL, on est amené à ajuster les paramètres à partir d'un essai sous chargement monotone, afin de s'affranchir des artefacts liés à l'utilisation du comportement original déduit des essais sous compression cyclique (annexe - Fig. A.3a). Comme discuté plus haut, la GDL présente une importante dispersion entre les essais, mais la représentation en contrainte - déformation est reproductible. On choisit donc arbitrairement d'ajuster le modèle à partir de l'essai 1 présenté à la Figure 2.6.

L'objectif de cette section est d'appliquer ce modèle pour une implémentation dans COMSOL, en tenant compte des conventions imposées par le logiciel [181].

2.2.2.1 Traitement des données expérimentales

Pour l'identification du modèle, on se réfère aux choix de COMSOL pour la définition de la mesure des déformations et des contraintes. En effet, dans la section 2.1.2, on utilise la déformation et la contrainte nominale, qui correspondent à la composante hors plan du tenseur des déformations linéarisé $\underline{\underline{\varepsilon}}$ et du tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\underline{\sigma}}$.

Toutefois, lorsque l'on considère la non linéarité géométrique dans les simulations, l'algorithme de COMSOL est fondé sur des définitions en grandes transformations : le tenseur des déformations de Green-Lagrange $\underline{\underline{E}}$ et le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff $\underline{\underline{S}}$. Lors du chargement en compression uniforme de la GDL, ceux-ci peuvent être calculés à partir des données expérimentales grâce aux relations

$$E_{zz} = \frac{\Delta e}{e_0} + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)^2 \tag{2.4}$$

$$S_{zz} = -\frac{e_0}{e}\frac{F}{S} \tag{2.5}$$

avec e_0 l'épaisseur initiale de la GDL, e l'épaisseur actuelle et $\Delta e = e - e_0$ la variation d'épaisseur. Le détail des équations est précisé à l'annexe A.3, en incluant une comparaison entre les différentes définitions de déformation.

L'implémentation d'un modèle élastique linéaire orthotrope implique une relation tensorielle linéaire entre la contrainte et la déformation, et notamment $S_{zz} = E_z(E_{zz})E_{zz}$ lors du chargement en compression uniforme de la GDL, avec le coefficient de Poisson hors plan nul. Pour pouvoir appliquer le modèle de Kleemann et al., on a donc besoin d'approcher le module d'Young sécant, défini par $E_z^{\text{sec}} = S_{zz}/E_{zz}$ [48].

De plus, la relation linéaire entre contrainte et déformation suppose l'absence de contrainte initiale. Or, ce n'est pas le cas avec la méthode expérimentale de sélection de l'épaisseur initiale pour un chargement de $\sigma_C = -0.1\,\text{MPa}$ [1]. Ce choix implique également que E_z^{sec} tend vers l'infini pour une déformation nulle, ce qui complexifie l'ajustement du modèle. Pour ces raisons, on soustrait la contrainte de contact aux essais pour l'estimation du module d'Young sécant, soit :

$$E_z^{\text{sec}} = \left(S_{zz} - \sigma_C\right)/E_{zz} \tag{2.6}$$

Finalement, l'ajustement du module d'Young sécant par un modèle polynomial d'ordre 5 est représenté à la Figure 2.9. On obtient la relation suivante pour une expression du moule d'Young sécant en MPa :

$$E_z^{\text{sec}}(E_{zz}) = 1048.3\,|E_{zz}|^5 + 3338\,|E_{zz}|^4 - 1697.7\,|E_{zz}|^3 + 250.35\,|E_{zz}|^2 + 42.647\,|E_{zz}| + 2\ \text{MPa} \tag{2.7}$$

1. On ne fait pas de différence entre les deux représentations de la contrainte pour définir la contrainte de contact car il découle de l'équation 2.5 qu'elles sont égales lorsque $e = e_0$.

L'expression 2.6 induit toujours une forme indéterminée en 0, qui implique du bruit pour les petites valeurs de E_{zz} (Fig. 2.9). On impose donc comme contrainte à l'algorithme d'optimisation que $E_z^{\text{sec}}(E_{zz} = 0) = 2\,\text{MPa}$ L'expression 2.7 est définie en fonction de la valeur absolue de E_{zz} car la démarche a initialement été appliquée en considérant la déformation et la contrainte positives, convention très régulièrement employée dans les travaux du domaine des PEMFCs [128, 130, 134, 136, 138] mais non applicable au modèle éléments finis. Enfin, il est essentiel de noter que ce polynôme est valide uniquement sur la plage des données pour lesquelles il a été ajusté, c'est à dire pour un chargement en compression jusqu'à 5 MPa, mais a priori pas au-delà et en aucun cas en traction.

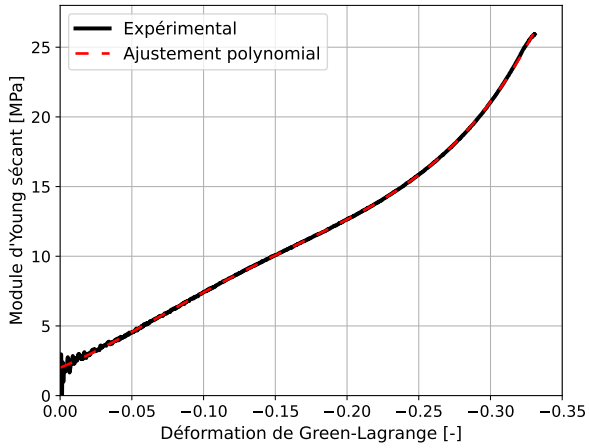


FIGURE 2.9 – Ajustement du module d'Young sécant expérimental par une fonction polynomiale.

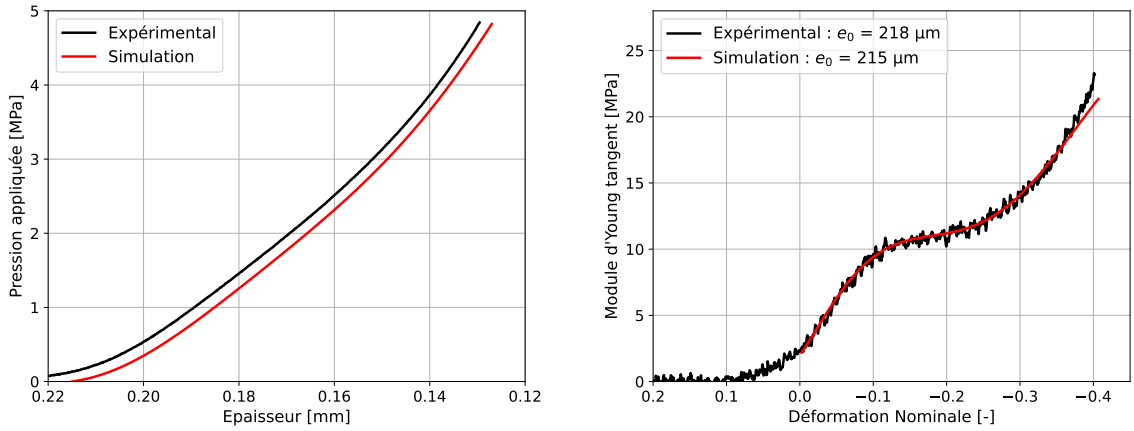
2.2.2.2 Implémentation dans COMSOL

Pour valider le modèle polynomial identifié, on implémente dans COMSOL la relation 2.7. On compare alors le résultat numérique à l'expérience selon deux critères, représentés à la Figure 2.10.

D'une part, on présente l'évolution de l'épaisseur en fonction de la pression (Fig. 2.10a). En effet, cette représentation ne dépend d'aucune définition ou convention pour l'expression de la déformation et de la contrainte. On observe que l'on obtient une pente identique entre les deux essais, mais avec un décalage en épaisseur. Celui-ci est dû à l'épaisseur initiale imposée au modèle numérique de 215 µm, défini d'après la documentation SGL [57], tandis que l'on a mesuré une épaisseur initiale expérimentale de 218 µm sous 0.1 MPa pour cet échantillon (Table 2.1).

D'autre part, lorsque l'on observe l'évolution du module d'Young tangent en fonction de la déformation nominale (Fig. 2.10b), calculés à partir de l'épaisseur et de la pression pour la simulation, on constate que le modèle reproduit bien la pente mesurée expérimentalement.

Cette comparaison permet donc de valider l'implémentation de ce modèle de GDL sous chargement monotone en compression hors plan.



(a) Pression vs épaisseur. (b) Module d'Young vs déformation nominale.

FIGURE 2.10 – Validation de l'implémentation dans COMSOL Multiphysics du modèle avec ajustement polynomial du module d'Young (eq. 2.7).

2.2.3 Comportement cyclique de matériaux fibreux

Le modèle fondé sur un ajustement polynomial du module de Young permet de reproduire avec succès le comportement original de la GDL sous un chargement hors plan monotone.

Néanmoins, cette relation élastique ne prend pas en compte le comportement non réversible sous chargement cyclique, qui est évoqué dans la littérature [129, 130, 133, 134] et observé dans nos essais sur la 22BB (Fig. 2.3). De plus, ce modèle repose sur l'ajustement d'une équation polynomiale sur les mesures expérimentales et n'est donc pas relié au comportement physique de la microstructure.

Cette section présente donc l'implémentation dans COMSOL du modèle développé par Carral et Mele [130, 131], après identification des paramètres du modèle sur nos essais. Dans leurs travaux, déjà introduits à la section 1.3.3, ils adaptent les équations de comportement en compression d'un matériau fibreux de van Wyk - Toll [146, 148] en définissant trois régions du comportement pour modéliser les différents aspects du comportement de la GDL.

Pour cette étude, nous avons pu bénéficier d'échanges avec les auteurs à l'origine du modèle Christophe CARRAL et Patrice MELE, chercheurs du Laboratoire Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de l'Université Grenoble Alpes et Grenoble INP, qui étaient en collaboration avec le CEA dans le cadre du projet Carnot OPTIPEM. Ils nous ont en effet présenté le modèle avant sa publication et partagé les coefficients identifiés sur leurs essais pour modéliser la GDL SGL 22BB.

2.2.3.1 Identification des paramètres du modèle

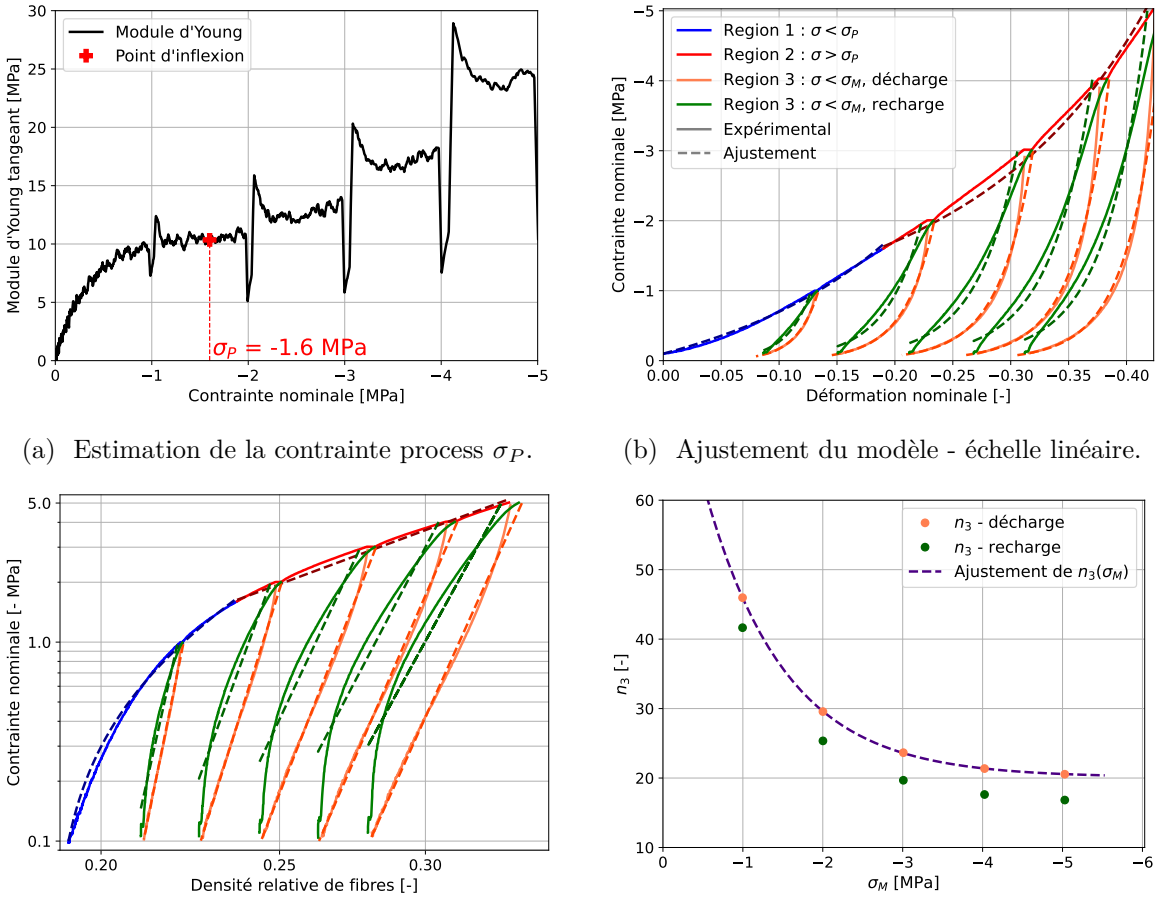
La première étape avant l'implémentation est d'identifier les paramètres de leur modèle sur la base de nos essais. Il est cette fois nécessaire de considérer un essai sous chargement cyclique, et on sélectionne donc l'essai présenté à la Figure 2.3.

Le modèle est ensuite déterminé par rapport à la déformation nominale ε_{zz}. En effet, les équations initiales de van Wyk - Toll sont définies par la densité relative de fibres [146, 148]. Pour

exprimer cette équation sous la forme d'une loi contrainte - déformation, la densité relative est reliée à l'épaisseur du matériau par la relation 2.3, puis à la déformation nominale par $e = 1+\varepsilon_{zz}$. Indépendamment du choix des grandes transformations, la présence de la déformation linéarisée dans ce modèle représente donc la variation locale de volume et donc de densité relative de fibres.

Remarquons que dans l'article introduisant le modèle [130], les équations sont définies en comptant positivement les déformations et contraintes en compression. Dans cette thèse, on a plutôt choisi la convention usuelle de les compter négativement, ce qui permet d'être cohérent avec les modèles éléments finis dans COMSOL. Cela ne change en rien le raisonnement mais induit des différences de signes entre les équations qui suivent et l'article utilisé comme référence ainsi que l'équation 1.10 introduite au Chapitre 1.

Les paragraphes suivants et la Figure 2.11 décrivent les différentes étapes pour l'identification des paramètres du modèle.



(a) Estimation de la contrainte process σ_P.

(b) Ajustement du modèle - échelle linéaire.

(c) Ajustement du modèle - échelle logarithmique.

(d) Evolution de n_3 avec la contrainte maximale.

FIGURE 2.11 – Etapes de l'identification des paramètres du modèle de Carral et Mele [130] sur les essais réalisés.

Identification de la contrainte process σ_P

Une première caractéristique du modèle de Carral et Mele est la séparation du comportement sous chargement monotone en deux régions correspondant au comportement initial (région 1) et original (région 2) (cf. section 1.3.2). Ces deux régions sont séparées par la contrainte induite lors du procédé de mise en forme, notée σ_P.

Cette contrainte est déterminée comme la contrainte correspondant au point d'inflexion du module d'Young tangent. Il est représenté pour notre essai à la Figure 2.11a. Mathématiquement, un point d'inflexion est déterminé comme un extremum de la courbe dérivée. Néanmoins, cela est difficilement applicable à notre essai, en raison du bruit expérimental, des artefacts liés à la dérivation d'un essai cyclique et à l'allure de la courbe qui présente un plateau entre -1 et $-2\,\mathrm{MPa}$. On fait donc le choix arbitraire de $\sigma_P = -1.6\,\mathrm{MPa}$.

Région 1 : comportement initial

Sur la première région, l'équation générale du modèle introduite à la section 1.3.3 s'adapte en [130]

$$\sigma_{zz}^{(1)} = -A_1 \left(\left(\frac{\rho_1}{1+\varepsilon_{zz}} \right)^{n_1} - \rho_1^{n_1} \right) + \sigma_C \tag{2.8}$$

avec $\sigma_C = -0.1\,\mathrm{MPa}$ la contrainte imposée par le contact, et ρ_1 est la densité relative de fibres initiale du matériau. Cette relation est construite de manière à ce que $\sigma_{zz} = \sigma_C$ pour l'épaisseur initiale de l'échantillon, i.e. $\varepsilon_{zz} = 0$. Les paramètres à identifier sur cette région sont donc le préfacteur A_1 et l'exposant n_1. L'ajustement du modèle sur cette région est réalisé avec le module *optimize* de SciPy avec Python [182], et est représenté en bleu sur la Figure 2.11b.

Région 2 : comportement original

Sur la seconde région, la relation s'écrit

$$\sigma_{zz}^{(2)} = -A_2 \left(\frac{\rho_1}{1+\varepsilon_{zz}} \right)^{n2} \quad \text{avec } A_2 = \frac{-\sigma_P}{\left(\dfrac{\sigma_C - \sigma_P}{A_1} + \rho_1^{n_1} \right)^{n_2/n_1}} \tag{2.9}$$

Dans ce cas, le seul paramètre à identifier est l'exposant n_2, tandis que le préfacteur A_2 est déterminé de manière à avoir la continuité entre les deux régions. L'ajustement du modèle sur cette région est représenté en rouge sur la Figure 2.11b, également réalisé avec SciPy.

Région 3 : comportement cyclique

La troisième région désigne le comportement endommagé de la GDL sous chargement cyclique. Son équation est définie par

$$\sigma_{zz}^{(3)} = -A_3 \left(\frac{\rho_1}{1+\varepsilon_{zz}} \right)^{n3} \quad \text{avec } A_3 = \begin{cases} \dfrac{-\sigma_P}{\left(\dfrac{\sigma_C - \sigma_M}{A_1} + \rho_1^{n_1} \right)^{n_3/n_1}} & \text{si } |\sigma_M| < |\sigma_P| \\ \dfrac{-\sigma_P}{\left(\dfrac{-\sigma_M}{A_2} \right)^{n_3/n_2}} & \text{si } |\sigma_M| > |\sigma_P| \end{cases} \tag{2.10}$$

où le paramètre ajusté n_3 dépend de la contrainte maximale σ_M vue lors de l'histoire du char-

gement du matériau. Ce modèle ne tient pas compte de l'hystéresis observé expérimentalement entre la charge et la décharge. On doit donc choisir un unique exposant n_3 à partir de nos essais, qui peut être ajusté soit sur la décharge soit sur la recharge (respectivement en orange et en vert sur la Figure 2.11b).

Contrairement aux deux autres régions, on n'applique pas directement l'optimisation sur la relation 2.10, mais sur l'équation linéaire dans le plan en échelle logarithmique (Fig. 2.11c)

$$\ln(\sigma_{zz}) = n_3 \ln\left(\frac{\rho_1}{1+\varepsilon_{zz}}\right) + \beta \tag{2.11}$$

L'intérêt est d'identifier l'évolution avec σ_M de n_3, qui est la pente de la courbe dans ce plan, sans imposer de contrainte sur la continuité avec les autres régions. Celle-ci est ensuite assurée par le préfacteur A_3, calculé a posteriori.

L'évolution de l'exposant n_3 est présentée à la Figure 2.11d. En raison de l'hystérésis, on observe comme attendu que les ajustements effectués en utilisant la charge et la décharge ne donnent pas la même valeur. Puisque le modèle approche mieux la courbe expérimentale sur la décharge que la recharge (portion linéaire sur la Fig. 2.11c), on utilise donc le premier pour identifier l'unique comportement endommagé.

Pour avoir un modèle complètement déterminé et pas seulement pour les σ_M testés, on approche finalement l'évolution de $n_3(\sigma_M)$ avec un modèle exponentiel [130] :

$$n_3 = B \exp\left(-\frac{|\sigma_M|}{C}\right) + n_{3_0} \tag{2.12}$$

L'ensemble des paramètres du modèle de Carral et Mele identifiés sur nos essais sont résumés à la Table 2.2.

TABLE 2.2 – Paramètres obtenus par l'ajustement des essais réalisés avec le modèle de matériau fibreux développé par Carral et Mele [130].

Paramètre	e_0 [µm]	m_s [g·m^{-2}]	ρ_1	σ_P [MPa]	A_1 [MPa]	n_1	n_2	B	C [MPa]	n_{3_0}
Valeur	218	75.4	0.192	-1.60	1736	4.53	3.43	69.7	1.00	20.1

2.2.3.2 Implémentation dans COMSOL

Une fois les paramètres du modèle identifiés, l'objectif est de l'implémenter dans COMSOL. A ce stade, on rencontre deux problèmes majeurs.

D'une part, ce type de modèle défini sur plusieurs régions et dépendant de l'histoire du chargement n'est pas prévu dans les modèles matériaux proposés par COMSOL. On pourrait s'en approcher par un modèle élastoplastique, avec un comportement élastique correspondant à la région 3, une zone élastique initiale quasiment nulle et un écrouissage représentant les régions 1 et 2. Cependant, COMSOL ne proposait pas directement de modèle de plasticité qui soit à la fois fortement compressible et anisotrope, comme le requiert la GDL. On choisit donc de

développer un modèle de matériau externe pour implémenter la loi de comportement de Carral et Mele [130] [181].

Par ailleurs, nous avons vu que ce modèle est défini en fonction de la déformation et de la contrainte nominale, ce qui ne correspond pas aux définitions de COMSOL lorsque l'on considère la non linéarité géométrique. Comme pour le modèle avec un ajustement polynomial du module d'Young, il faut adapter cette loi pour estimer la composante du second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff à partir du tenseur des déformations de Green-Lagrange.

Structure du script de matériau externe

Il est possible d'implémenter dans COMSOL une loi de comportement complètement définie par l'utilisateur sous la forme d'un matériau externe. Cela se fait au moyen d'un script en C, qui repose sur la définition de plusieurs types de variables.

Paramètres d'entrée Ce sont les paramètres du comportement, constants à tout instant du chargement : les paramètres identifiés sur les essais expérimentaux pour la compression hors plan (Table 2.2), ainsi que les paramètres définissant le comportement dans les autres directions.

Variables d'état Ce sont les variables nécessaires pour la résolution du modèle et actualisées à chaque itération : la contrainte maximale vue lors de l'histoire du chargement σ_M, ainsi que la région dans laquelle on se situe pour garder la trace lors du débuggage du code.

Donnée d'entrée Il s'agit de la donnée de la configuration géométrique de la GDL. Celle-ci peut être représentée soit par le tenseur des déformations de Green-Lagrange $\underline{\underline{E}}$, soit le tenseur gradient des déformations $\underline{\underline{F}}$, suivant le type de modèle matériau externe choisi.

Sorties du code L'objectif du matériau externe est de calculer via le script en C le tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff $\underline{\underline{S}}$. De plus, pour aider à la convergence du solveur, il faut également calculer la matrice jacobienne de la relation contrainte - déformation (cf. annexe B.3).

La logique de l'algorithme mis en place pour identifier la région du comportement et calculer la contrainte est représentée à la Figure 2.12. A chaque incrément de calcul, on teste d'abord le calcul de la contrainte selon l'expression de la région 3. Si l'on excède la contrainte maximale vue lors de l'histoire du chargement σ_M, on calcule ensuite la contrainte selon l'expression de la région 1, puis de la région 2 si l'on excède la contrainte process σ_P.

Adaptation aux grandes transformations

Dans l'algorithme décrit à la Figure 2.12, deux étapes nécessitent d'être détaillées pour l'implémentation dans COMSOL avec la non linéarité géométrique : le calcul de la déformation nominale en fonction des données d'entrée, et l'expression du second tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff à partir de la contrainte nominale pour l'export.

Pour ce faire, deux hypothèses peuvent être considérées.

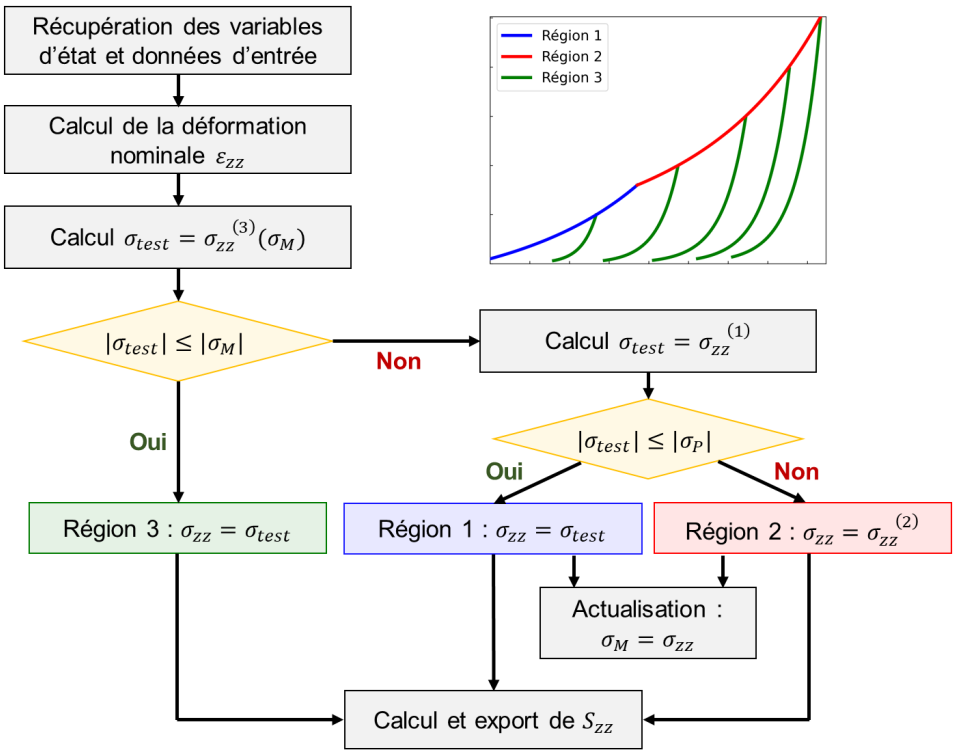


FIGURE 2.12 – Algorithme mis en place pour simuler le comportement défini sur plusieurs régions.

Hypothèse 1 Une première hypothèse consiste à considérer que l'on a de grandes déformations uniquement hors plan. A l'instar du traitement des essais réalisé à la section précédente (section 2.2.2), cela permet des simplifications pour estimer la déformation nominale ε_{zz} et le jacobien de la transformation J. Ces simplifications sont détaillées à l'annexe A.3.

En effet, en ne considérant les grandes transformations que dans la direction hors plan, on peut écrire le gradient $\underline{\underline{F}}$ de la transformation comme

$$\underline{\underline{F}} \approx \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \dfrac{\partial u_z}{\partial x_z} \end{bmatrix} \quad ; \quad J = \det \underline{\underline{F}} \approx 1 + \frac{\partial u_z}{\partial x_z} \tag{2.13}$$

Dans ce cas, on trouve alors les expression suivantes :

$$\varepsilon_{zz} = \sqrt{2E_{zz} + 1} - 1 \tag{2.14}$$

$$S_{zz} = \frac{\sigma_{zz}}{J} \quad \text{avec } J = 1 + \varepsilon_{zz} \tag{2.15}$$

où 2.14 est obtenu en inversant la relation 2.4 et 2.15 est une réécriture de 2.5.

Cette première hypothèse est nécessairement vraie lorsque l'on se place sous un cas de charge en compression uniforme. L'avantage est qu'elle est relativement facile à mettre en place, en choisissant un modèle matériau externe de contrainte en fonction de la déformation directement

puisque l'on peut déterminer directement S_{zz} à partir de E_{zz} en entrée grâce aux relations 2.14 et 2.15.

Toutefois, dans un assemblage PEMFC, la GDL subit un chargement multiaxial sous la compression hétérogène par les réseaux fluidiques des plaques bipolaires. Dans ce cas, les équations 2.14 et 2.15 ne sont a priori plus vérifiées, car l'approximation 2.13 n'est plus valide.

Hypothèse 2 Dans un second temps, on considère donc le cas général des grandes déformations dans toutes les directions. Dans ce cas, l'hypothèse traduite mathématiquement par l'équation 2.13 n'est plus vérifiée, et on a en réalité un tenseur $\underline{\underline{F}}$ complet et une expression de J plus complexe. Ceux-ci ne peuvent plus être déduits directement du tenseur des déformations $\underline{\underline{E}}$. On est donc obligé de passer par un modèle matériau externe en contraintes - gradient de déformation.

Dans ce cas, la donnée d'entrée étant directement le tenseur gradient de déformation, on peut calculer aisément la déformation linéarisée comme

$$\varepsilon_{zz} = F_{zz} - 1 \tag{2.16}$$

Dans l'idée d'une définition plus générale du comportement, on peut également exprimer la relation pour les différentes régions du comportement en fonction de la variation volumique et non plus seulement de l'épaisseur. Dans ce cas, il faut remplacer ε_{zz} par $\varepsilon^v = \mathrm{tr}\left(\underline{\underline{\varepsilon}}\right) = \mathrm{tr}\left(\underline{\underline{F}}\right) - 3$ dans les équations 2.8, 2.9 et 2.10 [131].

Ensuite, la loi de comportement telle que définie nous donne la contrainte nominale hors plan σ_{zz} par la relation de van Wyk - Toll et l'algorithme de la Figure 2.12. A l'inverse, la relation tensorielle élastique orthotrope pour les autres directions nous donne les composantes S_{ij} pour les couples $(i,j) \in \{x,y,z\}^2 \backslash (z,z)$.

Pour calculer la composante S_{zz} requise en sortie, on utilise la relation tensorielle entre les deux descriptions de la contrainte

$$\underline{\underline{S}} = J\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot {}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{F}}^{-1} \tag{2.17}$$

Il ressort de cette expression que S_{zz} est défini en fonction de toutes les composantes de $\underline{\underline{\sigma}}$, elles-mêmes inconnues à l'exception de σ_{zz}.

Un développement mathématique détaillé à l'annexe B donne alors

$$S_{zz} = \frac{J}{{F_{zz}}^2}\sigma_{zz} - \frac{1}{{f_{zz}}^2 {F_{zz}}^2} \sum_{\substack{(m,n) \\ \neq (z,z)}} \left(f_{zz}^2 \, F_{zm} \, F_{zn}\right) S_{mn} \tag{2.18}$$

avec $f_{zz} = F_{xx}F_{yy} - F_{xy}F_{yx}$. On peut remarquer que cette expression est cohérente avec la première hypothèse puisque l'on peut retrouver l'équation 2.15 en ne considérant que des déformations hors plan.

Cette expression reste relativement lourde, d'autant plus que l'implémentation dans COM-

SOL requiert le calcul de la matrice jacobienne de $\underline{\underline{S}}$ par rapport $\underline{\underline{F}}$, et donc de dériver l'équation 2.18 par rapport à toutes les composantes de $\underline{\underline{F}}$. Par soucis de simplification et puisque l'on va principalement utiliser ce modèle pour des simulations en 2D (cf. Chapitre 3), on se place sous l'hypothèse des déformations planes dans le plan $(\underline{e}_x, \underline{e}_z)$. L'équation 2.18 se simplifie alors en

$$S_{zz} = \frac{J}{F_{zz}^2}\,\sigma_{zz} - \frac{F_{zx}^2}{F_{zz}^2}\,S_{xx} - 2\frac{F_{zx}}{F_{zz}}\,S_{xz} \tag{2.19}$$

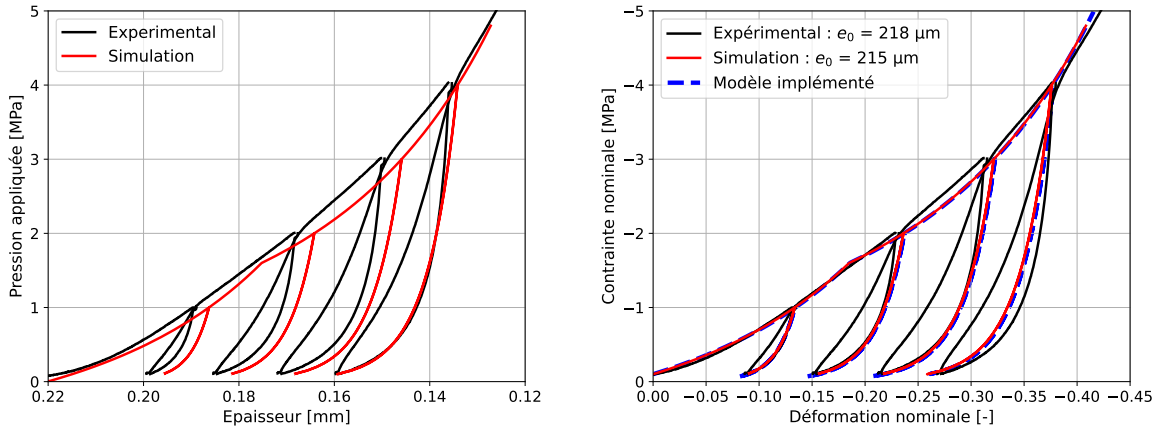
Validation de l'implémentation

La Figure 2.13 compare les résultats expérimentaux et la simulation avec COMSOL du comportement de la GDL sous un chargement cyclique en compression hors plan.

Tout d'abord, notons que les deux hypothèses pour l'implémentation en grandes transformations du modèle donnent exactement le même résultat. Cela était attendu puisque sous compression hors plan, la première hypothèse est vérifiée, et l'utilisation de l'expression générale donne donc le même résultat. Une seule simulation est donc représentée sur la Figure 2.13.

On remarque sur la Figure 2.13a que la comparaison de la pression appliquée en fonction de l'épaisseur mesurée induit un décalage entre la simulation et l'expérience. Comme pour le premier modèle (Fig. 2.10), cela est dû à l'écart d'épaisseur initiale entre l'expérience et la simulation.

En revanche, lorsque l'on représente les résultats en termes de contraintes et déformations (Fig. 2.13b), on retrouve parfaitement le modèle ajusté qui a donné les paramètres d'entrée (en bleu sur la courbe), et on s'approche donc logiquement de l'évolution expérimentale.



(a) Résultats bruts : pression vs épaisseur. (b) Contrainte nominale vs déformation nominale.

FIGURE 2.13 – Comparaison de la simulation numérique avec le modèle de matériau fibreux de Carral et Mele [130] avec l'expérience.

2.2.4 Conclusion sur la modélisation homogène de la GDL

- Deux modèles de matériau continu et homogène issus de la littérature ont été implémentés pour simuler le comportement de la GDL en compression hors plan :
  (i) Un modèle élastique linéaire avec un ajustement polynomial du module d'Young en fonction de la déformation [48]. La seule nouveauté introduite ici par rapport à la littérature est l'adaptation aux définitions imposées par COMSOL en grandes transformations.
  (ii) Un modèle phénoménologique décrivant la compression du matériau fibreux et défini sur plusieurs régions [130]. Un travail plus conséquent a été nécessaire pour son implémentation en tenant compte de la non linéarité géométrique et du comportement 3D.
- La Figure 2.14 compare le comportement simulé dans les deux cas. Le modèle (ii) présente une rupture de pente par rapport au modèle (i), liée à la définition de deux régions sur le comportement original. Par ailleurs, il reproduit le comportement cyclique tandis que le modèle (i) est parfaitement réversible.

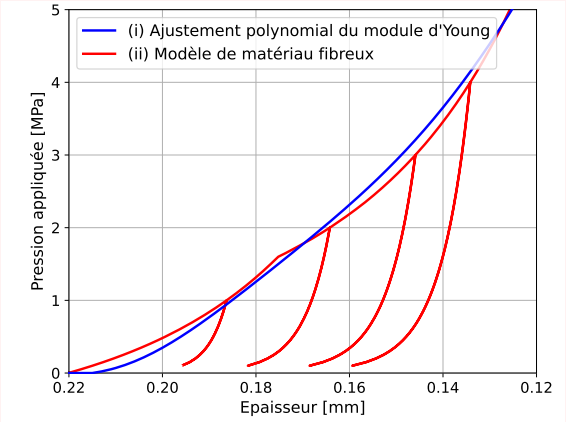


FIGURE 2.14 – Comparaison des deux modèles implémentés.

- Les modèles homogènes implémentés serviront de référence pour la simulation du chargement de la GDL dans la suite des travaux, notamment sous la compression hétérogène par les motifs dents/canaux au Chapitre 3.

2.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis en place une démarche de caractérisation expérimentale du comportement de la GDL en compression hors plan. Suite à cela, nous appliquons deux modèles présentés dans la littérature pour approcher ce comportement, puis l'implémenter dans COMSOL Multiphysics.

Comme attendu à partir de la littérature, la GDL présente un comportement non linéaire et non réversible. On observe de plus une importante dispersion entre les échantillons caractérisés, avec un décalage d'épaisseur initiale et donc de réponse mécanique. Ce phénomène était attendu vu la microstructure du matériau et l'incertitude sur les spécifications dans la documentation du fabriquant, mais est toutefois peu commenté dans la littérature.

Les différents choix de représentation des résultats sont donc discutés à ce stade. Malgré les grandes déformations, on préfère la déformation nominale à la déformation vraie pour sa proximité avec le vocabulaire du domaine des PEMFCs, qui utilise le taux de compression dans l'assemblage de cellules. Il faudra cependant s'adapter à une autre contrainte pour l'implémentation du modèle éléments finis dans COMSOL, qui requiert le tenseur des déformations de Green-Lagrange plutôt que la version linéarisée. Par ailleurs, on démontre l'intérêt de la représentation en fonction de la densité relative de fibres. En effet, le comportement en compression du matériau présente une loi puissance en fonction de la densité relative de fibres. Cette relation est bien mise en évidence par le tracé de la contrainte en fonction de la densité relative de fibres en échelle logarithmique.

Pour modéliser la non linéarité du comportement de la GDL, la première méthode employée est d'adapter une loi élastique linéaire avec un module d'Young dépendant de la déformation [48]. Ce modèle permet de bien approcher le comportement en compression uniforme sous un chargement monotone. Néanmoins, il est parfaitement réversible et ne reproduit donc pas le comportement sous chargement cyclique du matériau.

Dans un second temps, on applique le modèle de GDL de Carral et Mele [130], qui adaptent les équations de compression de matériau fibreux de van Wyk - Toll sur plusieurs régions [146, 148]. La démarche d'identification des paramètres sur chacune des régions est appliquée, puis on adapte le modèle à la simulation éléments finis dans COMSOL en tenant compte des grandes transformations.

Dans les deux cas, une démarche précise pour l'ajustement des modèles sur les courbes expérimentales a bien été mise en place. Cela permet une utilisation systématique des algorithmes pour l'identification des paramètres, qui peuvent donc aisément être appliqués sur de nouvelles références de GDL, et permettre de les comparer quantitativement.

Dans tout ce chapitre, la GDL est considérée comme un matériau continu, avec un modèle homogène. Elle est donc caractérisée avec des méthodes classiques en compression uniforme. Ce choix a été fait pour reprendre la démarche usuellement utilisée dans la littérature.

Toutefois, lorsqu'elle est intégrée dans l'assemblage d'une cellule PEMFC, la GDL subit

une compression hétérogène par les motifs dents/canaux des plaques bipolaires. Ce chargement engendre un état de déformation triaxial à l'échelle locale, ce qui pourrait faire apparaître de nouveaux effets à l'échelle de la microstructure.

Le prochain chapitre s'intéresse donc au comportement de la GDL sous la compression des motifs représentatifs des plaques bipolaires. Les essais réalisés sous chargement uniforme serviront donc de référence. De plus, nous pourrons tester la capacité des modèles de matériau homogène implémentés à prédire la réponse de la GDL sous cette sollicitation complexe.

Chapitre 3

Impact de la compression hétérogène sur la réponse mécanique de la GDL

Dans le chapitre précédent, la GDL a été caractérisée en suivant les méthodes employées dans la littérature. Elle est donc considérée comme un matériau continu et homogène, dont la loi de comportement mécanique est identifiée à partir d'essais en compression uniforme.

Toutefois, une fois intégrées dans les cellules PEMFC, les GDLs sont placées face aux réseaux fluidiques des plaques bipolaires (Fig. 1.1). Elles subissent donc d'importantes déformations hétérogènes face aux motifs dents/canaux [33, 64, 106].

De plus, la largeur de ces motifs est du même ordre de grandeur que les caractéristiques de la microstructure. D'une part, l'épaisseur totale de la GDL considérée dans nos travaux est de 215 µm [57]. D'autre part, nous avons vu que le comportement macroscopique de la GDL en compression est essentiellement contrôlé par des flexions de poutres entre des points de contacts successifs [48, 65, 128], avec une largeur moyenne des éléments unitaires de l'ordre de 130 µm [128]. En comparaison, les motifs à l'état de l'art sont de l'ordre du millimètre, tandis que plusieurs études mettent en avant l'intérêt de réduire cette largeur, jusque 200 µm, pour améliorer les performances électrochimiques [151-153].

Pour toutes ces raisons, on peut donc s'attendre à une réponse particulière du matériau sous ce nouveau mode de chargement.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser l'influence de ces motifs dents/canaux sur la réponse macroscopique de la GDL en compression. On considère un cas particulier de l'assemblage PEMFC, avec les motifs parfaitement alignés les uns face aux autres comme représenté à la Figure 3.1. Dans ce cas, la démarche expérimentale pourra être simplifiée en exploitant la symétrie de ce cas de charge. Plusieurs tailles de motifs sont étudiées, avec des largeurs de dents et canaux allant de 100 à 600 µm, de manière à évaluer l'impact de cette compression hétérogène et mettre en avant d'éventuels effets d'échelle pour les motifs les plus fins.

Ce cas de charge hétérogène est également simulé avec les deux modèles homogènes de la littérature présentés et implémentés au Chapitre 2. Les résultats numériques sont confrontées aux courbes expérimentales, afin d'évaluer la capacité de ce type de modèle à reproduire ou non les observations expérimentales. Les pertinences des différentes hypothèses de modélisation sont de plus discutées pour ce chargement représentatif de l'application PEMFC.

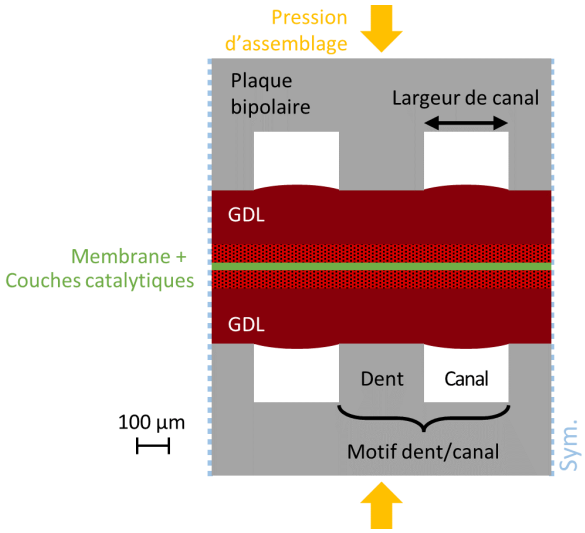


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du motif élémentaire dent/canal dans l'assemblage PEMFC.

Ce chapitre est organisé en présentant dans un premier temps la démarche et les résultats expérimentaux (3.1), puis la démarche et les résultats numériques (3.2). Les effets observés sont ensuite discutés, et des interprétations fondées sur des mécanismes à l'échelle de la microstructure sont proposées en s'appuyant à la fois sur les résultats expérimentaux et numériques (3.3).

3.1 Caractérisation expérimentale de l'impact des motifs

Cette première section décrit la démarche expérimentale mise en place pour étudier la réponse macroscopique de la GDL sous un chargement en compression par des motifs dents/canaux représentatifs des plaques bipolaires. Le montage et la méthode de traitement décrites au Chapitre 2 sont pris comme point de départ pour cette étude. La réponse mécanique de la 22BB sous différentes tailles de motifs est ensuite présentée. Par ailleurs, l'influence des différentes caractéristiques microstructurales (traitement PTFE, MPL) sont évaluées grâce à des essais sur des références de GDL non commerciales avec des propriétés différentes.

Les réponse mécaniques mesurées sont d'abord présentées de manière factuelle, et ne seront discutées qu'à la section 3.3 à la lumière des résultats expérimentaux et numériques.

3.1.1 Méthode expérimentale

La compression hétérogène de la GDL est étudiée en adaptant le montage expérimental décrit pour un chargement uniforme à la section 2.1.1. Le nouveau montage est représenté à la Figure 3.2.

On considère le cas particulier de l'assemblage des cellules PEMFC avec des dents et canaux se faisant face (Fig. 3.1). On suppose également que dans ce cas de charge, la membrane ne joue pas un rôle important sur la réponse de l'assemblage sous compression. En effet, l'épaisseur de membrane à l'état de l'art est de l'ordre de 15 µm [183], et peut donc être négligée par rapport aux autres composants. De plus, la GDL présente un comportement hautement compressible et

va donc dominer dans la réponse mécanique de l'assemblage. De ce fait, en utilisant la symétrie du cas considéré, on choisit d'étudier le comportement en compression hétérogène de la GDL entre des motifs dents/canaux et une surface plane.

Comme pour l'étude de la compression plane, on réalise un empilement de 5 échantillons de GDL. Ils sont cette fois intercalés par des tampons usinés sur une de leur face avec des motifs dents/canaux rectilignes représentatifs des plaques bipolaires, tandis que leur autre face est plane (Fig. 3.2). Chaque échantillon est donc comprimé entre les motifs d'un tampon et la face plane du tampon suivant. Pour être représentatif de l'assemblage des cellules PEMFC, le MPL est placé du côté de la face plane, correspondant à la membrane, tandis que les motifs font face au support fibreux.

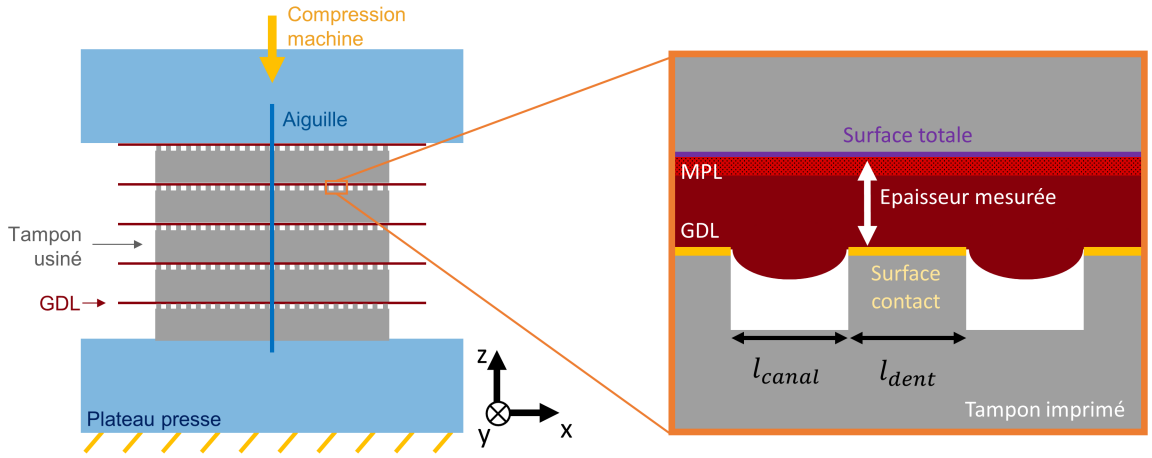


FIGURE 3.2 – Montage expérimental mis en place pour étudier la compression hétérogène de la GDL.

Il est à noter que lors de ces essais de compression par les motifs dents/canaux, les états de contrainte et de déformation dans les échantillons de GDL sont fortement hétérogènes. Les données expérimentales brutes ne peuvent donc pas être utilisées telles quelles et nécessitent des post-traitements préalables détaillés ci-dessous.

A partir des essais et avec la méthode décrite pour la compression uniforme (cf. 2.1.1), l'épaisseur mesurée e_m correspond à l'épaisseur sous les dents des motifs (insert sur la Figure 3.2). A partir de la force appliquée, on estime ensuite la pression moyenne sur la surface totale de l'échantillon (en violet sur la Figure 3.2), i.e. $p_m = F/S_{tot}$. Cette pression ne correspond pas à la pression de contact entre les dents et la GDL, qui serait prise par rapport à la surface de contact réelle (en jaune sur la Figure 3.2). Néanmoins, notre choix est motivé par la définition de la pression moyenne utilisée pour décrire les assemblages PEMFCs [35, 77, 184].

Comme dans le cas des essais en compression uniforme, les pentes des courbes épaisseur - pression se révèlent intéressantes pour étudier et comparer les essais. On introduit donc la raideur apparente des échantillons face aux motifs, calculée comme $K_a = \partial p_m / \partial e_m$.

Par ailleurs, ni la déformation ni la densité relative de fibres ne sont homogènes sur l'ensemble de la GDL. De plus, le critère pour estimer l'épaisseur initiale de la GDL sous une pression de contact non nulle est ambigu en raison de cet état de contrainte hétérogène dans la GDL et

dépend a priori de la taille de motif. Or, nous avons vu que l'estimation de l'épaisseur initiale influence le calcul de la déformation (cf. Fig. 2.4). Ainsi, on préfère utiliser la densité relative "mesurée" sous les dents, qui évolue en fonction de e_m selon la relation suivante

$$\rho_m = \frac{m_s}{\rho_f \, e_m} \tag{3.1}$$

avec m_s la masse surfacique des échantillons et ρ_f la masse volumique des fibres de carbone. On remarque dans l'équation 3.1 que cette définition est indépendante de l'épaisseur initiale.

Pour ce chapitre, on considère à nouveau la GDL commerciale SGL SIGRACET® 22BB. Cette référence a subi un traitement hydrophobe (PTFE, 5 wt%), et est recouverte d'une couche microporeuse. Pour estimer l'impact de ces traitements, deux autres références sont considérées : la SGL SIGRACET® 29BA, constituée d'un support fibreux similaire à la 22BB avec traitement hydrophobe mais sans couche microporeuse, et la SGL SIGRACET® 22AA, sans traitement et sans couche microporeuse. L'équivalent de deux feuilles A4 de chacune de ces deux références non commerciales a été fourni par SGL Carbon.

Les propriétés des différentes références sont résumées à la Table 3.1. On peut directement remarquer qu'en l'absence de microporeux, les GDLs 29BA et 22AA sont moins épaisses que la 22BB. De plus, la définition de densité relative de fibres est plus précise dans ce cas car on ne considère que le support fibreux et pas le matériau avec microporeux, qui a en réalité une masse volumique différente (plus de la moitié de la masse pour 16% de l'épaisseur en comparant la 22BB et la 29BA dans la Table 3.1).

TABLE 3.1 – Références de GDL considérées.

Référence	Traitement PTFE	Couche microporeuse	Epaisseur sous 5 psi	Masse surfacique
SGL 22BB	✓	✓	0.215 ± 0.2 mm	70 ± 15 g·m^2
SGL 29BA	✓	×	0.180 ± 0.2 mm	34 ± 7 g·m^2
SGL 22AA	×	×	0.180 ± 0.2 mm	32 ± 7 g·m^2

Afin d'étudier l'impact de la taille des motifs dents/canaux sur la réponse mécanique de la GDL, plusieurs largeurs sont considérées et résumées à la Table 3.2. Dans la suite, ils seront désignés comme "motif l_{dent}/l_{canal}". De plus, le ratio de la largeur de canal par rapport à la largeur des dents est noté $r_l = l_{canal}/l_{dent}$. Des tampons usinés avec $r_l = 1$ et $r_l = 2$ sont considéré dans cette étude.

La réponse mécanique de la GDL commerciale 22BB est étudiée pour toutes les tailles de motifs, avec au moins quatre essais pour tester la répétabilité des observations. Comme on s'intéresse au chargement en compression lors de l'assemblage de la pile, et que l'on souhaite étudier la pente des essais, seul des essais sous chargement monotone jusque 5 MPa sont présentés ici. La reproductibilité entre le comportement identifié sous ce chargement monotone ou le comportement original extrait d'un essai en compression cyclique a été vérifiée et validée.

En raison du faible nombre d'échantillons pour les références non commerciales, seulement trois tailles de motifs, avec deux répétitions dans chaque cas, ont été testées : 200 µm/200 µm,

400 µm/400 µm et une référence en compression uniforme. La 29BA a été testée sous chargement monotone et cyclique, et seul le résultat sous chargement monotone est représenté. La 22AA, qui correspond au matériau sans traitement, n'a quant à elle été testée que sous chargement cyclique. En effet, son comportement lors des décharges est nécessaire pour la calibration des modèles fibreux développés à l'échelle de la microstructure (cf. Chapitre 4). Les courbes dérivées des essais sur cette référence présentent donc les artefacts discutés à l'annexe A.2.

TABLE 3.2 – Liste de largeurs de motifs testés.

l_{dent} [µm]	l_{canal} [µm]	r_l
200	200	1
300	300	1
400	400	1
500	500	1
100	200	2
200	400	2
300	600	2

Enfin, des moyens de caractérisation optique ont été employés pour caractériser la microstructure de la GDL avant et après les essais. L'état de surface des échantillons a été observé au microscope digital Olympus DSX1000. De plus, des observations avec un microscope électronique à balayage (MEB) Leo 1530 Zeiss (Oberkochen, Allemagne) ont été réalisées sur la surface ainsi que la tranche des échantillons. Les images sont acquises en mode d'électrons secondaires (SE) avec une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 5 à 8 mm.

Une limite à garder à l'esprit sur les observations de la tranche réside dans la préparation des échantillons. En effet, ils ont été découpés avec une lame de rasoir, très aiguisée mais qui peut induire un endommagement supplémentaire dans la GDL . Cependant, les observations de l'état de surface ne souffrent pas de cette limitation car les images ont été acquises suffisamment loin des bords.

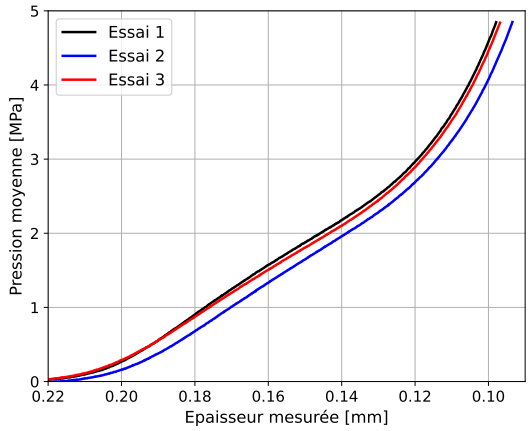
3.1.2 Résultats expérimentaux

Présentons dans cette section la réponse mécanique de la GDL sous compression hétérogène obtenue expérimentalement. On discute de la répétabilité des résultats avant de détailler l'impact des motifs et des traitements de la GDL.

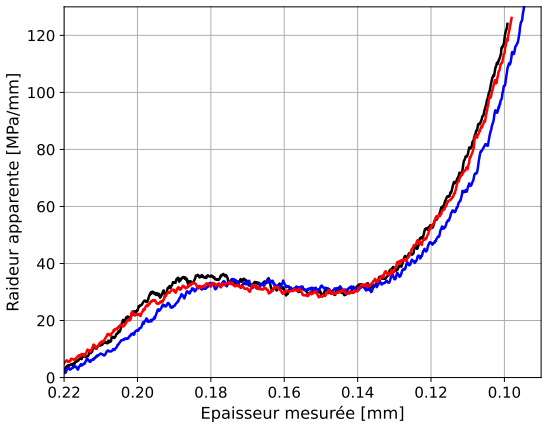
Vérification de la répétabilité des essais

De la même manière que sous compression uniforme (section 2.1.2), on vérifie la répétabilité des essais en utilisant plusieurs représentations des résultats. On prend comme exemple la réponse mécanique de la 22BB sous les motifs 400 µm/400 µm, présentée à la Figure 3.3.

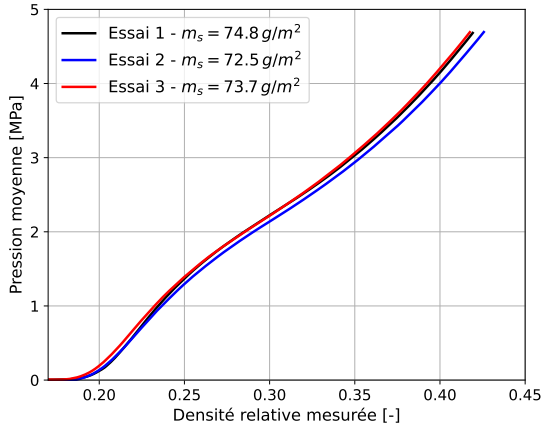
Comme pour la compression uniforme, on observe que les courbes des données brutes exprimant la pression moyenne en fonction de l'épaisseur mesurée présentent un faible décalage en épaisseur (Fig. 3.3a). Cet écart est toujours présent lorsque l'on trace la raideur apparente en fonction de l'épaisseur mesurée (Fig. 3.3b), mais il disparaît lorsque la raideur est représentée en



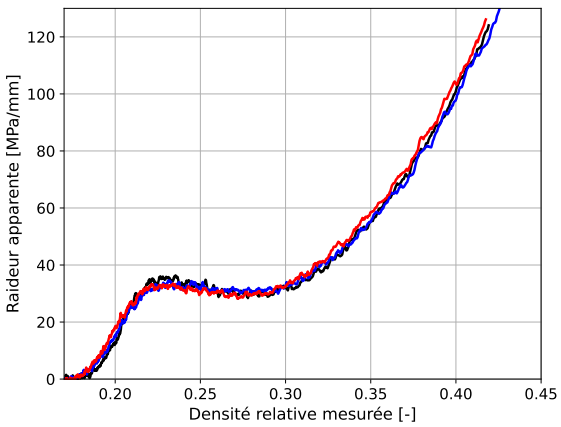
(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée.



(b) Raideur apparente vs épaisseur mesurée.



(c) Pression moyenne vs densité relative mesurée.



(d) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.3 – Illustration de la reproductibilité sur les essais de compression par des motifs 400 µm/400 µm.

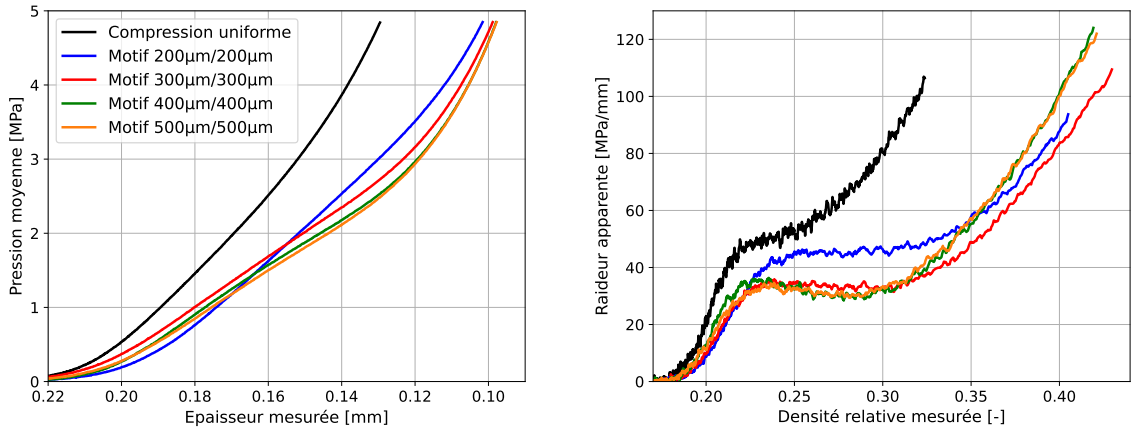
fonction de la densité relative (Fig. 3.3d). Ainsi, l'allure des courbes est bien caractéristique du comportement de la GDL sous la compression hétérogène par les motifs dents/canaux, tandis que ce décalage provient de la dispersion du matériau.

Pour la suite, on représentera donc les essais en compression uniforme par le tracé des données brutes sans retirer le décalage (en gardant à l'esprit que l'on s'intéresse principalement à l'allure des courbes dans ce cas précis) mais aussi en traçant la raideur apparente en fonction de la densité relative mesurée.

Influence de la largeur des motifs dents/canaux

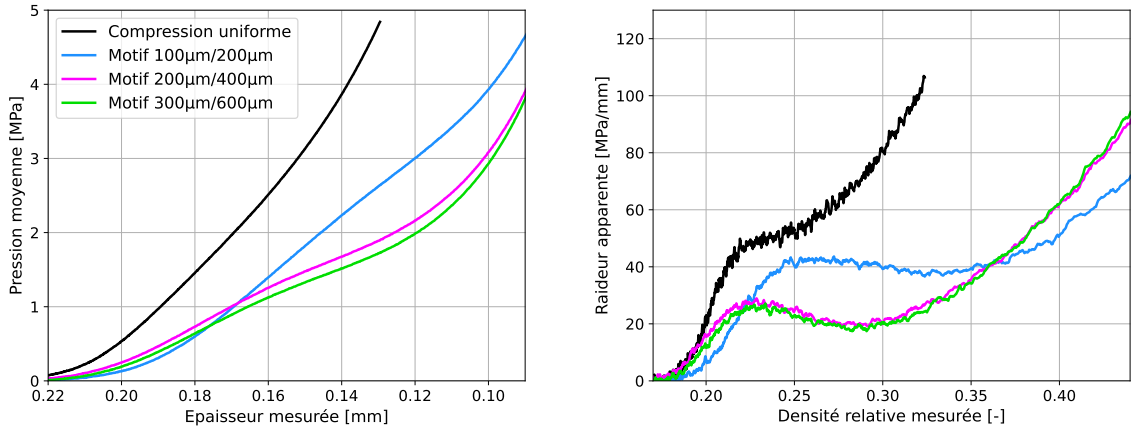
L'évolution expérimentale de la pression moyenne en fonction de l'épaisseur mesurée et de la raideur apparente en fonction de la densité relative mesurée est présentée à la Figure 3.4 pour des motifs avec un ratio canal/dent de $r_l = 1$. Les mêmes tracés pour $r_l = 2$ sont représentés à la Figure 3.5. La référence correspondant à la compression uniforme est tracée en noir sur chaque graphique. Suite à la discussion précédente sur la répétabilité des tests, un seul essai sur les différentes répétitions est représenté pour chaque taille de motif.

Premièrement, on observe que la pression moyenne requise pour atteindre la même épaisseur sous les dents est bien plus faible pour la compression hétérogène qu'en compression uniforme.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.4 – Observation expérimentale de l'impact des motifs sur la réponse mécanique de la 22BB pour $r_l = 1$.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.5 – Observation expérimentale de l'impact des motifs sur la réponse mécanique de la 22BB pour $r_l = 2$.

De plus, pour chaque taille de motif, on peut observer que la réponse mesurée présente une non linéarité plus marquée que pour la compression uniforme. En effet, l'évolution de la raideur de la GDL sous compression uniforme est monotone. A l'inverse, pour des canaux plus larges que 200 µm, on observe deux inflexions de la courbe pression moyenne - épaisseur mesurée (Fig. 3.4a et 3.5a). Ces inflexions correspondent à des extrema de la courbe dérivée, i.e. la raideur apparente en fonction de la densité relative mesurée (Fig. 3.4b et 3.5b). Ces effets sont notablement plus marqués dans le cas $r_l = 2$, avec une surface de contact plus faible et donc une pression sous les dents plus élevée. En d'autres termes, au-delà d'une dimension critique des canaux ($l_{canal} > 200$ µm), un comportement original apparait sous compression hétérogène avec une phase de diminution de la raideur apparente lors du chargement.

Par ailleurs, on obtient une réponse similaire avec les motifs 400 µm/400 µm et 500 µm/500 µm pour $r_l = 1$, et avec les motifs 200 µm/400 µm et 300 µm/600 µm pour $r_l = 2$. A l'inverse, les inflexions ne sont pas observables pour les motifs 200 µm/200 µm, tandis que la taille 300 µm/300 µm semble donner une réponse intermédiaire. Lorsque $r_l = 2$, ces effets sont également limités pour

les motifs 100 µm/200 µm. Par conséquent, ces résultats montrent qu'au-delà d'une dimension critique du motif, la réponse de la GDL est identique. Néanmoins, elle semble toujours dépendre du ratio r_l.

Effet des propriétés de la microstructure

On présente maintenant l'influence des propriétés de la microstructure, qui peut être analysée en comparant la réponse mécanique de la 22BB à celles des références non commerciales de GDL. La Figure 3.6 compare ainsi les courbes pression moyenne - épaisseur mesurée et raideur apparente - densité relative obtenues sous compression uniforme (a et b) et par des motifs 200 µm/200 µm (c et d) et 400 µm/400 µm (e et f).

En particulier, la comparaison des courbes obtenues pour la 22BB et de la 29BA révèle l'effet du microporeux, tandis que la comparaison entre la 29BA et la 22AA permet de mettre en évidence l'effet du traitement PTFE.

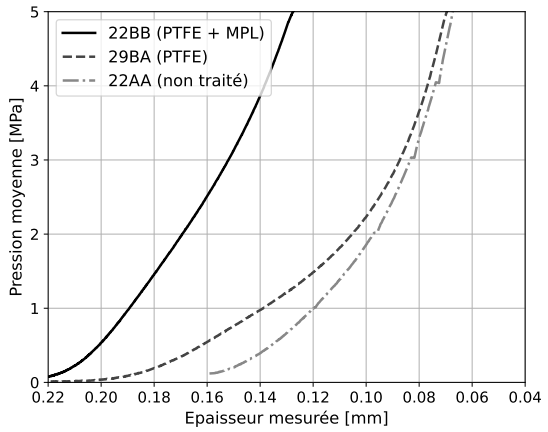
On observe tout d'abord que l'on a un écart notable sur l'épaisseur correspondant au début de la réponse mécanique des échantillons. Cela est attendu entre la 22BB et les deux autres références, puisque seule la première est recouverte d'un microporeux. En revanche, cette observation était moins prévisible entre la 29BA et la 22AA, qui ont la même épaisseur initiale théorique (Table 3.1).

Par ailleurs, les propriétés de la microstructure semblent modifier de manière significative la réponse mécanique du matériau sous compression homogène et hétérogène. Pour la 22BB (avec MPL et traitement PTFE), nous avons vu que la compression hétérogène induit des inflexions de la courbe expérimentale, correspondant à des extrema de la courbe dérivée. Ces inflexions sont plus marquées pour les canaux plus larges. Pour la compression uniforme, l'évolution de la raideur est monotone et il n'y a donc pas d'inflexion, mais seulement un pallier de raideur constante (autour de 50 MPa/mm sur la Figure 3.6b).

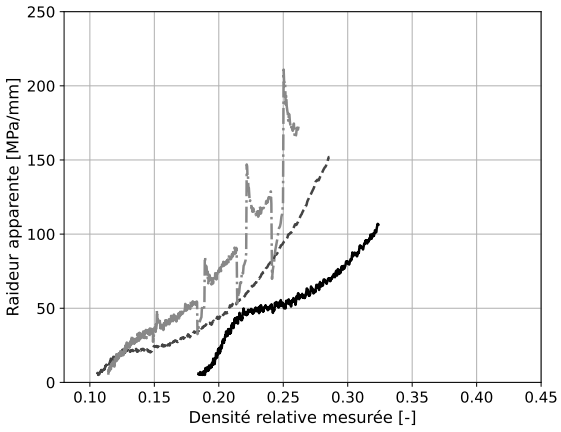
En l'absence du microporeux (29BA), les inflexions semblent plus marquées, avec une apparition pour une taille critique plus fine des motifs ($l_{canal} \geq 200$ µm) dès les motifs 200 µm/200 µm. En revanche, sans PTFE (22AA) ces inflexions ne semblent plus présentes. Cela est observable pour chacun des chargements appliqués avec une courbe dérivée qui croît plus rapidement pour la 22AA que pour les autres références [1]. Ce résultat montre clairement le rôle primordial que joue le PTFE dans l'apparition des inflexions sous compression hétérogène.

Malgré la différence d'épaisseur initiale entre la 22AA et la 29BA, on remarque que le traitement PTFE semble induire une raideur qui croît plus rapidement, avant que les deux courbes se rejoignent, et ce pour toutes les tailles de motifs.

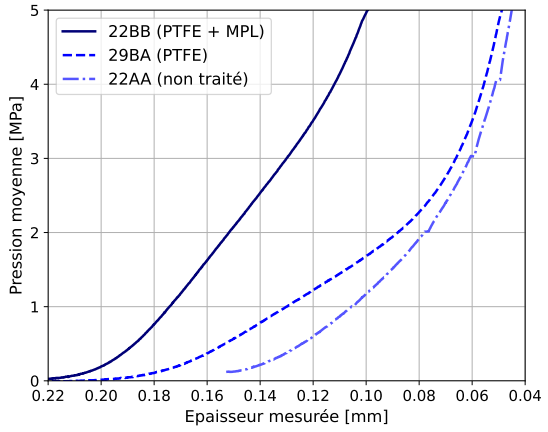
1. Pour les essais sur la 22AA, le chargement en compression séquentielle induit des artefacts sur la courbe dérivée, de plus en plus marqués lorsque la pression croît. Ceux-ci n'empêchent toutefois pas de commenter l'allure de la courbe qui ne présente pas d'extrema sur les intervalles de pression où ils sont observés pour les autres références. De plus, la Figure A.3 en annexe montre que les courbes dérivées à partir des essais en compression séquentielles sont bien représentatives du comportement de la GDL malgré les artefacts observés.



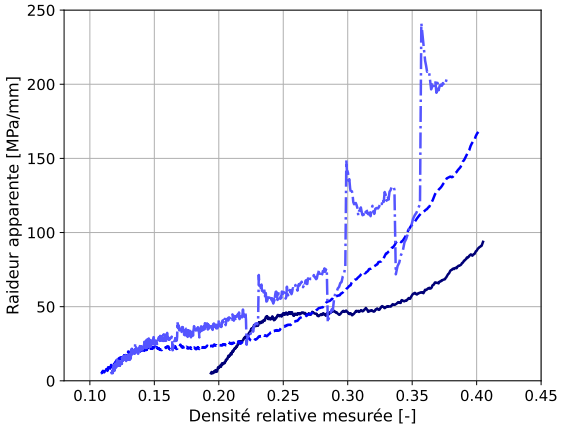
(a) Compression uniforme, pression moyenne vs épaisseur mesurée.



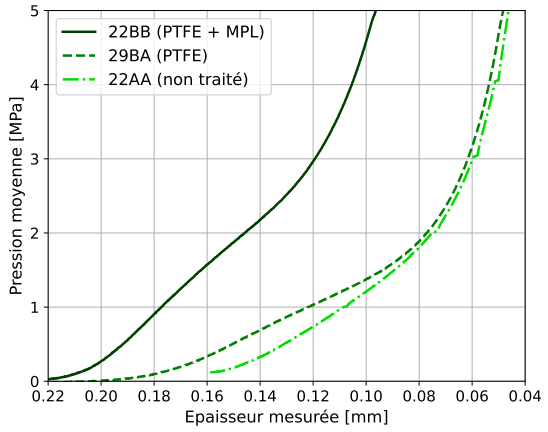
(b) Compression uniforme, raideur apparente vs densité relative mesurée.



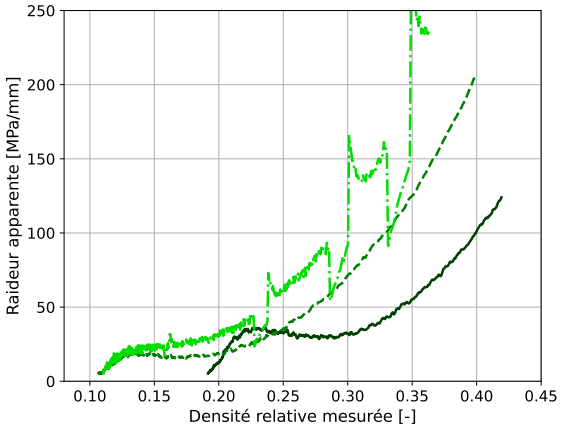
(c) Motifs 200 µm/200 µm, pression moyenne vs épaisseur mesurée.



(d) Motifs 200 µm/200 µm, raideur apparente vs densité relative mesurée.



(e) Motifs 400 µm/400 µm, pression moyenne vs épaisseur mesurée.



(f) Motifs 400 µm/400 µm, raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.6 – Comparaison entre les différentes références de GDL en compression uniforme et avec motifs.

3.1.3 Conclusion sur le comportement de la GDL sous compression hétérogène

- Une méthode expérimentale pour étudier le comportement macroscopique de la GDL sous la compression par les motifs dents/canaux des plaques bipolaires est mise en place. Cette méthode originale permet d'étudier le matériau avec un œil nouveau par rapport aux études à l'état de l'art.
- L'impact des tailles des motifs et des différentes propriétés de la microstructure (MPL, PTFE) sont évalués.
- Une réponse particulière de la GDL sous compression hétérogène est mise en évidence avec l'apparition de plusieurs inflexions sur la courbe pression - épaisseur. Cela correspond à une phase de réduction de la raideur apparente du matériau, qui n'est pas observée sous compression uniforme. Ce type d'effet, qui n'avait été montré jusqu'à présent, semble être lié à la présence de PTFE.
- Un effet d'échelle est mis en avant, avec :
  - Une réponse proche du comportement en compression uniforme pour les motifs les plus fins ($l_{canal} \leq 200\,\mu m$),
  - Une taille critique au-delà de laquelle la réponse ne semble dépendre plus que du ratio r_l mais pas de la largeur des motifs.
- Des hypothèses sur les mécanismes microstructuraux pouvant expliquer les phénomènes observés seront faites à la section 3.3, sur la base de ces résultats expérimentaux et des simulations de la prochaine section.

3.2 Simulation du chargement hétérogène avec les modèles continus

Après l'observation expérimentale des effets particuliers des motifs dents/canaux sur la réponse mécanique de la GDL, on teste dans cette section la capacité des modèles homogènes à reproduire ces observations. Les deux modèles implémentés à la section 2.2 sont donc soumis à ce type de chargement hétérogène, pour les différentes tailles de motifs testées expérimentalement.

Dans la littérature, ce type de modèle continu est employé pour simuler l'assemblage des PEMFCs, et sont effectivement confrontés à de tels chargements [65, 179, 180]. La présente étude permettra donc de tester la précision de ces modèles lorsqu'ils sont inclus dans des études mécaniques de l'assemblage ou multiphysiques sur le fonctionnement des piles.

Après avoir décrit le modèle mis en place (section 3.2.1), on discute de l'influence des différentes hypothèses de modélisation sur les résultats (section 3.2.2) puis de l'impact des motifs utilisés pour les études expérimentales (section 3.2.3)

Dans la suite, les deux modèles de GDL évalués seront dénommés pour plus de simplicité par les auteurs les ayant introduits, i.e. modèle de Kleemann pour le modèle élastique orthotrope avec ajustement polynomial du module d'Young [48] (cf. section 2.2.2) et modèle de Carral et Mele pour le modèle de matériau fibreux défini sur plusieurs régions et implémenté au moyen d'un modèle matériau externe [130] (cf. section 2.2.3).

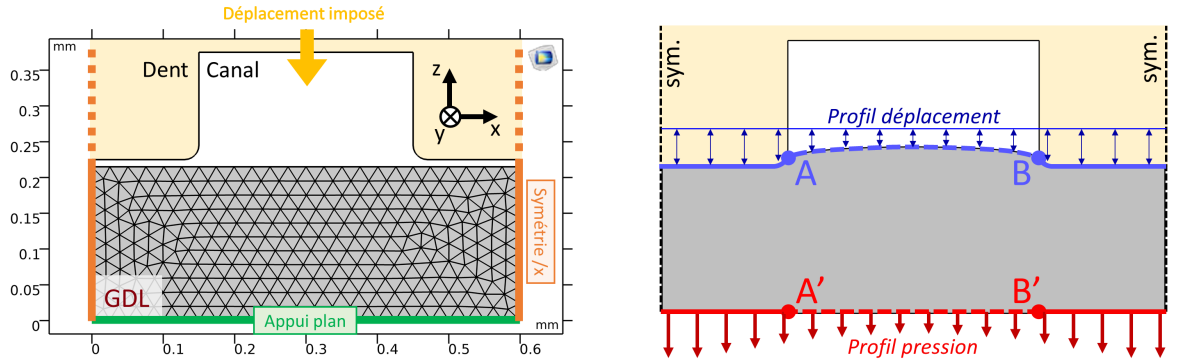
3.2.1 Description du modèle

Dans un premier temps, décrivons le modèle éléments finis mis en place pour simuler avec COMSOL Multiphysics la compression hétérogène de la GDL avec les modèles implémentés au Chapitre 2. En complément des prochains paragraphes, l'annexe C regroupe l'ensemble des analyses de sensibilité réalisées sur les différents paramètres du modèle.

La géométrie implémentée est présentée à la Figure 3.7a. On réalise un modèle bidimensionnel d'un motif dent/canal élémentaire, centré sur le canal avec deux demi dents de part et d'autre. On néglige donc les effets de bord lors de l'essai, ce qui est une hypothèse acceptable en raison de l'absence d'effet Poisson. On suppose que la section du motif simulé est soumise à un état de déformations planes, étant donné la dimension importante du montage selon y (cf. Figure 3.7a pour le système de coordonnées). La non linéarité géométrique est à nouveau considérée dans toutes les simulations, en raison de la forte amplitude des déplacements lors du chargement et du contact.

Un déplacement est imposé à un indenteur rigide non déformable, représentant les motifs dents/canaux des plaques bipolaires. Des conditions de symétrie sont ensuite ajoutées sur les surfaces latérales, et un appui plan sur la surface inférieure. Les conditions limites imposées sont reportées sur la Figure 3.7a.

Par rapport à une étude en compression uniforme, le chargement par les motifs dents/canaux induit un point singulier au niveau de l'arête des dents. En effet, les tampons usinés réels



(a) Géométrie et conditions limites (b) Données exportées pour le post-traitement.

FIGURE 3.7 – Illustration du modèle élément fini mis en place (motif 300 µm/300 µm).

présentent des arêtes vives, qui impactent la convergence des simulations éléments finis. On ajoute donc un congé dans la géométrie du modèle. Celle-ci modifie légèrement les résultats, principalement parce qu'elle modifie la surface d'appui (cf. annexe C.4).

Par ailleurs, on définit un maillage constitué d'éléments triangulaires linéaires, avec une taille de maille de 25 µm. Ce maillage relativement grossier n'est pas idéal au niveau du contact et notamment du congé, mais donne des résultats très proches de ce qui est obtenu avec un maillage fin (cf. annexe C.2). De plus, un maillage trop raffiné exacerbe les difficultés de convergence liées au point singulier, ce qui motive notre choix final de maillage.

Pour chacun des deux modèles, on décrit la réponse de la GDL par un comportement élastique linéaire orthotrope pour les autres directions que hors-plan (qui a été précisément décrite en section 2.2).

Les coefficients du comportement qui entrent en jeu dans la modélisation 2D de la compression hétérogène de la GDL sont reportés au Tableau 3.3. Comme il a été mentionné à plusieurs reprises, on néglige l'effet Poisson lors de la compression hors plan, et on a donc $\nu_{xz} = \nu_{zx} = 0$. Le module d'Young dans le plan de la GDL a été mesurée expérimentalement à $E_x = 1.2\,\text{GPa}$. On considère la GDL isotrope transverse, ce qui représente une grosse approximation. Néanmoins, la valeur des modules d'Young dans le plan ne modifie pas les résultats des simulations. Enfin, nous avons mentionné au Chapitre 1 que le module de cisaillement hors-plan G_{xz} est compliqué à estimer expérimentalement. Dans une étude comparative d'un grand nombre de références de GDL, Ouerghemmi et al. obtiennent un module de cisaillement de l'ordre de $G_{xz} = 1\,\text{MPa}$ [137]. Néanmoins, un coefficient si faible limite là encore la convergence des modèles, tandis qu'une valeur plus élevée modifie peu les résultats (annexe C.3). On choisit donc $G_{xz} = 5\,\text{MPa}$ qui offre un bon compromis entre précision des résultats et convergence des modèles.

TABLE 3.3 – Paramètres du modèle éléments finis.

Paramètre	E_x MPa	ν_{xz}	G_{xz} MPa
Valeur	1200	0	5

Le premier choix pour la résolution des simulations est un solveur stationnaire implicite. Si le modèle de Carral et Mele semble plutôt robuste, le modèle de Kleemann a des difficultés à converger. Afin de profiter des algorithmes de remaillage adaptatif de COMSOL, on résout donc les simulations avec le solveur temporel pour le modèle de Kleemann. On le définit comme quasi-statique et on peut vérifier que la solution n'inclut pas d'effets cinétiques (annexe C.1).

On définit entre l'indenteur et la GDL une condition de contact parfait sans frottement (i.e. glissement libre). Qualitativement, on peut estimer que l'ajout d'un frottement réduirait l'intrusion de la GDL dans le canal en bloquant le déplacement latéral sur la surface supérieure. Néanmoins, les tests montrent un effet minime sans modifier la pression sur la surface inférieure. Le contact est résolu avec une méthode de pénalité.

Plusieurs problématiques de convergence du modèle de contact ont été rencontrées lors de l'implémentation du modèle matériau externe. En effet, en gardant les paramètres par défaut, le solveur ne détecte pas le contact entre l'indenteur et la GDL. Par conséquent, lorsque le déplacement est imposé à l'indenteur, il est libre de pénétrer dans la GDL. Cette erreur provient de la définition de la raideur caractéristique dans l'algorithme de contact par COMSOL, qui devrait utiliser un module d'Young équivalent qui n'est pas correctement calculé lors de l'utilisation d'un modèle de matériau externe de type contrainte - tenseur gradient de déformation [2]. En se fondant sur les conseils du support COMSOL, on définit arbitrairement la raideur caractéristique $E_{char} = 300\,\mathrm{MPa}$ [185].

La valeur est choisie en fonction de ce qui est calculé par COMSOL avec le modèle de Kleemann, et ne modifie pas les résultats de la simulation. En revanche, le choix de cette valeur arbitraire impacte le calcul des forces de contact et de réaction. Cela n'est pas un problème pour la présente étude, mais nécessite d'être signalé avant d'exploiter ce modèle pour une étude multiphysique qui utilise la pression de contact pour définir la résistance électrique et thermique aux interfaces (cf. section 1.2.1).

Enfin, on exporte les résultats de la simulation pour obtenir une réponse macroscopique correspondant aux expériences. On utilise donc le déplacement imposé à l'indenteur, qui donne directement l'épaisseur mesurée sous les dents e_m. De plus, on utilise la moyenne de contrainte de Cauchy hors plan σ_{zz} sur la surface inférieure, qui correspond à la pression moyenne appliquée. On peut noter que dans le cas du modèle de Kleemann ou un modèle matériau externe, la force de réaction totale selon l'axe z donne le même résultat. Cependant, cette observation n'est plus vraie pour le script matériau externe en contrainte - gradient de déformation, en raison de la définition du contact décrite au paragraphe précédent.

Pour exploiter localement les simulations éléments finis, on exporte également le profil de contrainte σ_{zz} du côté de la surface basse de la GDL. Celui-ci caractérise l'homogénéité de la pression appliquée via la GDL sur la membrane. Enfin, on exploite également le profil de déplacement sur la surface supérieure, qui donne ainsi le profil d'intrusion de la GDL dans le canal. Ces deux profils sont représentés schématiquement à la Figure 3.7b.

2. Cette erreur n'est pas rencontrée lors de l'utilisation d'un script matériau externe contrainte - déformation, ni avec le modèle de Kleemann implémenté à partir des modèles matériaux intégrés à COMSOL.

3.2.2 Impact des hypothèses de simulation

Le modèle numérique de compression hétérogène de la GDL a donc été implémenté pour les différentes lois matériau décrites au Chapitre 2 : le modèle de Kleemann, ainsi que le modèle de Carral et Mele. Plusieurs cas ont été considérés pour ce dernier, correspondants aux multiples hypothèses de prise en compte des grandes transformations décrites en section 2.2.3. Si ces différentes hypothèses mènent à des résultats équivalents sous un chargement uniforme, leur impact sous chargement hétérogène doit être évalué.

Comparaison des hypothèses de prise en compte des grandes transformations dans le modèle de Carral et Mele

On étudie dans un premier temps l'influence des choix de modélisation pour définir le modèle de Carral et Mele en grandes transformations. Les hypothèses développées à la section 2.2.3 sont rappelées dans le Tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Rappel des différentes hypothèses pour la prise en compte des grandes transformations dans le modèle de Carral et Mele (cf. section 2.2.3).

Caractéristique	**Hypothèse 1**	**Hypothèse 2a**	**Hypothèse 2b**
Directions des grandes transformations	Hors plan	Toutes	Toutes
Définition de déformation utilisée	ε_{zz}	ε_{zz}	ε^v

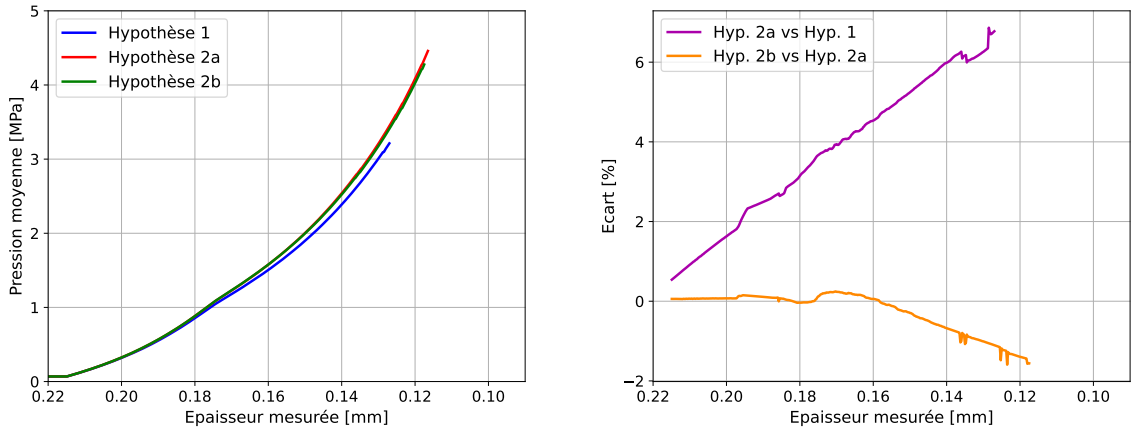
La Figure 3.8 présente la réponse macroscopique épaisseur mesurée - pression moyenne pour les trois déclinaisons du modèle, ainsi que l'écart entre les courbes, sous la compression hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm.

On remarque un effet très minime, avec un écart croissant entre les hypothèses 1 et 2 mais qui atteint seulement 6% au dernier instant convergé. Le sens de cet écart est cohérent avec l'expression de l'équation 2.19. En effet, on obtient une contrainte S_{zz} en compression donc négative, et qui décroît lorsque l'on prend en compte l'influence des contraintes transverse S_{xx} positives, et du produit $F_{xz}S_{xz}$, positif également. Les contours de ces différentes grandeurs sont représentés à la Figure 3.9.

Par ailleurs, la prise en compte de la variation volumique représentée par ε^v (Hypothèse 2b) au lieu de la déformation hors plan uniquement (Hypothèse 2a) a un effet encore plus réduit : moins de 2% au maximum du chargement, en ne commençant à croître qu'au-delà de 55 µm de déplacement imposé. Cela semble cohérent puisque la déformation dans la direction transverse ε_{xx} est très faible devant la déformation en compression ε_{zz}. Il est également logique d'avoir une pression moyenne plus faible sous l'hypothèse 2b, puisque la tendance est une déformation de la GDL dans les canaux qui implique $\varepsilon_{xx} \geq 0$ et donc $|\varepsilon^v| \leq |\varepsilon_{zz}|$, et la contrainte de compression est donc plus faible (en valeur absolue).

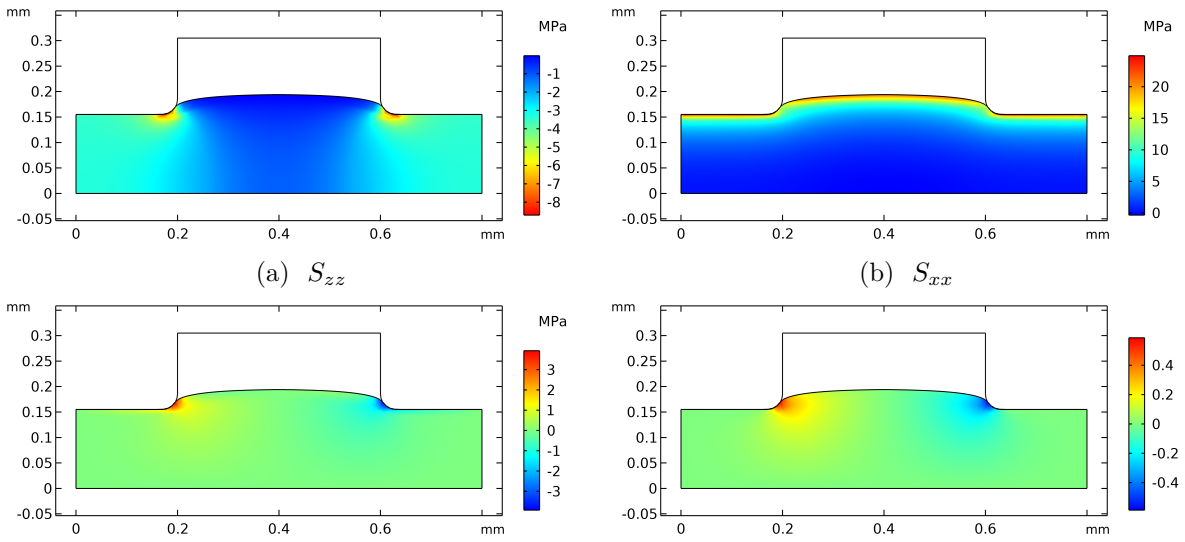
Toutefois, un cas de chargement plus complexe comme des motifs dents/canaux décalés induirait un chargement dominant en cisaillement, et on pourrait s'attendre à un écart plus important entre les modèles.

Dans la suite de ce chapitre, on considèrera uniquement le modèle selon l'hypothèse 2a. Ce choix semble plus complet que l'hypothèse 1 en tenant compte des grandes déformations dans toutes les directions, tout en offrant une meilleure convergence. La différence avec l'hypothèse 2b est quant à elle négligeable.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Ecart entre les simulations.

FIGURE 3.8 – Effet de l'hypothèse de prise en compte des grandes déformations dans l'implémentation du modèle de Carral et Mele pour la simulation de la compression par des motifs 400 µm/400 µm.



(a) S_{zz} (b) S_{xx}

(c) S_{xz} (d) F_{xz}

FIGURE 3.9 – Profil des composantes du second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff $\underline{\underline{S}}$ et du tenseur gradient de déformation $\underline{\underline{F}}$ pour expliquer l'impact des hypothèses de simulation (Figure 3.8).

Comparaison des deux modèles de GDL

On compare maintenant les résultats obtenus avec les modèles de Kleemann et de Carral et Mele.

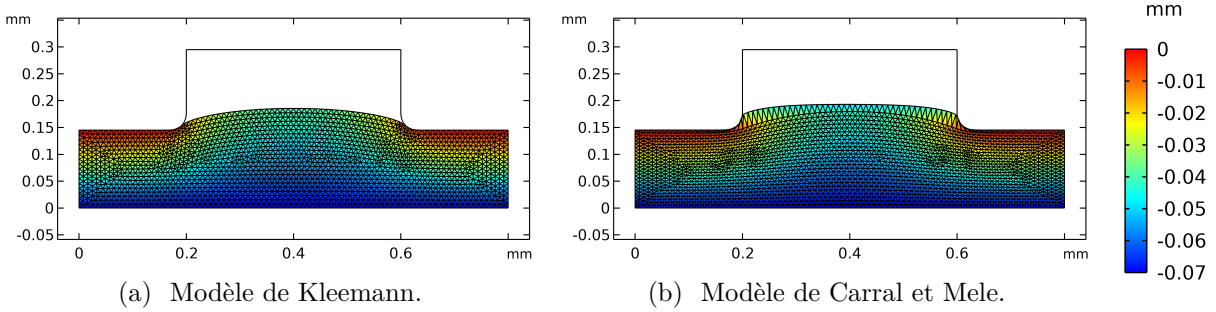
Tout d'abord, on peut commenter la robustesse de chacun des modèles. Avec le modèle de Kleemann, qui a été implémenté en adaptant le modèle matériau élastique linéaire intégré de COMSOL, nous avons pu rencontrer de nombreuses limitations de convergence des simulations. En effet, un algorithme temporel avec plusieurs remaillages a été nécessaire. A l'inverse, la

méthode de matériau externe utilisée pour implémenter le modèle de Carral et Mele s'est avérée particulièrement robuste. En effet, le solveur stationnaire parvient à calculer une solution avec ce modèle pour des déplacements imposés plus importants, y compris en l'absence de congé et donc avec un point singulier au niveau de l'arête (cf. annexe C.4).

Lorsque l'on affiche la déformation du maillage dans les deux cas (Fig. 3.10), on remarque également que le solveur continue de fonctionner pour le modèle de Carral et Mele malgré une importante distorsion des éléments de la première couche sous le canal. Cette distorsion est probablement induite par le choix d'un coefficient de Poisson hors-plan nul.

On peut toutefois questionner la représentativité de ce modèle à ce stade. En effet, la modélisation de la GDL avec un modèle continu et homogène ne dépend pas du chargement appliqué, et présentera le même comportement à toutes les échelles. Une illustration en est la distorsion du maillage qui vise à représenter l'absence d'effet Poisson et le coefficient de cisaillement hors plan très faible entre la dent et le canal (Fig. 3.10b). Toutefois, ces différents coefficients ont été mesurés à l'échelle macroscopique, sous un chargement uniforme. A l'inverse, les motifs dents/-canaux sont du même ordre de grandeur que la taille caractéristique de la microstructure (e.g. taille d'une cellule unitaire de poutre en flexion de l'ordre de 130 µm pour la SGL 24AA et 25AA [128]). Ainsi, on peut s'attendre à ce que les coefficients du modèle continu ne soient plus corrects à l'échelle des motifs dents/canaux, et que la distorsion observée ne soit pas représentative.

In fine, en raison des difficultés de convergence avec le modèle de Kleemann, c'est ce dernier qui dicte les différents paramètres du modèle à adapter (coefficient de cisaillement hors plan et rayon de congé notamment).



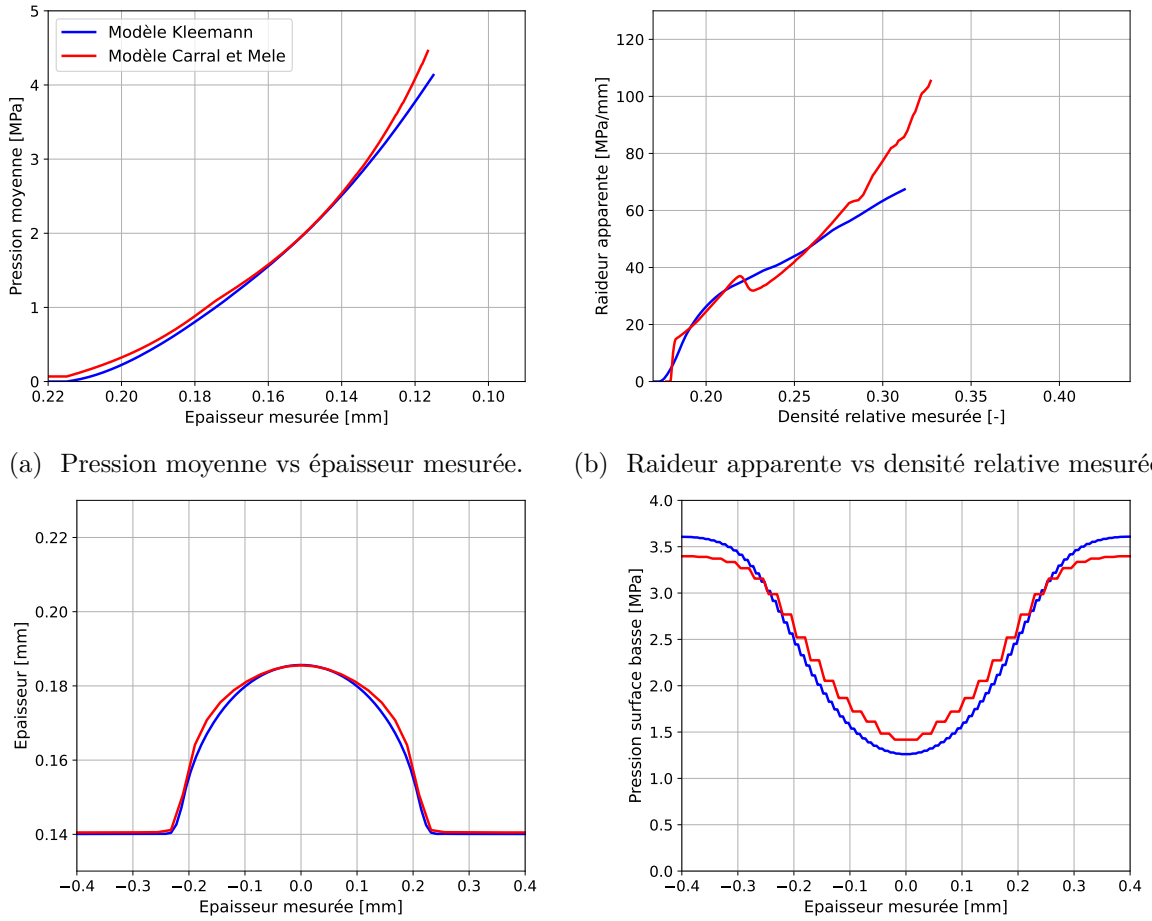
(a) Modèle de Kleemann. (b) Modèle de Carral et Mele.

FIGURE 3.10 – Profil de déplacement vertical u_z simulé sous un déplacement imposé de 70 µm avec des motifs 400 µm/400 µm. La distorsion du maillage obtenue dans les deux cas est représentée (maille de 10 µm).

La Figure 3.11 représente ensuite la comparaison de la réponse macroscopique et des profils exportés pour chacun des modèles, dans le cas de la compression par des motifs 400 µm/400 µm.

Sur la réponse macroscopique en pression moyenne vs épaisseur mesurée (Fig. 3.11a), on observe un léger écart qui est cohérent puisque les paramètres de chaque modèle n'ont pas été ajustés sur le même essai. Cet écart était également présent en comparant ces deux modèles en compression uniforme (Fig. 2.14).

Néanmoins, lorsque l'on en vient à la courbe dérivée, l'écart est nettement plus marqué (Fig. 3.11b). En effet, on a notamment un saut sur la dérivée avec le modèle de Carral et Mele,



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée.

(b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

(c) Profil d'épaisseur de GDL

(d) Profil de pression transmise.

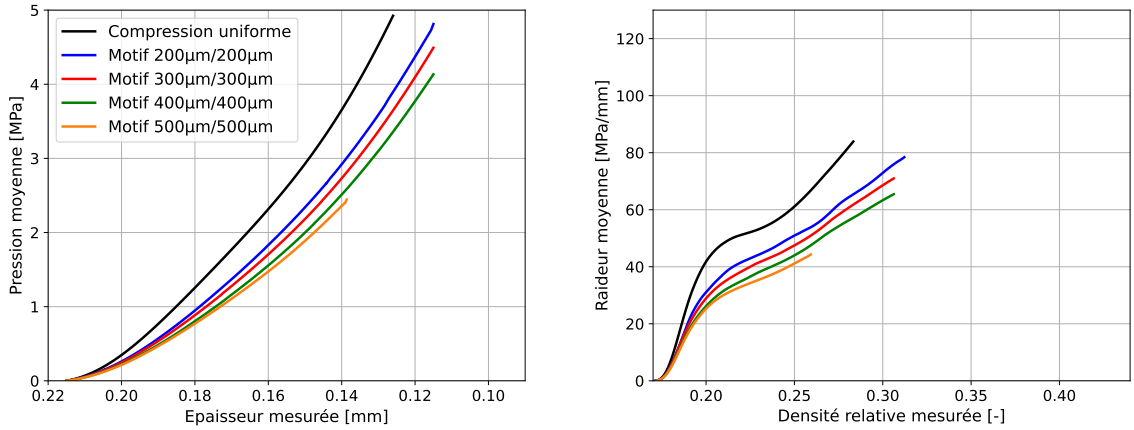
FIGURE 3.11 – Comparaison de la simulation de la compression hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm avec le modèle de Kleemann (en bleu) et le modèle de Carral et Mele (en rouge). Les profils d'épaisseur et de pression (c et d) sont pris pour un déplacement imposé de 75 µm.

tandis que la dérivée calculée à partir du modèle de Kleemann est monotone. Ce saut n'est pas comparable aux inflexions obtenues expérimentalement, mais s'explique par le fait que le modèle de Carral et Mele est défini sur plusieurs régions. L'expresssion de la contrainte est donc continue mais seulement dérivable par morceaux, avec un saut au niveau de la contrainte process σ_P. Ainsi, ce saut observé avec le modèle de Carral et Mele est un artefact numérique, et rendra plus compliquée la comparaison de la raideur apparente simulée avec l'expérience (cf. annexe D.1). Pour cette raison, et puisque la réponse brute est similaire avec les deux modèles, on sélectionnera plutôt le modèle de Kleemann pour la comparaison à l'expérience (cf. section 3.2.3).

Par ailleurs, on observe que le profil d'épaisseur de la GDL obtenu avec les deux modèles est très proche (Fig. 3.11c). Un léger écart est à noter au niveau des arêtes des dents, induit par la distorsion de maillage discutée plus haut (Fig. 3.10). Par ailleurs, l'étude du profil de pression transmise semble indiquer une meilleure homogénéisation de la contrainte avec le modèle de Carral et Mele qu'avec le modèle de Kleemann, pour une pression moyenne similaire dans les deux cas (Fig. 3.11c). Toutefois, cela n'impacte pas les conclusions qui sont tirées pour la comparaison entre les tailles de motifs.

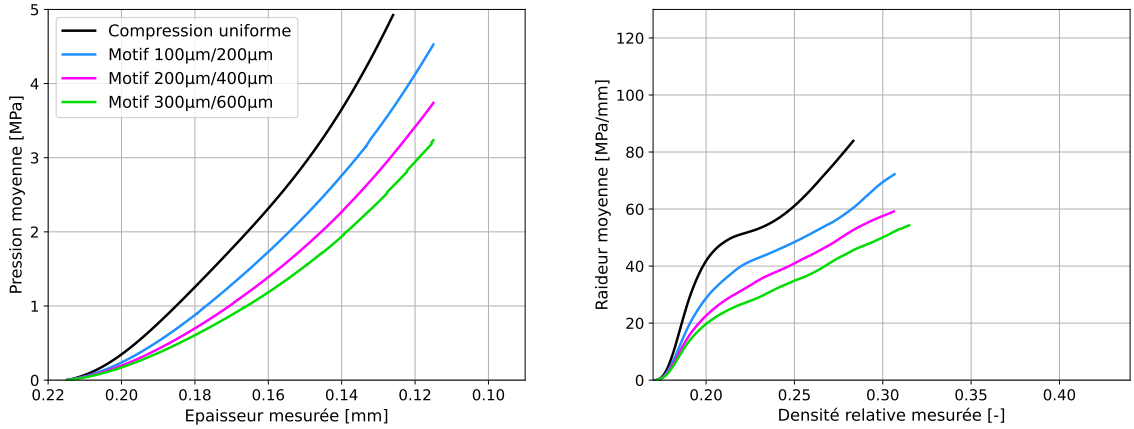
3.2.3 Impact de la taille des motifs

Les Figures 3.12 et 3.13 présentent l'impact des motifs obtenu numériquement avec le modèle de Kleemann, pour un ratio de largeurs de canaux et de dents de $r_l = 1$ et $r_l = 2$ respectivement. Les mêmes courbes sont représentées à l'annexe D.1 pour le modèle de Carral et Mele, sans différences sur les conclusions.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.12 – Impact des motifs simulé avec le modèle de Kleemann pour $r_l = 1$.

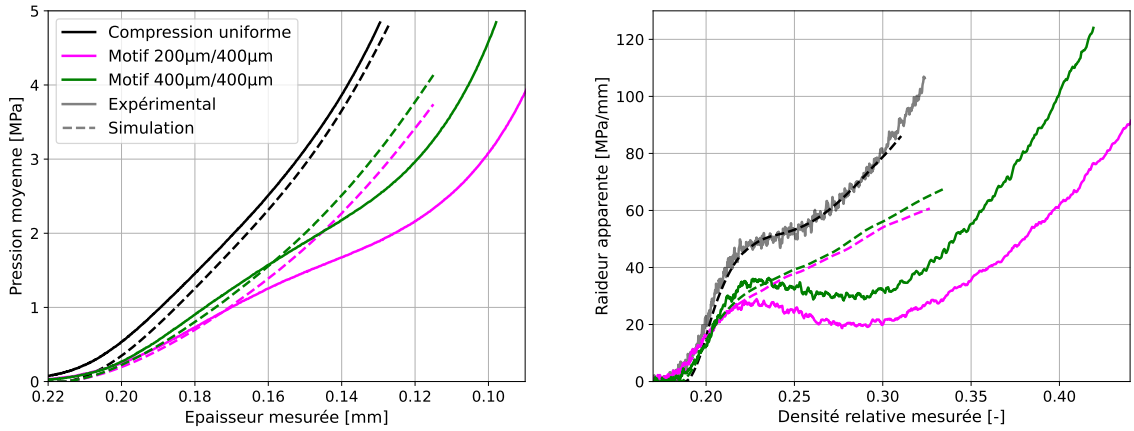


(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.13 – Impact des motifs simulé avec le modèle de Kleemann pour $r_l = 2$.

Si on a rencontré de plus grandes difficultés de convergence pour la plus grande largeur de motifs (500 µm/500 µm), on dépasse tout de même des pressions moyennes de 2 MPa, et on couvre donc l'intervalle de pression imposé dans l'application PEMFC. De plus, on dépasse également les pressions pour lesquelles les inflexions sont observées expérimentalement et que l'on souhaite reproduire numériquement. Ainsi, ces simulations restent pertinentes pour la comparaison à l'expérience.

Par ailleurs, la Figure 3.14 présente la comparaison de l'expérience avec les simulations réalisées pour certaines tailles de motifs sélectionnées (200 µm/400 µm et 400 µm/400 µm), ainsi que la référence en compression uniforme.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.14 – Comparaison expérience (trait plein) et simulation (pointillé) pour la compression uniforme et hétérogène (motifs 200 µm/400 µm et 400 µm/400 µm).

Comme cela a déjà été commenté au Chapitre 2, on observe que le modèle reproduit bien l'expérience pour le cas en compression plane. De plus, à la fois pour $r_l = 1$ et $r_l = 2$, on observe la diminution de la raideur apparente lorsque la largeur des motifs augmente. Cela est cohérent avec les résultats expérimentaux avant la seconde inflexion.

En revanche, quelle que soit la largeur des motifs, on ne reproduit dans aucun cas les inflexions observées expérimentalement, et la raideur apparente est toujours monotone. Cela est particulièrement notable sur la comparaison des courbes dérivées à partir de l'expérience et des simulations (Fig. 3.14b). Ainsi, le modèle de matériau implémenté, qui est continu et sans endommagement, échoue à reproduire le comportement expérimental de la GDL sous la compression hétérogène par des motifs dents/canaux.

Une limitation que l'on peut souligner est le choix d'un module de cisaillement G_{xz} constant, ne tenant ainsi pas compte de l'effet de la réduction de porosité sous compression. Cela peut donc induire une erreur additionnelle lors de la simulation de la compression hétérogène de la GDL. Toutefois, on peut estimer que la densification de la GDL aurait tendance à faire croître ce coefficient. Qualitativement, cela induirait une rigidification de la structure soumise à la compression hétérogène, tandis que l'on mesure expérimentalement une diminution de la raideur liée aux inflexions. Ainsi, cette approximation de modélisation ne suffit pas à expliquer les écarts entre les simulations réalisées et les résultats expérimentaux

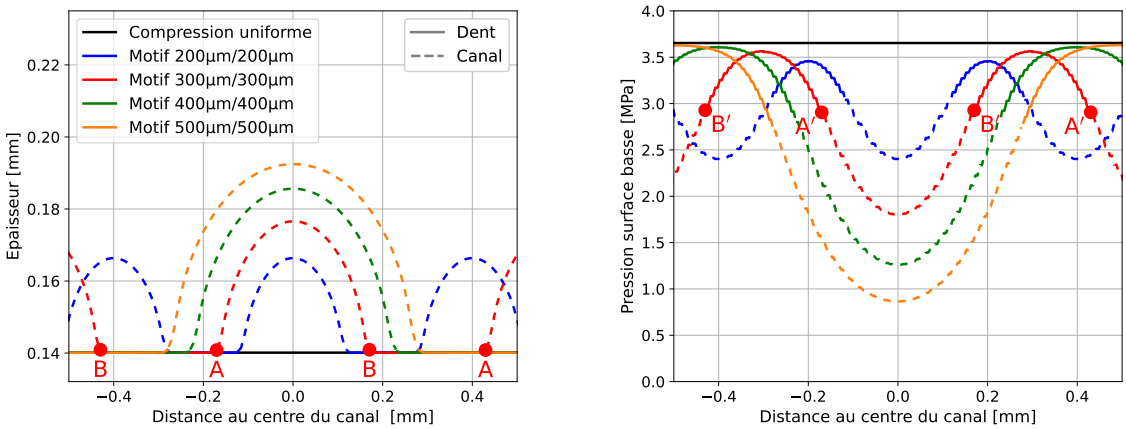
En complément, les Figures 3.15 et 3.16 représentent les profils d'épaisseur et de pression transmise obtenus pour chaque taille de motif (exportés selon Fig. 3.7b).

On observe sur les profils d'épaisseur (Fig. 3.15a et 3.16a) que l'intrusion maximale augmente lorsque les canaux sont plus larges. En revanche, le profil d'intrusion au voisinage des arêtes est similaire dans tous les cas.

Par ailleurs, lorsque l'on s'intéresse au profil de la pression transmise sur la surface basse de la GDL (Fig. 3.15b et 3.16b), on observe que la pression sous les dents tend vers la valeur obtenue sous compression uniforme, lorsque les dents sont suffisamment larges (seulement pour

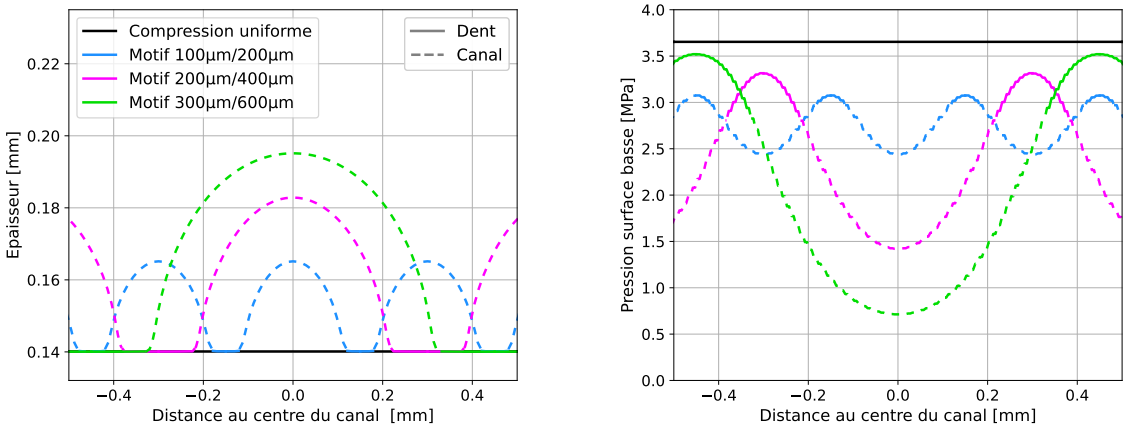
$l_{dent} \geq 400\,\mu m$, pas atteint pour motifs $300\,\mu m/300\,\mu m$ ni $300\,\mu m/600\,\mu m$). A l'inverse, plus le canal est large, plus la chute de pression au centre du canal est importante.

Bien que la réponse macroscopique expérimentale ne soit pas reproduite par les simulations, les différents profils présentés ci-dessus seront exploités pour l'interprétation de l'effet des motifs à la prochaine section. En effet, malgré d'importantes limitations à garder à l'esprit, elles permettent de remonter aux déformations locales subies par la GDL sous ce chargement hétérogène.



(a) Profil d'épaisseur de la GDL. (b) Pression transmise sur la surface basse.

FIGURE 3.15 – Impact des motifs avec $r_l = 1$ sur le profil d'épaisseur de la GDL et de pression transmise sur la surface basse pour un déplacement imposé de $75\,\mu m$, simulé avec le modèle de Kleemann. Les points A, B, A' et B' correspondent aux arêtes des motifs sur les profils exportés (cf. Fig. 3.7b). Les lignes pleines et pointillées correspondent respectivement aux régions sous les dents et sous les canaux.



(a) Profil d'épaisseur de la GDL. (b) Pression transmise sur la surface basse.

FIGURE 3.16 – Impact des motifs avec $r_l = 2$ sur le profil d'épaisseur de la GDL et de pression transmise sur la surface basse pour un déplacement imposé de $75\,\mu m$, simulé avec le modèle de Kleemann. Les lignes pleines et pointillées correspondent respectivement aux régions sous les dents et sous les canaux.

3.2.4 Conclusion sur la simulation du chargement hétérogène par des modèles continus

- Les modèles homogènes de GDL décrits au Chapitre 2 sont soumis au chargement hétérogène par les motifs dents/canaux, suivant un cas de charge équivalent aux expériences de la section 3.1.
- On évalue l'influence des différentes hypothèses de modélisation sur la réponse simulée.
  - Les différentes hypothèses pour la prise en compte des grandes transformations dans le modèle de Carral et Mele sont comparées, avec un faible impact pour ce cas de charge symétrique de motifs dents/canaux alignés.
  - La raideur apparente simulée avec le modèle de Carral et Mele présente un artefact qui rend plus difficile la comparaison avec la courbe expérimentale. Le modèle de Kleemann est donc préféré pour l'étude de l'impact des motifs
- Les différents modèles continus de GDL présentent plusieurs limitations :
  - Les inflexions observées expérimentalement ne sont pas reproduites numériquement, quelle que soit la taille de motif ou les hypothèses de modélisation utilisées.
  - La représentativité des résultats à l'échelle locale avec les coefficients macroscopiques est discutable, et résulte notamment en d'importantes distorsions du maillage au voisinage de l'arête des dents.
- La précision de ce type de modèle semble donc limitée lorsqu'ils sont employés pour simuler l'assemblage des cellules PEMFC. Les profils exportés seront tout de même exploités dans la suite car ils donnent une idée qualitative et localisée de la répartition de contrainte et le profil de déformation sous la compression hétérogène, qui sont difficilement mesurables expérimentalement.

3.3 Interprétation des phénomènes observés

Comme cela a déjà été mentionné en faisant l'état de la littérature au Chapitre 1, la non linéarité de la GDL a largement été commentée par des précédents travaux dans le cas d'une compression uniforme (courbe de référence en noir sur les Figures 3.4 et 3.5).

La rigidification du matériau aux faibles pressions est généralement attribuée à l'apparition de nouveaux points de contacts entre les fibres [48, 65, 127]. Ensuite, on observe une région avec une rigidification du matériau plus restreinte (Fig. 3.4b, densités relatives entre 0.22 et 0.25). Cela est généralement attribué au comportement élastique linéaire de fibres en flexion, qui induit une raideur macroscopique constante [48, 65, 128].

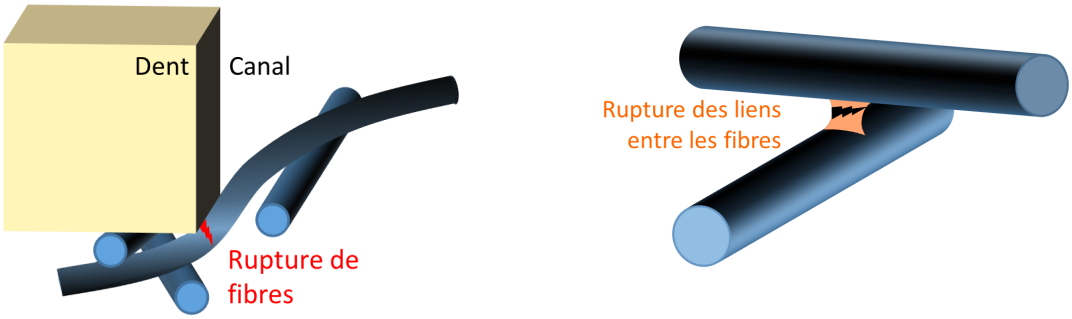
D'autres auteurs observent sur ce même intervalle une diminution de la raideur plutôt qu'un plateau [129, 130]. Carral et Mele proposent donc leur interpétation alternative fondée sur l'influence du procédé de mise en forme. Cette hypothèse est détaillée à la section 1.3.2, puis exploitée afin d'identifier les paramètres de leur modèle à partir de nos essais (section 2.2.3).

Dans la présente étude, la GDL n'a pas été étudiée uniquement sous compression uniforme mais également sous le chargement hétérogène par les motifs dents/canaux. En compression hétérogène, le comportement observé peut être découpé en plusieurs régions, avec (i) une rigidification initiale du matériau, (ii) une diminution de la raideur et (iii) la densification du matériau. La seconde région est largement impactée par la largeur des motifs considérés. En particulier, on a observé une diminution notable de la raideur apparente pour les motifs les plus larges, qui n'apparait pas sous compression uniforme ou pour les motifs les plus fins (Fig. 3.4b et 3.5b).

Par ailleurs, bien que le modèle éléments finis tienne compte de la non linéarité du comportement sous compression uniforme, il ne reproduit pas ces effets observés expérimentalement (section 3.2.3).

Ainsi, ces observations semblent liées au nouveau mode de déformation du matériau sous compression hétérogène qui pourrait induire des dommages irréversibles à l'échelle de la microstructure [186]. Deux modes de rupture sont envisagés et discutés dans cette section. D'une part, on peut naturellement imaginer la rupture de fibres sous le chargement hétérogène et en particulier sous l'effet des arêtes vives des dents (Fig. 3.17a). D'autre part, on peut s'attendre à un phénomène de rupture des liens entre les fibres (Fig. 3.17b). En effet, lors d'une étude hors du champ de l'application PEMFC, Mezeix et al. [187] ont mesuré le comportement expérimentale de matériaux composés de fibres enchevêtrées réticulées et non réticulées. Ils ont observé des ruptures progressives des liens, qui induit une inflexion du comportement macroscopique avant une densification aux plus hautes valeurs de pression.

Ces phénomènes d'endommagement induiraient ainsi que la diminution de la raideur macroscopique de la structure sous la compression hétérogène. Cela est particulièrement visible sur la région (ii), car elle correspond déjà à un plateau de raideur en compression uniforme. Néanmoins, ces phénomènes d'endommagement pourraient intervenir également sur les régions (i) et (iii), sans être détectables face aux autres phénomènes induisant la rigidification de la structure.



(a) Rupture de fibres. (b) Rupture des liens entre fibres.

FIGURE 3.17 – Mécanismes de rupture envisagés.

Dans les prochaines sections, ces deux phénomènes d'endommagement sont discutés, ainsi que l'influence de la largeur des motifs sur la réponse macroscopique observée.

3.3.1 Ruptures de fibres

En raison du chargement hétérogène et des arêtes vives, la compression hétérogène de la GDL induit une importante déformation des fibres au voisinage de ces arêtes (Fig. 3.17a). On peut donc s'attendre particulièrement à des ruptures de fibres dans ces régions.

La Figure 3.18 montre un exemple d'observation de ruptures de fibres en surface d'un échantillon de GDL après un chargement en compression par des motifs 500 µm/500 µm jusque 5 MPa. Comme attendu, ces ruptures sont localisées selon des lignes qui correspondent à la limite entre la zone comprimée sous la dent et celle non sollicitée sous le canal.

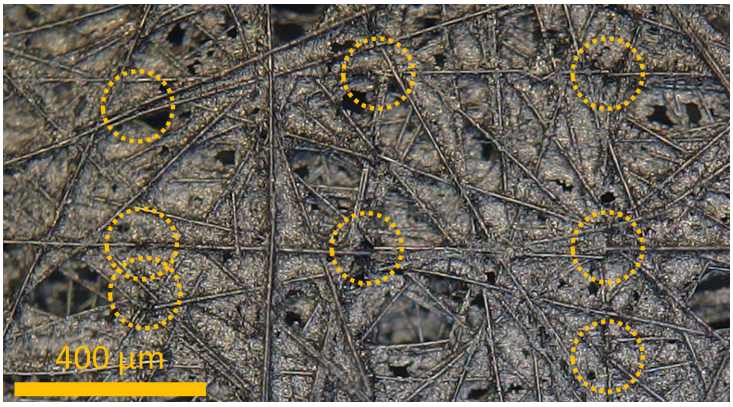


FIGURE 3.18 – Rupture de fibres dans une GDL soumise à une compression de 5 MPa par des motifs 500 µm/500 µm (observation au microscope digital). Les fibres rompues sont mises en avant par les cercles en pointillés.

Néanmoins, l'explication des inflexions par ce phénomène fait face à plusieurs limitations.

Tout d'abord, on observe des ruptures de fibres également sur des échantillons de GDL 22BB chargés jusque 5 MPa par des motifs 200 µm/200 µm, alors que les inflexions n'apparaissent pas sous cette taille de motif (annexe - Fig. D.4). Il en va de même pour les échantillons de 22AA chargés en compression hétérogène, qui présentent des ruptures de fibres après chargement

mais pas d'inflexion sur la réponse macroscopique (annexe - Fig. D.5). De plus, les simulations éléments finis avec le modèle homogène induisent un profil de déformation de la GDL en surface similaire quel que soit la taille des motifs (Fig. 3.15a et 3.16a). A partir de ces observations, l'apparition de ruptures de fibres ne semble pas reliée à la largeur des motifs, tandis que les inflexions le sont.

Par ailleurs, les fractures n'ont pu être observées au microscope optique qu'au-delà de 3 MPa, tandis que les inflexions sont observées pour des pressions inférieures (autour de 1.5 MPa pour $r_l = 1$ et moins de 1 MPa pour $r_l = 2$). Cela semble donc limiter l'influence des ruptures de fibres sur le comportement macroscopique.

Enfin, en comparant la réponse de la GDL avec et sans couche microporeuse (22BB vs 29BA sur la Figure 3.6), de légères inflexions semblent apparaître dès les motifs 200 µm/200 µm pour la référence sans microporeux, alors qu'elles ne sont pas observables pour la référence avec le revêtement. L'influence de la présence ou non du MPL sur les inflexions semble donc indiquer qu'elles ne sont pas complètement reliées à un phénomène de surface, comme le sont les ruptures de fibres.

Ainsi, les arguments listés ci-dessus semblent indiquer que les fractures de fibres ne peuvent pas expliquer seules l'impact des motifs sur la réponse macroscopique de la GDL et plus particulièrement la présence des inflexions observées expérimentalement.

3.3.2 Rupture des liens entre fibres

Le second phénomène d'endommagement envisagé est la rupture du lien entre les fibres. Dans le cas de la GDL, les liens entre les fibres sont de deux natures (cf. section 1.3.1). La structure fibreuse est d'abord mise en forme avec des liens en résine polymère, avant de subir un traitement thermique qui modifie la microstructure de ces liaisons. Ensuite, un traitement hydrophobe avec du PTFE est appliqué, et il a été montré que ce PTFE se localise principalement à la jonction entre les fibres [54, 110, 113]. Cela induit donc une rigidification de la structure, observée dans plusieurs travaux [129, 137, 139].

Dans notre étude, nous avons pu comparer la réponse mécanique des deux références non commerciales SGL 22AA et SGL 29BA sous compression uniforme et par des motifs 200 µm/200 µm et 400 µm/400 µm (cf. section 3.1.2). Aucun des deux matériaux ne possède de couche microporeuse, et seul le second contient du PTFE (Table 3.1). Comme le montre la Figure 3.6, on observe sur les courbes de pression moyenne en fonction de l'épaisseur mesurée que la 29BA semble présenter une raideur initiale plus élevée que la 22AA, avec un début de la réponse mécanique pour des épaisseurs plus importantes. Ensuite, des inflexions de la courbe peuvent être observées pour la 29BA, notable également avec des extrema sur les courbes dérivées. A l'inverse, indépendamment de la taille des motifs, la réponse mécanique de la 22AA ne présente pas d'inflexions, avec une évolution toujours monotone de la raideur. Finalement, pour les plus hautes valeurs de pression (à partir de 1.5 à 2.5 MPa), les deux courbes se rejoignent et présentent une évolution similaire, à la fois sur la pression moyenne que la raideur apparente.

Ainsi, la comparaison de la réponse mécanique de ces différentes références semble étayer l'hypothèse des ruptures de liens. On retrouve ainsi une GDL plus raide en présence de PTFE aux faibles pressions et une épaisseur initiale plus élevée, avant que l'endommagement n'intervienne. Une fois les liens rompus, la structure s'assouplit avant de rejoindre le comportement du matériau similaire mais sans traitement PTFE. Cette dégradation des liens semble présente également sous chargement uniforme, puisque la raideur de la 29BA ou de la 22BB présente un plateau bien plus marqué que la 22AA, sans PTFE (Fig. 3.6b). La dégradation du PTFE sous le chargement en compression a d'ailleurs été rapporté par certains auteurs [129, 132, 136].

En complément de l'étude de la réponse macroscopique du support fibreux avec et sans PTFE, les ruptures du PTFE ont pu être observées au MEB. En effet, la Figure 3.19 montre un exemple de décollement du PTFE entre deux fibres, sur une visualisation en tranche d'un échantillon chargé en compression uniforme jusque 5 MPa. Les fibrilles observées sur le zoom de cette figure sont un indice de la présence initiale du PTFE, qui se serait ensuite déchiré sous le chargement. Comme il a été mentionné plus haut (cf. section 3.1.1), la découpe des échantillons pourrait dégrader la structure et en particulier induire des décollements non liés au chargement. Néanmoins, de tels décollements ont été observés en plusieurs points pour les échantillons chargés en compression uniforme et avec motifs, sur des échantillons en tranche comme la Figure 3.19 mais également de surface (annexe - Fig. D.6). A l'inverse, ils n'ont pas été observés sur les échantillons sains.

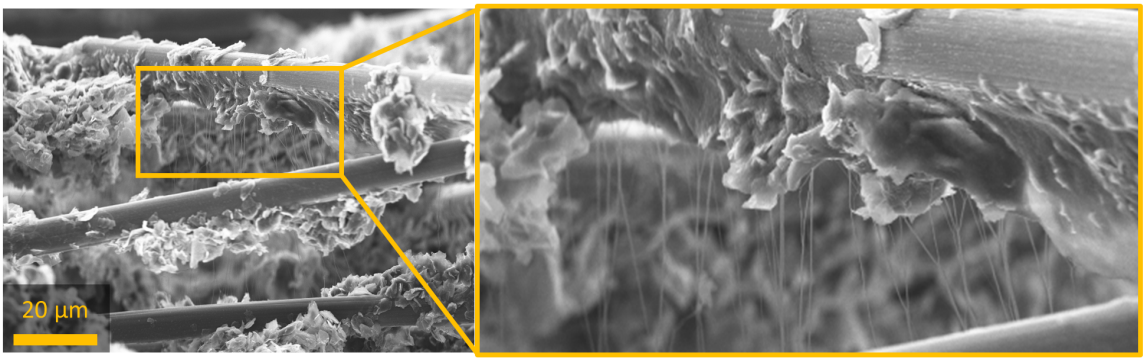


FIGURE 3.19 – Image MEB du décollement du PTFE dans une GDL soumise à une compression uniforme de 5 MPa.

Au regard de ces différents arguments, la rupture des liens entre les fibres et plus particulièrement du PTFE semble donc être un argument raisonnable et pertinent pour expliquer les inflexions observées sur la réponse macroscopique de la GDL sous compression hétérogène.

3.3.3 Effet de la taille des motifs

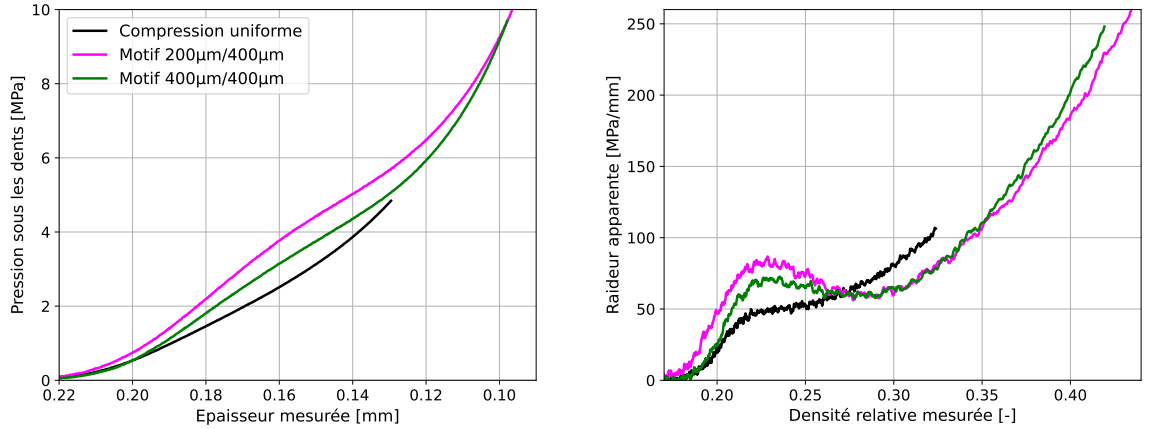
En plus de commenter l'impact du chargement hétérogène par rapport à la compression uniforme de la GDL, l'étude décrite dans ce chapitre compare différentes largeurs de motifs et surfaces de contact entre les motifs et le matériau. Deux tendances principales semblent émerger, avec d'une part l'apparition des inflexions et la mise en avant d'une taille critique pour les canaux

les plus larges, et d'autre part une réponse proche de la compression uniforme pour les canaux les plus fins (cf. section 3.1.2).

Pour les canaux les plus larges, une taille critique de motif semble donc apparaître au-delà de laquelle la réponse mécanique macroscopique du matériau ne dépend que du ratio r_l. Lorsque la largeur des canaux est supérieure à 400 µm, on obtient en effet une réponse indépendante de la largeur des motifs, à la fois pour $r_l = 1$ et $r_l = 2$ (Fig. 3.4 et 3.5).

En revanche, la réponse macroscopique limite obtenue expérimentalement est bien distincte entre les deux ratios r_l (visible avec la comparaison expérience - simulations à la Figure 3.14). Cela semble cohérent puisque les résultats sont présentés en terme de pression moyenne, et que la surface de contact varie entre les deux ratios, telle que $S_{contact} = S_{total}/(1 + r_l)$. Ainsi, les mêmes données tracées en fonction de la pression de contact à la Figure 3.20 permettent d'évaluer l'influence de la surface de contact et du ratio r_l.

Les différents tracés obtenus sont alors plus proches notamment aux très faibles pressions. Néanmoins, la raideur apparente sous compression hétérogène croît plus rapidement qu'en compression uniforme, avant de présenter l'inflexion qui n'est pas visible sous compression uniforme. De plus, cet effet est plus marqué pour $r_l = 2$ que $r_l = 1$, c'est à dire lorsque la surface de contact est plus faible et la pression sous les dents est plus importante. Aux pressions plus élevées, les courbes semblent ensuite se rejoindre. Cela pourrait signifier que la raideur induite par la portion de matière sous le canal est plus élevée pour $r_l = 2$ (sur les tracés en fonction de la pression de contact), tandis que les ruptures interviennent dans des proportions similaires dans les deux cas.



(a) Pression de contact vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE 3.20 – Comparaison des réponses macroscopiques pour les motifs larges obtenues avec $r_l = 1$ et $r_l = 2$, représentés en fonction de la pression de contact sous les dents.

Cette taille limite n'est pas clairement visible sur la réponse macroscopique obtenue numériquement (Fig. 3.12 et 3.13). Une forme de taille limite semble tout de même émerger lorsque l'on s'attarde sur le profil de pression transmise sur la surface basse de l'échantillon (Fig. 3.15b, 3.16b). En effet, on observe pour les motifs les plus larges une pression sous les dents qui tend vers la pression obtenue sous compression uniforme. Cela semble plutôt relié à la largeur des dents, puisque cette limite est atteinte lorsque $l_{dent} \geq 400\,\mu m$ (pour $r_l = 1$ uniquement), tandis

qu'elle est seulement approchée lorsque $l_{dent} = 300\,\mu m$. Ce résultat est probablement induit par le coefficient de Poisson nul et le faible coefficient de cisaillement. Ainsi, le matériau ne se déforme que très peu sous les canaux et se comporte sous les dents comme plusieurs échantillons distincts placés en compression uniforme, avec une influence limitée de la région sous les canaux. Cette influence n'est toutefois pas nulle, comme en atteste l'augmentation de la raideur sur la Figure 3.20b.

A l'inverse des canaux larges, la réponse mécanique obtenue sous les canaux fins ($l_{canal} = 200\,\mu m$) ne présente pas d'inflexion mais une réponse plus proche de ce qui est observée sous compression uniforme. Cela pourrait être expliqué par un état de déformation et de contrainte plus homogène dans le matériau, qui est induit par les dents plus rapprochées et se rapproche donc du cas uniforme. En particulier, on observe une variation de pression entre les régions des canaux et des dents beaucoup plus faible sur les profils des Figures 3.12 et 3.13.

Ainsi, la présence des dents rapprochées aurait un effet protecteur sur la GDL, en limitant les hétérogénéités et donc l'endommagement de la microstructure. A l'inverse, lorsque les canaux sont plus larges, on observe sous les arêtes un nouveau mode de déformation qui couple de la compression et du cisaillement, avec des grandes rotations de fibres. On peut donc supposer que ce chargement hétérogène induit d'une part des ruptures de fibres en surface (cf. section 3.3.1), et d'autre part une plus grande contrainte locale aux liens entre les fibres dans tout le volume, favorisant ainsi le décollement du PTFE (cf. section 3.3.2).

Ces effets d'échelles sont cohérents avec la comparaison de la taille caractéristique de la microstructure et de la taille des motifs. En effet, la réponse mécanique de la GDL est essentiellement dictée par la flexion d'éléments unitaires de poutres entre des points de contact [48, 65, 128]. Or, l'ordre de grandeur de la distance entre points de contact est de $130\,\mu m$, d'après les mesures de Norouzifard et Bahrami sur des références de GDL du même fabricant (SGL 24AA et 25AA). Cela explique qualitativement pourquoi la sollicitation du matériau par les motifs les plus fins ($100\,\mu m/200\,\mu m$ et $200\,\mu m/200\,\mu m$) se rapproche du cas en compression uniforme. Un exemple est illustré à la Figure 3.21, en superposant deux tailles de motifs sur un volume reconstruit à partir de tomographie aux rayons X. De plus, l'épaisseur de la GDL 22BB est de $215\,\mu m$, ce qui rend encore plus discutable l'hypothèse d'un matériau continu et homogène face à l'échelle des motifs.

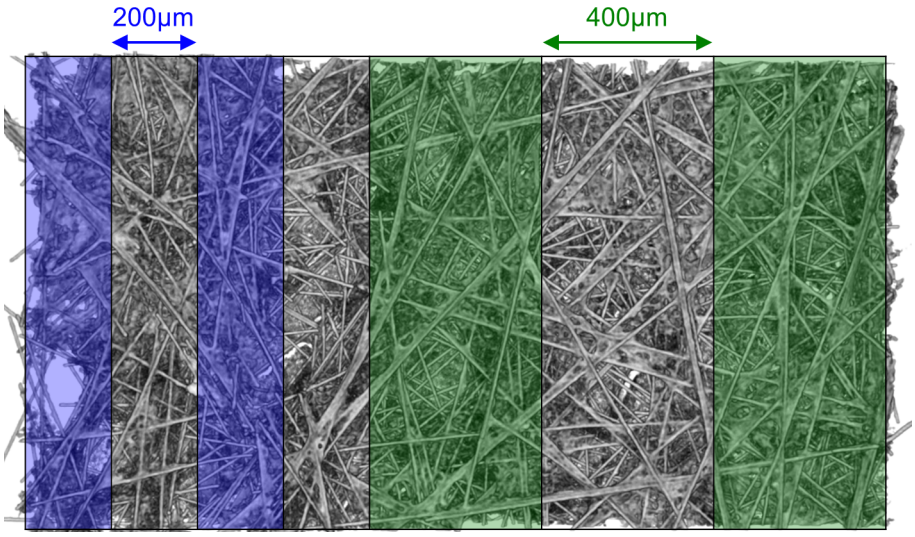


FIGURE 3.21 – Comparaison qualitative de la taille des motifs dents/canaux avec la microstructure du support fibreux de la 22BB (reconstruit à partir d'images de tomographie).

3.3.4 Conclusion sur l'interprétation de la réponse mesurée de la GDL sous compression hétérogène

- Des hypothèses fondées sur des phénomènes d'endommagement à l'échelle de la microstructure fibreuse sont mises en avant pour expliquer les inflexions observées expérimentalement sur la réponse macroscopique de la GDL sous compression hétérogène :
  - Les ruptures de fibres ne semblent pas expliquer à elles seules les observations expérimentales.
  - Les ruptures de liens entre les fibres et notamment du PTFE semblent être une hypothèse plus solide, notamment par le décollement du PTFE.
  - Les différentes hypothèses sont commentées sur la base de la visualisation de la microstructure, ainsi que la comparaison de la réponse obtenue pour plusieurs niveaux de traitement de la microstructure.
- Les effets d'échelles observés semblent cohérents lorsque l'on compare la largeur des canaux avec les tailles caractéristiques de la GDL : épaisseur et distance entre point de contacts.

3.4 Conclusions

Ce troisième chapitre porte sur l'influence de la compression hétérogène de la GDL par des motifs dents/canaux représentatifs des plaques bipolaires pour l'application PEMFC. La démarche et les résultats expérimentaux sont d'abord présentés, avant d'évaluer la capacité des modèles de la littérature à reproduire les observations expérimentales. Des mécanismes microstructuraux sont proposés pour expliquer les différents phénomènes observés.

L'étude expérimentale a mis en évidence une réponse complexe du matériau sous chargement hétérogène, qui n'avait pas été observée lors des essais en compression uniforme. On observe en effet l'apparition d'inflexions sur les courbes de pression moyenne par rapport à l'épaisseur mesurée. Ces inflexions correspondent alors à une diminution de la raideur apparente de la GDL lors du chargement face aux motifs dents/canaux. De plus, la prise en compte de plusieurs largeurs des motifs permet d'observer des effets d'échelle. En effet, la réponse mesurée semble indépendante de la taille des motifs au-delà d'une certaine taille critique, pour un ratio de largeur de canaux et de dents constants. A l'inverse, pour les motifs les plus fins, les inflexions mentionnées ne sont pas observées, et la réponse mesurée est plus proche du cas en compression uniforme.

Le chargement de la GDL est ensuite simulé avec les modèles de matériaux homogènes et continus décrits au Chapitre 2. Les paramètres du modèle sont identifiés à partir d'essais en compression uniforme, tandis que l'on applique un modèle élastique linéaire orthotrope pour les autres directions du chargement, avec des coefficients constants au cours du chargement. D'importantes limitations à ces modèles semblent alors émerger. En effet, l'ensemble des observations expérimentales ne sont pas reproduites numériquement, avec un effet d'échelle réduit et aucune inflexion observée.

Ces effets expérimentaux originaux pourraient être reliés à des phénomènes d'endommagement à l'échelle de la microstructure. On évoque et on discute notamment de deux mécanismes : les ruptures de fibres et le décollement des liens entre les fibres.

Des ruptures de fibres sont effectivement observées le long de lignes correspondant certainement à la limite dents/canaux. Cependant, elles ne semblent pas pouvoir expliquer seules le comportement mécanique macroscopique de la GDL. Le décollement des liens entre les fibres semble être une hypothèse plus vraisemblable, notamment suivant l'étude comparative des réponses macroscopiques des références non commerciales avec et sans traitement PTFE.

L'incapacité des modèles numériques à reproduire ces observations expérimentales ne permet de valider aucune interprétation. En revanche, cela reste cohérent car aucun des mécanismes microstructuraux évoqués ci-dessus n'est prévu et donc prédictible par la loi de comportement implémentée.

L'originalité de notre étude réside dans le lien qui est fait entre les essais en compression hétérogène et la réponse macroscopique du matériau, en la comparant au cas de la compression

uniforme. Ce type de travail n'a en effet pas été rapporté à l'état de l'art. Ainsi, l'évaluation des modèles usuellement appliqués soulève également de nouvelles limitations pour représenter la GDL dans les assemblages PEMFC.

Toutefois, les différentes interprétations proposées n'ont pas pu être évaluées quantitativement. En effet, les arguments avancés se fondent sur l'étude de la réponse macroscopique, qui ne peut donner aucune information précise sur les évolutions à l'échelle de la microstructure, les visualisations qualitatives des endommagements de la microstructure, ainsi que des simulations qui ne reproduisent pas les observations expérimentales.

Pour compléter la discussion des observations expérimentales, une piste exploitée au Chapitre 4 est donc l'étude numérique de la GDL à l'échelle de la microstructure. Celle-ci doit permettre de mieux comprendre le comportement des jonctions et de mieux discuter les phénomènes supposés.

Chapitre 4

Etude à l'échelle de la microstructure fibreuse

Le chapitre précédent s'est concentré sur l'influence du chargement hétérogène en compression de la GDL par des motifs dent/canaux représentatifs des plaques bipolaires. L'étude expérimentale a mis en lumière des effets d'échelle entre les différentes dimensions de motifs. Une réponse originale avec une diminution de la raideur macroscopique a notamment pu être observée selon la taille des motifs. Il a été proposé que la rupture des jonctions entre les fibres, et notamment du PTFE, puisse être à l'origine de ce comportement particulier. Cette hypothèse est fondée sur l'analyse des courbes macroscopiques obtenues avec et sans traitement hydrophobe, ainsi que l'observation de la microstructure du matériau sous MEB après chargement.

Ce quatrième chapitre complète l'étude macroscopique de la GDL en proposant une modélisation mécanique du matériau à l'échelle de la microstructure. Les résultats de simulations du modèle construit sur la base des différentes interprétations proposées doit permettre de valider ou d'infirmer les hypothèses. La méthode numérique mise en place constitue également un premier pas vers des simulations multiphysiques à l'échelle de la microstructure tenant compte de la déformation mécanique du matériau.

Le modèle éléments finis est construit à partir de la génération d'un enchevêtrement de fibres de carbone, décrit à la section 4.1. Les autres constituants de la GDL (liant carbonisé, additifs conducteurs, PTFE) ne sont donc pas intégrées dans la géométrie du modèle, mais leurs effet sur le comportement mécanique sont représentés par l'intermédiaire des propriétés des jonctions.

La stratégie proposée consiste à modéliser dans un premier temps le comportement mécanique de la GDL 22AA, constituée de fibres avec liant carbonisé et additif conducteur. On enrichit dans un second temps le comportement des jonctions pour proposer un modèle prenant en compte l'effet du traitement hydrophobe appliqué à la 22BB. L'intérêt de cette démarche en deux étapes est de décorréler l'influence des différents éléments de la microstructure pour la calibration du modèle.

Des études de sensibilité sont réalisées pour comprendre l'influence des propriétés de la microstructure et des jonctions. Le dialogue essais - calculs permet d'établir un jeu de paramètres cohérent par rapport au comportement en compression uniforme du matériau (section 4.2).

Enfin, la microstructure avec les propriétés identifiées est confrontée au chargement hétérogène par des motifs dents/canaux (section 4.3). Les résultats permettent de discuter des différentes hypothèses de modélisation en lien avec la réponse expérimentale observée au précédent chapitre.

Cette étude a été menée en collaboration avec Christophe Bouvet (ISAE-Supaero, Institut Clément Ader, Toulouse), contacté après la consultation de la thèse de Fadhel Chatti sur la simulation de la compression et du cisaillement d'une structure fibreuse d'âmes de composites pour le secteur de l'aéronautique [188]. Cette microstructure partage de nombreux points communs avec la GDL, et le modèle développé dans la présente étude prend donc leurs travaux comme point de départ.

4.1 Génération de la microstructure

Une première étape avant l'étude mécanique de la compression de la GDL à l'échelle de sa microstructure est la génération d'une microstructure numérique représentative.

Dans un premier temps, les différentes méthodes à l'état de l'art pour obtenir des microstructures fibreuses sont présentées, en faisant le lien avec les types de modélisation pour lesquelles elles sont utilisées (section 4.1.1). Cette discussion aboutit au choix d'un algorithme de génération de microstructure, qui doit être initialisé avec des propriétés de la microstructure fibreuse (section 4.1.2). La représentativité des volumes générés est enfin discutée, suivant des critères relatifs à la morphologie de la microstructure.

4.1.1 Algorithme de génération de microstructure

Comme cela a été mentionné en faisant l'état de l'art (cf. section 1.3.4), deux méthodes peuvent être envisagées pour définir une microstructure numérique de GDL. D'une part, on peut considérer des méthodes d'imagerie, notamment la tomographie aux rayons X, puis de traitement de l'image pour reconstruire un échantillon de GDL. D'autre part, on peut générer une microstructure artificielle par des algorithmes stochastiques, de manière à être statistiquement représentative de la géométrie réelle du matériau.

Les deux méthodes ont déjà été mises en place pour étudier les GDLs.

La première donne une image d'un échantillon réel de la microstructure fibreuse. Néanmoins, le champ de vue est limité (de l'ordre du millimètre), et la représentativité de l'échantillon observé peut être discutée, notamment en connaissant la dispersion importante du matériau (cf. sections 2.1.2 et 3.1.2). De plus, la microstructure de la GDL SGL 22BB considérée dans cette thèse contient de nombreuses phases supplémentaires aux fibres de carbone, avec notamment des résidus du liant carbonisé et les additifs conducteurs ajoutés lors de la mise en forme. Par rapport

à la simulation de la compression d'une microstructure plus "propre" composée uniquement de fibres (e.g. [189]), les impuretés dans la microstructure fibreuse complexifient le traitement de l'image, la segmentation puis la conversion en un maillage pour la simulation éléments finis.

A l'inverse, la taille du volume généré n'est potentiellement pas limitée lorsque l'on construit une structure artificielle par un algorithme stochastique. Toutefois, celle-ci nécessite de réaliser de nombreuses hypothèses pour estimer les données d'entrée du modèle et essayer d'aboutir à une géométrie que l'on pourrait appeler jumeau numérique (cf. section 4.1.2).

Par ailleurs, la seconde méthode peut permettre de réaliser des microstructures numériques dont les caractéristiques sont adaptées au type de simulations que l'on souhaite réaliser. Dans le cas des GDLs, les fibres sont majoritairement orientées dans le plan. Cette forte anisotropie est régulièrement exploitée pour considérer un empilement de couches, avec un algorithme de génération de fibres défini dans le plan [69, 70, 74, 121, 164-166]. Cependant, cela suppose l'intersection des fibres contenues dans le même plan et induit donc une liaison d'encastrement entre ces fibres, sans glissement ni décollement [164, 171].

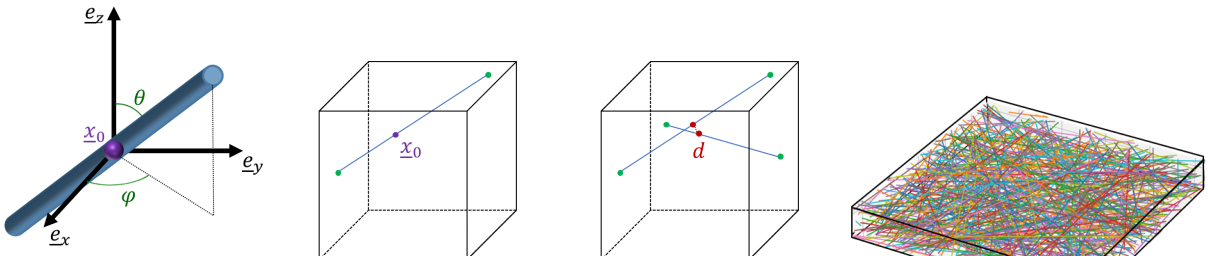
Dans les articles mentionnés, les modèles éléments finis mis en place considèrent le volume complet des fibres et un maillage tridimensionnel. Or, le mécanisme dominant le comportement de la GDL est plutôt la flexion des fibres et la variation du nombre de points de contact [127, 128], sans déformation transverse des fibres [33, 126].

Ainsi, cette hypothèse peut être exploitée en modélisant plutôt les fibres de carbone par des éléments poutre unidimensionnels. L'utilisation des éléments 1D permet de faire chuter drastiquement le nombre de degrés de liberté du modèle et donc le coût en termes de temps de calcul. A notre connaissance, de tels modèles n'existent pas dans le domaine des PEMFCs. En revanche, ce type d'étude utilisant des éléments unidimensionnels a déjà été mené dans les travaux de thèse de Fadhel Chatti qui concernent le comportement de matériaux de fibres de carbone enchevêtrées pour des matériaux d'âme de composite dans le domaine de l'aéronautique [188]. Un solveur explicite a été retenu en raison de son efficacité pour la gestion des multiples contacts dans un problème en grandes transformations [174].

Alternativement, un autre moyen de considérer la compression de la structure fibreuse sans déformation de la section des fibres est l'utilisation de la méthode des éléments discrets [190, 191]. Les fibres sont alors composées d'éléments solides indéformables, liés par des ressorts linéaires entre les segments pour reproduire le comportement mécanique de la fibre. Les algorithmes de méthodes éléments discrets sont alors pensés pour une bonne gestion des contacts, et sont donc adaptés à l'étude du comportement de la microstructure.

Pour étudier le comportement en compression de la GDL, on choisit comme point de départ le modèle développé par Chatti et al., c'est-à-dire une simulation éléments finis avec un solveur explicite en modélisant les fibres par des éléments poutres. On génère ainsi un jumeau numérique représentatif de la microstructure fibreuse, selon l'algorithme illustré par la Figure 4.1, mis en place dans ces travaux [174].

1. Définition d'un volume V contenant la microstructure fibreuse à générer (boite noire sur la Figure 4.1).
2. Génération des fibres :
   a. Tirage aléatoire d'un point de l'espace $\underline{x}_0$ qui correspondra au point de départ de la fibre. On considère dans notre cas une loi uniforme sur le volume V.
   b. Tirage aléatoire de l'orientation de la fibre (θ, φ) en coordonnées sphériques (Fig. 4.1a,b). On utilise pour ce faire une fonction de densité de probabilité de Schladitz (cf. Chapitre 1, Eq. 1.11).
   c. Détermination des extrémités de la fibre comme l'intersection de la droite définie avec les faces du volume V.
   d. Calcul de la distance d aux autres fibres, et détection des fibres suffisamment proches pour qu'elles soient en contact ($d \leq d_f$), ou susceptibles d'entrer en contact sous le chargement appliqué (Fig. 4.1c). Un nœud est ajouté à chacune des fibres au niveau des contacts, définissant ainsi le maillage de la structure.
3. Les étapes 2a à 2d sont répétées jusqu'à atteindre la fraction volumique de fibres souhaitée pour le volume à générer (Fig. 4.1d).



(a) Définition des coordonnées sphériques.
(b) Tirage aléatoire d'une fibre.
(c) Ajout de fibres et détection de contacts.
(d) Microstructure générée

FIGURE 4.1 – Principe de génération de la microstructure fibreuse, adapté de [174].

Cet algorithme a été implémenté dans un script Python, qui a servi pour l'étude de la représentativité du volume généré (section 4.1.3).

Par la suite, nous avons pu bénéficier directement du code de génération de microstructure décrit dans les articles de Chatti et al. [174, 192] qui nous a été partagé par Christophe BOUVET. Ce code a été implémenté en FORTRAN, et la sortie de compilation est un fichier texte comprenant tous les éléments pour être intégré à un fichier input dans les simulations Abaqus.

Dans l'application PEMFC, des algorithmes similaires pour la génération d'une microstructure fibreuse représentative de la GDL sont décrits par plusieurs auteurs [66, 120, 160-163].

4.1.2 Détermination des données d'entrée

Une fois l'algorithme de génération de la microstructure défini, il faut estimer les données d'entrées nécessaires pour générer une microstructure statistiquement représentative du matériau réel.

Dans le cadre de l'étude des GDLs, de nombreux travaux de la littérature incluent la reconstruction de la GDL, essentiellement pour l'étude des propriétés de transport (cf. section 1.3.4). La synthèse de ces articles permet ainsi de donner une première idée des données d'entrée à appliquer au présent modèle. Les différentes données trouvées sont résumées à l'annexe E.

En plus de cette revue bibliographique et des données fabricant sur les GDLs SGL étudiées, des méthodes de visualisation ont été mises en place. Comme pour le Chapitre 3, un MEB Leo 1530 Zeiss a été utilisé pour observer la surface ainsi que la tranche des échantillons de GDL, avec une distance de travail comprise entre 5 et 8 mm et une tension de 10 kV. De plus, la microstructure de plusieurs échantillons de GDL a été imagée par tomographie aux rayons X, grâce à un tomographe de laboratoire Phoenix Nanotom® 180 (General Electrics). Un total de 1300 images a été acquis sur la révolution complète de l'échantillon, pour une taille de voxel de 1.31 µm. La source de rayons X est calibrée avec une tension de 70 kV et une intensité de 80 µA, de manière à optimiser le contraste entre l'air et la matière carbonée.

On estime dans cette section les propriétés de la SGL 22AA, composée de fibres, de liant carbonisé et d'additifs conducteurs, sans traitement PTFE ni couche microporeuse.

Propriétés des fibres

Le diamètre d_f des fibres de carbone utilisées dans les GDL SGL n'est pas directement donné par la documentation matériau [57]. Cependant, on peut trouver les propriétés des fibres produites séparément, qui indiquent $d_f = 7\,\mu m$ [175]. Cette valeur est d'ailleurs cohérente avec l'état de l'art des reconstructions de GDL (annexe E) et avec le diamètre des fibres de carbone couramment utilisées dans les structures composites [188]. La documentation indique également une densité de fibres de $\rho_f = 1.8\,g{\cdot}cm^{-3}$, qui n'est pas directement utile pour générer la géométrie mais servira pour l'estimation de la fraction volumique de fibres.

Propriétés de la microstructure

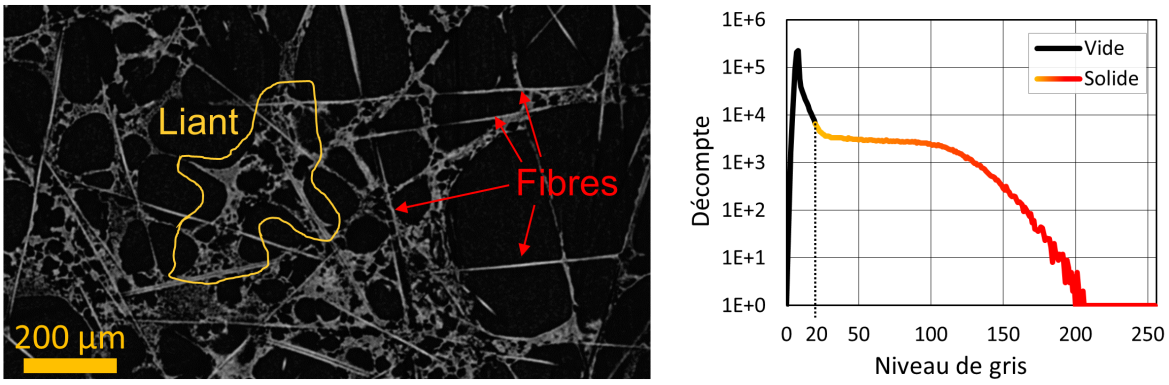
A l'échelle macroscopique, la GDL se présente comme un papier, avec une épaisseur très faible devant les deux autres dimensions. Ainsi, le volume généré a une épaisseur fixée, tandis que les deux autres dimensions peuvent être modifiées pour faire varier le volume de la microstructure générée (cf. section 4.1.3). A partir de la documentation fournie par SGL pour la 22AA, on impose $e_0 = 180\,\mu m$ (Table 3.1).

La fiche produit du matériau ne donne pas directement la fraction volumique de fibres. En utilisant l'expression de densité relative de fibres introduite aux précédents chapitres (section 2.3), on estime la fraction volumique de la phase solide à $x_s = 10.1\%$ pour la 22AA. Cette valeur est nettement plus faible que pour la 22BB (18% d'après les données fabricant) en raison

de l'absence du MPL. Cependant, cette estimation comprend à la fois la fraction de fibres x_f ainsi que la fraction de liant carbonisé et les précurseurs carbone ajoutés par le fabricant (Fig. 4.2a), que l'on notera x_b. SGL Carbon ne donne aucune précision sur la proportion d'additifs dans leurs matériaux, tandis que la littérature mentionne des proportions allant de 10 wt% à 50 wt% (pourcentage de masse) chez d'autres fabricants (annexe E). Il existe donc une forte incertitude sur la valeur numérique de cette donnée qui est cependant critique car on souhaite ne modéliser que la géométrie de la structure fibreuse, tandis que l'influence mécanique des autres constituants est prise en compte dans les propriétés de contact.

Lors du traitement des reconstructions obtenues par tomographie, la segmentation consiste à définir des valeurs seuils dans l'histogramme des niveaux de gris afin d'attribuer à chaque voxel un label lié à une des phases de la GDL. Cette étape de traitement peut être accompagnée de filtres de débruitage ou de retraitement, de manière à améliorer le résultat final. Pour le traitement de la GDL, la segmentation peut être exploitée pour séparer la phase solide de la phase poreuse, avec un seuil fixé à 20 (pour une image codée sur 256 niveaux de gris, cf. Fig. 4.2b). Cependant, il n'est pas possible de distinguer les fibres du liant à partir de ces images, car les niveaux de gris correspondants se superposent. En effet, en testant plusieurs seuils entre 80 et 100, on obtient une proportion de liant dans la phase solide x_b/x_s allant de 26% à 55%, sans qu'il soit possible d'arbitrer entre ces valeurs.

A partir de cette discussion, on considère $x_b = 30\%$ comme une première estimation de la proportion de liant, ce qui donne une fraction volumique de fibres $x_f = 6.9\%$. En raison des incertitudes sur cette valeur, on réalise à la section 4.2.2 une étude de la sensibilité de la rigidité macroscopique de la microstructure simulée à la fraction volumique de fibres initiale.



(a) Tranche issue du volume tomographié. (b) Décompte des niveaux de gris mesurés.

FIGURE 4.2 – Illustration du chevauchement des niveaux de gris des fibres et du liant sur une tranche du volume de GDL tomographié.

Pour définir l'orientation des fibres, on utilise ensuite la loi de distribution de Schladitz (Eq. 1.11). Celle-ci est définie par le paramètre β, qui indique l'orientation préférentielle θ des fibres par rapport à la verticale (cf. section 1.3.4). Plusieurs exemples sont représentés à la Figure 4.3.

Pour les quelques études définissant une microstructure de GDL tridimensionnelle, le coefficient β fixé est très variable, de 10 à 10^5 (annexe E). Dans les études qui reconstruisent la GDL

comme un empilement de couches, les fibres sont parfaitement à l'horizontale, ce qui correspond à $\beta = +\infty$.

Cette loi est ensuite approximée avec une distribution Gaussienne pour pouvoir exploiter directement le programme FORTRAN de génération de microstructure implémenté dans le cadre des travaux de Chatti et al. [174]. Cette loi est paramétrée en imposant une moyenne $\mu_\theta = 90°$, tandis que l'écart type σ_θ est ajusté en fonction de la valeur de β choisie. On choisit comme point de départ $\beta = 10$ pour notre étude, ce qui induit $\sigma_\theta = 4.8°$ pour la loi normale (Fig. 4.3).

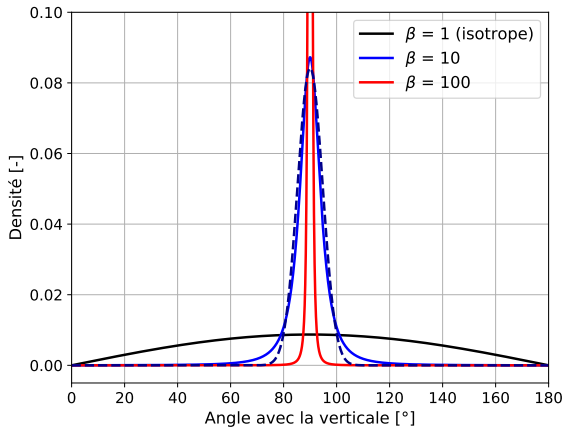


FIGURE 4.3 – Effet du coefficient β de la distribution de Schladitz sur l'orientation des fibres générées. La courbe en pointillés représente l'approximation par une loi gaussienne de la répartition de Schladitz avec $\beta = 10$.

Propriétés des jonctions

Pour approfondir la morphologie des contacts, des visualisations MEB ont été réalisées sur des échantillons de GDL 22AA (fibres, liant carbonisé et additif conducteur), ainsi que sur la 29BA (ajout traitement PTFE), et sont représentées à la Figure 4.4a.

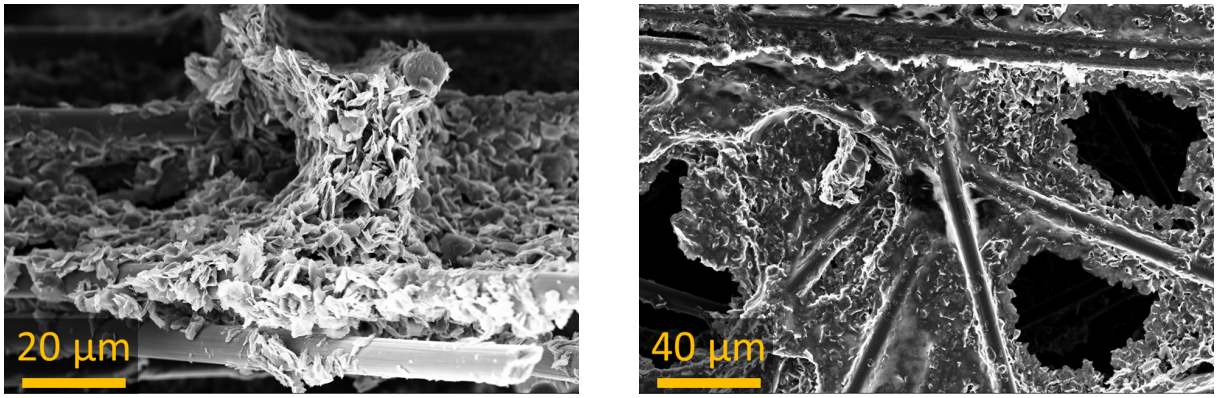
Il ressort de l'image de la 22AA que même en l'absence de PTFE, les liens entre les fibres sont loin d'être épurés (Fig. 4.4a). Au contraire, on observe des matériaux additionnels, qui correspondent aux résidus de liant carbonisé et aux additifs conducteurs ajoutés lors de la mise en forme (Fig. 1.24). Ces espèces se présentent sous la forme de pastilles de carbone qui viennent s'agglomérer aux jonctions entre les fibres, en présentant une porosité, et qui sont difficiles à caractériser précisément. On voit sur la Figure 4.4a un ensemble de ces particules qui relie des fibres séparées par une distance supérieure à plusieurs diamètres de fibres.

L'ajout du PTFE dans la GDL peut se distinguer visuellement par la surface plus lisse qui vient recouvrir les pastilles de carbone (Fig. 4.4b). Cette observation est cohérente avec une localisation du PTFE essentiellement au niveau des croisements entre les fibres, comme mentionné dans la littérature [54, 110, 113].

Dans l'algorithme de Chatti et al., des réticulations peuvent être ajoutées entre toutes ou une partie des paires de fibres en contact. A la vue de la microstructure décrite par la Figure 4.4a, il semble cohérent pour le cas de la GDL de lier deux fibres non seulement quand elles sont en contact directement, mais également à une distance $d \geq d_f$. Dans la suite, on définit

un paramètre d_{CL}, qui sera intégré aux algorithmes de génération de manière à ce que toute paire de fibres séparées par une distance $d \leq d_{CL}$ est considérée liée. Ce paramètre sera exprimé comme un multiple du diamètre de fibre d_f.

La modélisation de ces liens sera décrite avec l'implémentation du modèle à la section 4.2.1.



(a) 22AA : liant carbonisé et additif conducteur. (b) 29BA : ajout du traitement hydrophobe.

FIGURE 4.4 – Observation au MEB des jonctions entre les fibres dans les GDLs SGL 22AA et 29BA.

Données d'entrées initiales du modèle

Le tableau 4.1 résume l'ensemble des données d'entrée appliquées aux premiers modèles. Dans la section 4.2.2, l'influence des propriétés morphologiques incertaines (fraction volumique de fibres, orientation et distance entre voisins liés) sera discutée et leur valeur calibrée.

TABLE 4.1 – Données d'entrée initiales du modèle, avant étude de sensibilité sur les différents paramètres.

Propriété		**Valeur**	**Source**
Fibres	Diamètre	7 µm	Donnée fabricant [175]
Microstructure	Epaisseur	180 µm	Donnée fabricant (5 psi) (Table 3.1)
	Orientation	$\sigma_\theta = 4.8°$	Approximation par une loi gaussienne d'une distribution de Schladitz avec $\beta = 10$
	Fraction volumique de fibres	6.9%	Donnée fabricant et estimation visuelle de proportion de liant à 30%
Jonctions	Distance fibres liées	$1 - 5\, d_f$	Visualisation tomographie (Fig. 4.4)

4.1.3 Représentativité du volume

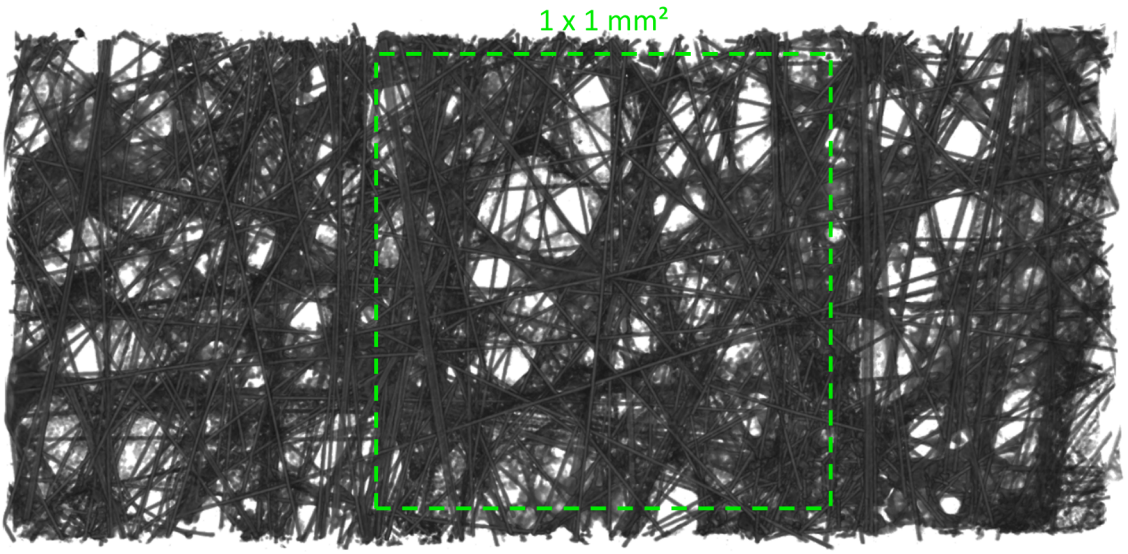
Avec le choix d'une microstructure numérique générée par des algorithmes stochastiques, il vient la nécessité de vérifier la représentativité des géométries obtenues. Deux aspects sont donc discutés dans cette section. D'une part, la représentativité de la structure est vérifiée visuellement en comparant la géométrie générée au volume reconstruit par tomographie. D'autre part, la taille nécessaire du Volume Elémentaire Représentatif (VER) morphologique est estimée.

Comparaison visuelle

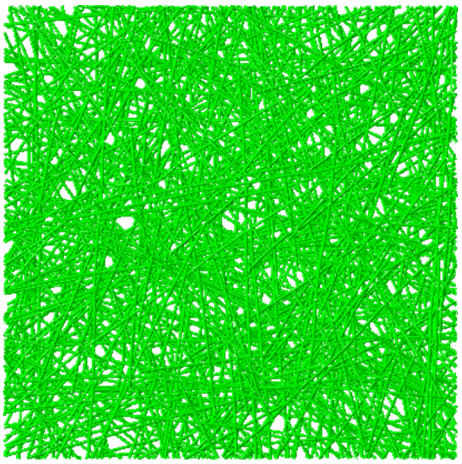
On commence donc par comparer qualitativement la microstructure obtenue par tomographie aux rayons X (Fig. 4.5a) à une géométrie générée numériquement avec les paramètres détaillés au Tableau 4.1 (Fig. 4.5b).

Tout d'abord, on observe que le volume généré numériquement apparaît plus homogène que l'échantillon réel. Cela s'explique par le tirage aléatoire avec une loi uniforme des points de départ des fibres (étape 2a de l'algorithme), tandis que la microstructure réelle présente plus d'hétérogénéités. En plus de ces différences d'homogénéité, l'échantillon généré numériquement avec une fraction volumique de 6.8% semble bien plus dense que l'échantillon expérimental.

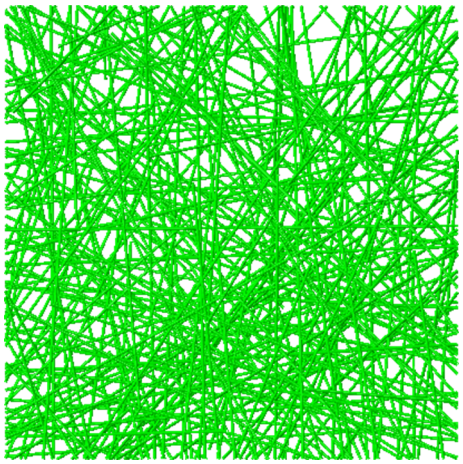
En comparaison, une microstructure générée pour $x_f = 4\%$ (Fig. 4.5c) semble plus proche de ce qui est observé expérimentalement. Nous verrons à la section 4.2.2 que ce résultat est cohérent avec la calibration de la fraction volumique de fibres par rapport à la raideur macroscopique de l'échantillon.



(a) Microstructure expérimentale - SGL 22AA.



(b) Microstructure numérique - $x_f = 6.8\%$.



(c) Microstructure numérique - $x_f = 4.0\%$.

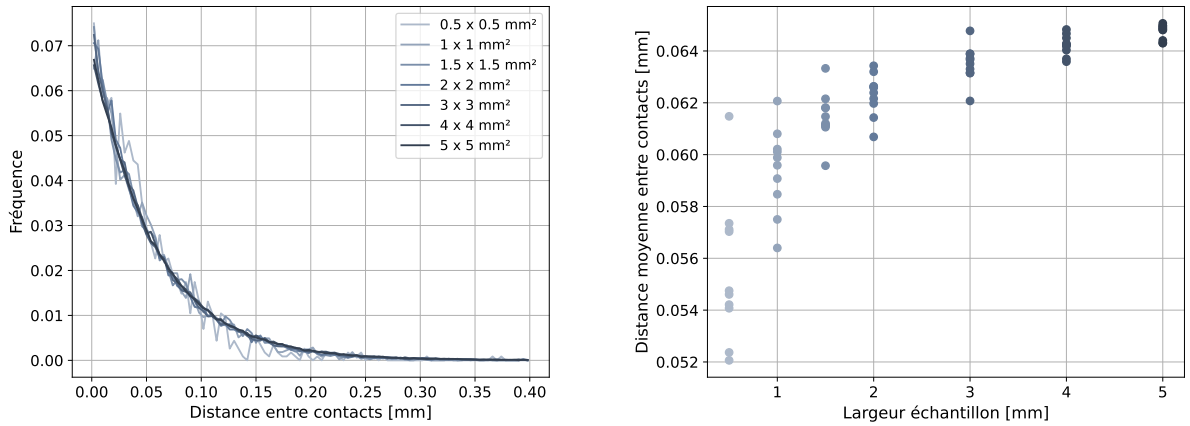
FIGURE 4.5 – Comparaison visuelle de la microstructure reconstruite à partir d'images de tomographie (a) et deux microstructures générées numériquement pour deux fractions volumiques différentes (b et c), en vue de surface. Le cadre vert sur la structure expérimentale représente la taille de l'échantillon généré numériquement.

Taille du VER morphologique

Dans ce paragraphe, on cherche à estimer la taille minimale du VER afin d'obtenir une microstructure représentative. De la même manière que Chatti et al. dans leur étude, on se fonde sur deux critères géométriques [174] : les distributions sur les distances entre les points de contact, ainsi que la dispersion d'orientation des fibres. Contrairement à la microstructure tridimensionnelle qu'ils considèrent, la GDL se présente sous la forme d'un papier avec une dimension fixe, et seuls deux côtés du VER seront modifiés. On considère alors des volumes allant de $0.5 \times 0.5\,\mathrm{mm}^2$ à $5 \times 5\,\mathrm{mm}^2$ et une épaisseur constante de 0.18 mm, avec pour chaque cas 10 tirages aléatoires avec une fraction volumique de fibres cible de $x_f = 6.9\%$.

Le premier critère porte sur les distances entre points de contact. En effet, la réponse mécanique du matériau étant essentiellement pilotée par la flexion des fibres entre les points de contact [65, 127, 128], cette distance joue un rôle primordial sur la réponse du matériau.

On l'estime à partir de la longueur des éléments poutre du maillage éléments finis (chaque nœud correspondant à un contact), en excluant les éléments situés aux extrémités du volume. On obtient ainsi la distribution de distances entre contacts (Fig. 4.6a), ainsi que l'évolution de la distance moyenne entre contact pour chaque tirage en fonction de la taille du VER (Fig. 4.6b).



(a) Répartition de distance entre points de contact en fonction de la largeur du volume.

(b) Distance entre contacts obtenue pour 10 générations de microstructure de chaque largeur.

FIGURE 4.6 – Effet de la largeur de l'échantillon généré sur la distance entre points de contact.

Le second graphique (Fig. 4.6b) semble indiquer que l'on converge vers une distance moyenne entre contacts autour de 57 µm pour un domaine de largeur 4 mm. Cette distance moyenne est cohérente, du moins en ordre de grandeur, avec ce que Norouzifard et al. ont estimé pour la SGL 10BA, une autre référence du même fabricant [128]. En effet, ils estiment la longueur moyenne de leurs motifs élémentaires d'une poutre entre 3 points de contact successifs à 120 µm. Comme deux distances entre contacts sont incluses dans ce motif, cela correspond à une longueur de segment moyen de 60 µm.

Sur ce graphique global, on semble converger à partir d'une dimension de VER de $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$. De même, on observe qu'au-delà de cette valeur la répartition de distance entre contacts n'est que peu modifiée (Fig. 4.6a). Pour des échantillons plus petits, la répartition est à l'inverse

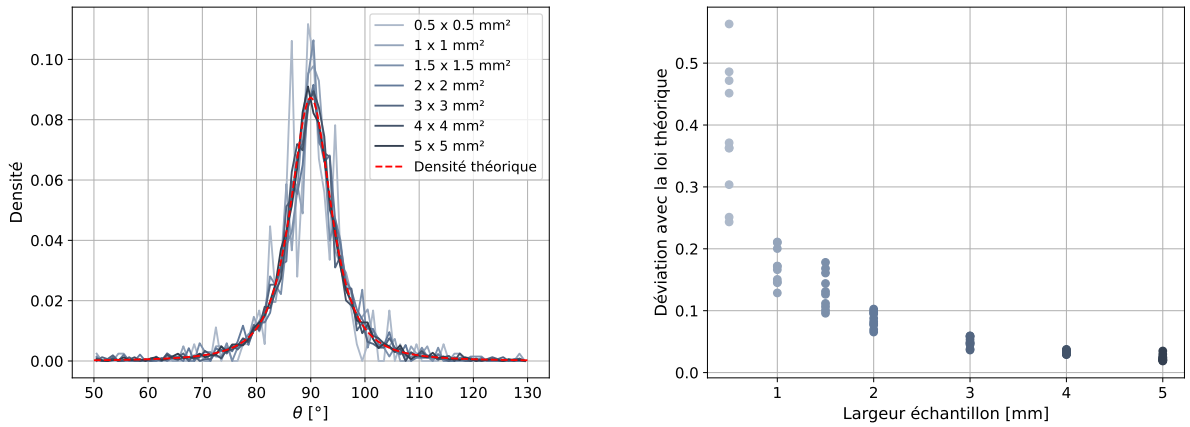
plus bruitée, ce qui est cohérent en raison du plus petit nombre de fibres et donc de contacts. Toutefois, la courbe obtenue oscille autour de la répartition pour les volumes plus grands, et la tendance reste cohérente.

Le second critère introduit par Chatti et al. est la déviation D_θ de l'orientation des fibres générées par rapport à la loi théorique fixée [174]. Pour l'estimer, on compte le nombre de fibres contenue dans chaque intervalle angulaire de 1 ° en θ (Fig. 4.7a). On compare ensuite l'écart entre l'histogramme obtenu et la loi théorique, donné par la formule

$$D_\theta = \sum_i \frac{(h(\theta_i) - f_\beta(\theta_i))^2}{f_\beta(\theta_i)} \tag{4.1}$$

avec $h(\theta_i)$ la fréquence calculée pour l'orientation $\left(\theta \pm \frac{\mathrm{d}\theta_i}{2}\right)$ et f_β la distribution d'orientation de Schladitz pour le coefficient β choisi (Eq. 1.11).

A nouveau, on converge vers une valeur minimale de déviation ($D_\theta \leq 5\%$) à partir de $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$ (Fig. 4.7b). L'histogramme obtenu est alors très proche de la densité théorique (Fig. 4.7a).



(a) Densité d'orientation des fibres générées en fonction de la taille de l'échantillon.

(b) Dispersion d'orientation D_θ obtenue pour 10 microstructures générées de chaque largeur.

FIGURE 4.7 – Effet de la largeur de l'échantillon généré sur l'orientation des fibres par rapport à la verticale.

En conclusion, on observe qu'au-delà d'une dimension de $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$, ces deux critères convergent. En d'autres termes, pour une dimension de volume plus grande, la distance entre contact ne dépend plus de la dimension du volume généré, tandis que l'orientation des fibres obtenues est bien représentative de la loi définie. Le VER pour les propriétés morphologiques est donc de l'ordre de $4 \times 4 \times 0.18\,\mathrm{mm}^3$ pour la GDL étudiée.

Il faut noter que cette étude a été réalisée pour une fraction volumique de fibres $x_f = 6.9\%$. Or, nous avons discuté plus haut d'une probable surestimation de cette fraction volumique initiale, qui pourrait se situer plutôt autour de $x_f = 4\%$. Dans ce cas, le nombre de fibre générées pour une même taille de volume est bien inférieur, et l'évolution de ces critères est logiquement

modifiée. Notamment, on observe que la distance entre points de contact converge plutôt vers 96 µm. Néanmoins, il a été vérifié que la taille du VER morphologique reste $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$.

Pour les simulations éléments finis, un volume aussi large que $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$ induirait cependant un temps de calcul très long. Cela n'est donc pas efficace pour la calibration du modèle qui nécessite de lancer un grand nombre de simulations pour avoir une idée de l'influence de chaque paramètre (cf. section 4.2.2).

On fixe donc pour l'ensemble de nos études un volume de dimensions $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$. Il faudra donc garder à l'esprit que celui-ci n'est pas parfaitement représentatif, avec notamment une dispersion à attendre entre deux tirages d'une même taille, qui se répercute sur la réponse mécanique simulée (cf. annexe F.2). Toutefois, la tendance qualitative de l'effet de chaque paramètre sera bien décrite, avec un coût en temps de calcul bien plus acceptable (volume 16 fois plus petit). On observera d'ailleurs sur nos jeux de paramètres finalement choisis un écart limité entre deux microstructures de $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$ et $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$ (annexe F.3).

Par rapport à ce qui est proposé dans la littérature sur les simulations à l'échelle de la microstructure de GDL, on observe que le VER proposé de $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$ fait partie des plus grands volumes simulés (cf. annexe E). En se concentrant sur les études considérant le comportement en compression du matériau, on remarque notamment $0.5 \times 0.5\,\mathrm{mm}^2$ pour Xiao et al. [171], $0.3 \times 0.3\,\mathrm{mm}^2$ pour Zhou et al. [176] et même $0.12 \times 0.12\,\mathrm{mm}^2$ pour Zhang et al.[164].

4.1.4 Conclusion sur l'algorithme de génération de microstructure

- Parmi les différentes méthodes discutées pour définir la géométrie du modèle, on opte pour un algorithme de génération d'une microstructure statistiquement représentative de la GDL.
- Les propriétés de la microstructure de la GDL sont estimées à partir de la bibliographie et de techniques de visualisation. Ces propriétés ont vocation à alimenter l'algorithme de génération de structure.
- Certains paramètres sont très incertains. La fraction volumique de fibre peut être par exemple remise en question avec la comparaison visuelle des microstructures générées et réelles. Cette première estimation devra donc être précisée après des études de sensibilités sur le modèle mécanique.
- A partir des critères morphologiques (distance entre contacts, orientation des fibres), on estime la dimension minimale du Volume Elementaire Représentatif morphologique à $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$.
- Pour réduire le coût en temps de calcul, on réalisera les simulations mécaniques sur un modèle de seulement $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$. Ce choix induit une dispersion entre plusieurs géométries générées. Des stratégies seront donc mises en place pour limiter l'influence des ces erreurs sur les interprétations.

4.2 Modèle de compression de la microstructure fibreuse

Maintenant que l'algorithme de génération de la microstructure fibreuse est défini, on met en place le modèle éléments finis de compression hors plan, en partant du modèle développé par Chatti et al. [192].

Cette partie commence par la construction du modèle éléments finis (section 4.2.1). En particulier, un modèle de jonction original est proposé pour décrire l'influence des différents éléments de la GDL étudiée.

Ensuite, on met en place un dialogue essais - calculs afin de calibrer les différents paramètres du modèle (section 4.2.2). Ces études sont réalisées à partir de simulations en compression uniforme, dont les résultats sont comparés à la réponse expérimentale décrite au Chapitre 2.

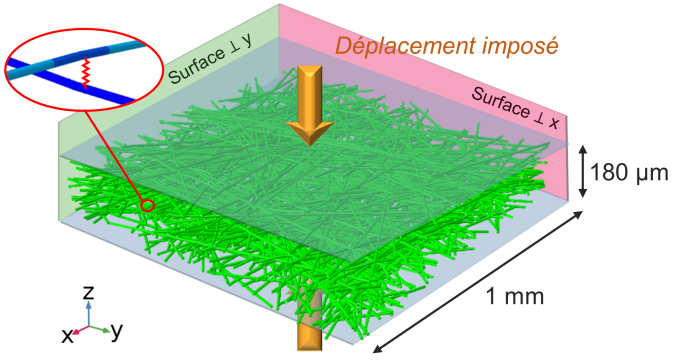
4.2.1 Présentation du modèle éléments finis

Pour étudier le comportement mécanique de la GDL à l'échelle de la microstructure, on met en place un modèle éléments finis avec ABAQUS/Explicit [177]. Ce choix est particulièrement efficace pour une simulation en grandes déformations avec de nombreux points de contact. De plus, nous avons pu bénéficier du modèle de Chatti et al. comme point de départ [174, 192].

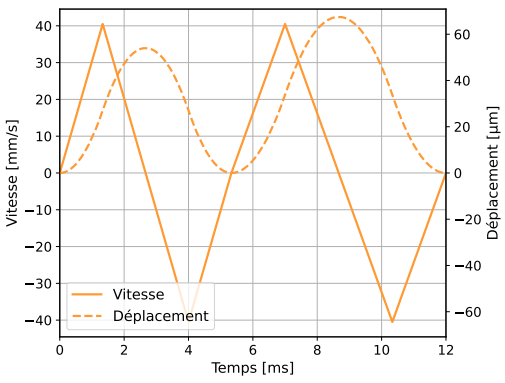
4.2.1.1 Géométrie et chargement

Le modèle mis en place consiste à placer la microstructure fibreuse précédemment décrite entre 6 plans rigides, de manière à imposer le chargement. Il est présenté à la Figure 4.8a. Un déplacement vertical est alors imposé aux faces supérieure et inférieure tandis que les faces latérales limitent le déplacement transverse des fibres.

Pour représenter un cas avec deux cycles de charge/décharge, on impose une amplitude de vitesse continue et linéaire par morceaux (Fig 4.8b). Par rapport à une vitesse constante par morceaux, notre choix a démontré une meilleure stabilité dans les simulations en permettant une amplitude de déplacement imposé continument dérivable, et donc un changement moins brusque



(a) Représentation schématique de la géométrie et des conditions limites.



(b) Amplitude du chargement.

FIGURE 4.8 – Modèle éléments finis de compression uniforme de la microstructure de GDL.

lors des changements de direction de chargement. Le signe de cette amplitude est adapté de manière à mettre en compression la microstructure, avec un déplacement positif de la surface basse et un déplacement négatif de la surface haute. Par rapport à un déplacement de la surface supérieure uniquement (comme sur le modèle continu, cf. section 3.2), cela permet de limiter l'amplitude des déplacements de fibres et ainsi limiter l'énergie cinétique.

Comme cela est mentionné dans les articles de Chatti et al., l'utilisation d'un solveur explicite nécessite une attention particulière sur la gestion du chargement et de l'incrément temporel. En effet, ce type d'algorithme est généralement dédié aux études dynamiques, et si c'est également un outil très puissant pour simuler un problème statique comportant de nombreux contacts, il faut s'assurer de garder une évolution quasistatique [174].

La discrétisation temporelle doit respecter une condition de stabilité, qui est liée à la plus haute fréquence propre du système (cf. documentation ABAQUS/Explicit [177]). Celle-ci est liée à la rigidité et à la densité des matériaux ainsi qu'à la taille minimale des éléments. Pour augmenter la taille minimale de l'incrément et donc diminuer le temps de calcul, il est possible d'augmenter artificiellement la densité des matériaux. Puisque l'on modélise un problème quasi-statique, cette grandeur ne doit pas modifier les résultats. Dans cette étude, la densité pour les simulations éléments finis a été imposée à $\rho_f = 1 \times 10^{18}\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$, pour permettre de fixer un incrément temporel de $\Delta t = 0.01\,\mu\mathrm{s}$.

Ensuite, la vitesse de chargement doit être calibrée pour trouver un compromis entre la précision des calculs, i.e. l'absence d'effets d'inertie, et le coût de calcul, i.e. un temps total simulé raisonnable. On sélectionne finalement une vitesse maximale de $40\,\mathrm{mm{\cdot}s^{-1}}$. Cela correspond à une vitesse de déformation de l'ordre de $\dot{\varepsilon}_{sim} = 190\,\mathrm{s^{-1}}$, ce qui est bien supérieur à l'expérience avec une vitesse de $\dot{\varepsilon}_{exp} = 0.001\,\mathrm{s^{-1}}$. Le temps de calcul est alors de l'ordre de 1 heure sur 8 processeurs en parallèle, avec 1GB de mémoire par processeur.

Pour vérifier l'influence d'éventuels effets d'inertie sur les résultats, l'annexe F.1 discute de l'évolution de l'énergie cinétique par rapport aux autres grandeurs énergétiques, ainsi que l'écart entre la force transmise sur les faces supérieure et inférieure.

4.2.1.2 Modèles matériaux

Fibres de carbone

Suivant le modèle de Chatti et al., les fibres de carbones sont modélisées par des poutres de Timoshenko (B31 [177]) [174]. On applique un modèle élastique linéaire isotrope, avec un module d'Young $E_f = 240\,\mathrm{GPa}$ (correspondant au module longitudinal qui intervient lors de la flexion de poutres) et un coefficient de Poisson $\nu_f = 0.3$ [174, 175].

Comportement des jonctions

Concernant les jonctions entre les fibres, elles correspondent dans les travaux de Chatti et al. à la réticulation de liens epoxy entre les fibres, qui présentent une raideur en traction et une

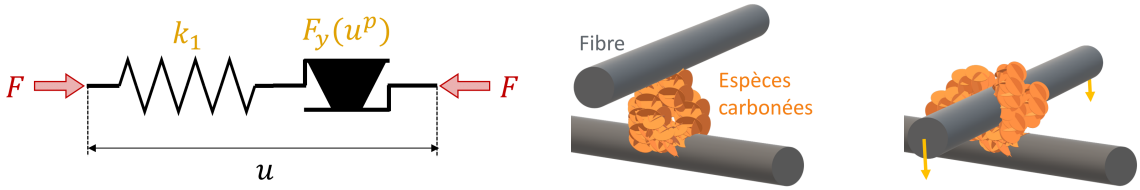
raideur en torsion [192, 193]. Ces liens ne sont pas décrits explicitement dans la géométrie du modèle, mais représentés mécaniquement par les éléments ajoutés entre les fibres en contact.

Le modèle de jonction présenté n'est toutefois pas directement applicable dans le cas de la GDL, avec la morphologie très particulière des jonctions vue à la Figure 4.4. En effet, les fibres ne sont pas directement liées par des liens en matériau polymère, mais par les pastilles de carbone visualisées expérimentalement. Celles-ci doivent limiter le déplacement des fibres les unes par rapport aux autres. De plus, des fibres distantes de plusieurs diamètres semblent également pouvoir être reliées. Ce dernier argument empêche une modélisation de la GDL comme un enchevêtrement de fibres non liées, dans lequel un modèle de frottement particulier entre les fibres viendrait représenter l'effet des espèces carbonées.

De la même manière que Chatti et al., on choisit donc de modéliser leur effet en ajoutant des liens entre les fibres dans le modèle éléments finis. On introduit donc un critère d_{CL} tel que toutes les fibres séparées par une distance $d \leq d_{CL}$ soient liées. L'influence de ce paramètre sera discutée dans la suite. Les liens sont modélisés au moyen d'éléments utilisateurs avec une subroutine VUEL, codée en FORTRAN [177]. Ce type d'élément permet de générer une raideur quelconque entre les 6 degrés de libertés (3 translations et 3 rotations) des 2 nœuds extrémités.

On propose pour les jonctions un modèle de ressorts élastoplastiques avec écrouissage isotrope linéaire, avec une limite élastique basse (Fig. 4.9a). L'idée de ce modèle provient de la réponse macroscopique de la GDL, et notamment l'étude des courbes de décharge (Fig. 2.8). En effet, si le comportement original de la GDL est relativement peu raide, le comportement à la décharge semble au contraire très raide, avec un retour élastique limité. Cette tendance expérimentale pourrait trouver sa source au niveau des jonctions entre les fibres.

L'interprétation qualitative d'un tel modèle à l'échelle des jonctions est expliquée schématiquement à la Figure 4.9. Lors du chargement, les pastilles doivent présenter une faible résistance au rapprochement des fibres. Ainsi, grâce à la faible limite élastique, le comportement simulé lors de la charge sera dicté par le coefficient d'écrouissage des jonctions. A l'inverse, lors de la décharge, les pastilles frottent et limitent le retour des fibres à leur position initiale. Les fibres ne sont quant à elles pas tirées en arrière mais simplement relâchées. Dans ces conditions, le comportement de la jonction doit être entièrement piloté par sa réponse élastique, plus raide que la partie d'écrouissage.



(a) Schéma rhéologique du modèle de jonction.

(b) Etat initial de la jonction.

(c) Etat dégradé de la jonction.

FIGURE 4.9 – Modèle de jonction proposé dans le cas sans PTFE : représentation rhéologique (a) et explication schématique sur la microstructure des jonctions (b, c).

La paramétrisation du modèle est représentée à la Figure 4.10. On introduit une décomposition additive de l'allongement du ressort entre partie élastique et plastique, soit

$$\underline{u} = \underline{u}^{el} + \underline{u}^{p} \tag{4.2}$$

Le lien entre la partie élastique de l'allongement du ressort $\underline{u}^{el}$ et la force à ses extrémités $\underline{F}$ est donné par

$$\underline{F} = k_1 \, \underline{u}^{el} \tag{4.3}$$

avec k_1 la raideur élastique du ressort.

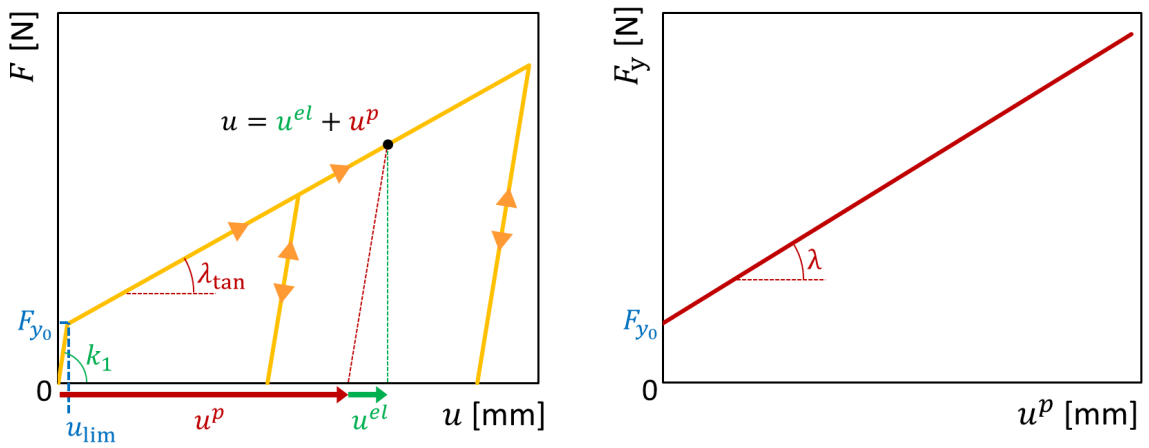
Le critère de plasticité est ensuite donné par une limite d'élasticité initiale F_{y_0} et une loi d'écrouissage isotrope linéaire

$$F_y = F_{y_0} + \lambda \, u^p \tag{4.4}$$

avec u^p la norme de l'allongement plastique et λ le coefficient d'écrouissage. Ce critère est défini par rapport à la norme de la force, et la loi d'écoulement est définie de manière à répartir la plastification dans les différentes directions tout en respectant la loi d'écrouissage scalaire (voir annexe F.4). Dans un cas unidimensionnel comme sur la Figure 4.10a, on retrouve lors de la plastification

$$F = \lambda_{\tan} \, u \;\; \text{avec} \;\; \lambda_{\tan} = \frac{\lambda \, k_1}{\lambda + k_1} \tag{4.5}$$

Dans la suite, le modèle est paramétré en fonction de la raideur élastique k_1, du coefficient d'écrouissage λ et de l'allongement limite des jonctions $u_{\lim} = F_{y_0}/k_1$. Ce dernier est utilisé à la place de la force limite initiale, car il revêt un sens physique plus direct puisqu'il peut être comparé à l'ordre de grandeur des diamètres de fibres notamment.



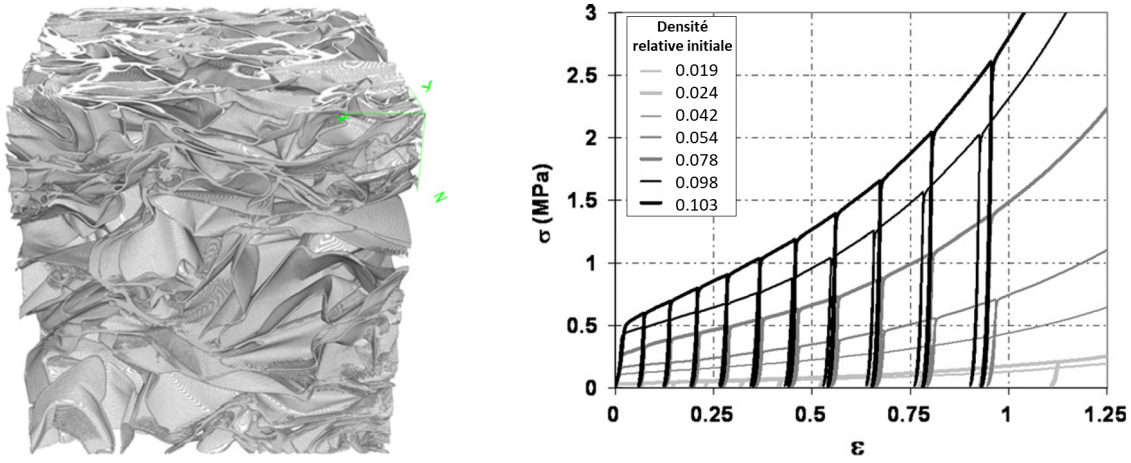
(a) Force - allongement. (b) Force limite - allongement plastique.

FIGURE 4.10 – Représentation de la paramétrisation du modèle de jonction pour un cas de charge unidimensionnel.

L'idée d'utiliser un modèle élastoplastique avec une limite basse et d'un écrouissage linéaire pour décrire la microstructure particulière des jonctions composées de pastilles de carbone peut se justifier par les travaux antérieurs de la littérature.

On retrouve un comportement relativement proche du côté des matériaux de type mousse métallique [194-197]. Dans ce cas, on retrouve une raideur initiale relativement importante qui correspond à la raideur de la structure métallique. Lorsque le chargement devient trop important, la raideur macroscopique baisse drastiquement pour atteindre un plateau de contrainte. Toutefois, ce plateau est attribué à un flambement des parois des cellules dans la microstructure de la mousse [197, 198]. Cela a peu de chance d'arriver dans notre cas, avec des pastilles qui semblent plutôt indépendantes et irrégulières (Fig. 4.4a). De plus, le plateau devrait être modélisé avec une plasticité parfaite plutôt qu'un écrouissage linéaire.

Le comportement de notre matériau semble plutôt s'approcher du comportement de l'aluminium froissé, qui est présenté dans plusieurs travaux (Fig. 4.11a) [199-201]. Dans ce cas, on obtient à nouveau une raideur initiale et une zone élastique limitée, avant une zone de transition qui présente cette fois une rigidification (Fig. 4.11b). Cette rigidification est attribuée à une augmentation du nombre de points de contact au sein du matériau. Dans cette zone de transition, des cycles de décharge et recharge permettent de vérifier que l'on a bien un retour élastique avec une grande plasticité [199-201].



(a) (b)

FIGURE 4.11 – Microstructure de l'aluminium froissé mesurée par tomographie aux rayons X (a) et comportement en compression pour différentes densités relatives initiales (b) [199].

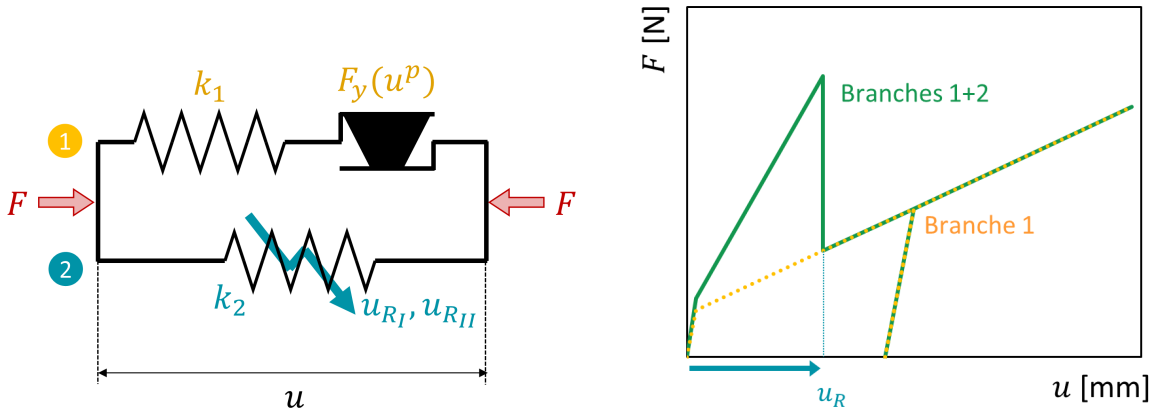
De toute manière, la microstructure des jonctions est trop peu connue pour pouvoir être modélisée avec précision. Ainsi, le modèle proposé est relativement simple et vise essentiellement à reproduire qualitativement la réponse macroscopique de la GDL.

De plus, il est important de noter que le choix de représenter l'effet mécanique des jonctions par des éléments ressorts ne tient pas compte du volume des jonctions. Bien que partiellement repris par le paramètre d_{CL} qui permet de lier des fibres non directement en contact, cela peut modifier le comportement de la GDL lors de la densification, pour les plus haute valeurs de pression.

Modélisation de l'effet du traitement hydrophobe

Au chapitre précédent, nous avons avancé l'argument des ruptures de lien PTFE pour expliquer les inflexions sur le comportement macroscopique de la GDL sous compression hétérogène (cf. section 3.3.2). Le modèle de jonction proposé plus haut ne tient pour l'instant compte que des espèces carbonées visibles sur la Figure 4.4a. Lors du traitement hydrophobe, du PTFE vient se loger autour des pastilles (Fig. 4.4b), ce qui devrait rigidifier la jonction.

Ainsi, on propose un second modèle avec l'ajout d'une deuxième branche en parallèle de la première (Fig. 4.12a). Celle-ci est composée d'un ressort de raideur k_2. On ajoute à cette branche un critère de rupture, afin de vérifier l'influence de l'hypothèse proposée sur la réponse macroscopique.



(a) Modèle à deux branches

(b) Evolution force - allongement.

FIGURE 4.12 – Extension du modèle de jonction prenant en compte le traitement PTFE : modèle rhéologique (a) et évolution dans un cas de charge unidimensionnel (b).

Ce critère est défini par deux limites en allongement correspondant à deux modes de rupture distincts, qui seront nommés en référence à la mécanique de la rupture. Les mécanismes correspondant, représentés schématiquement à la Figure 4.13, peuvent être décris comme suit :

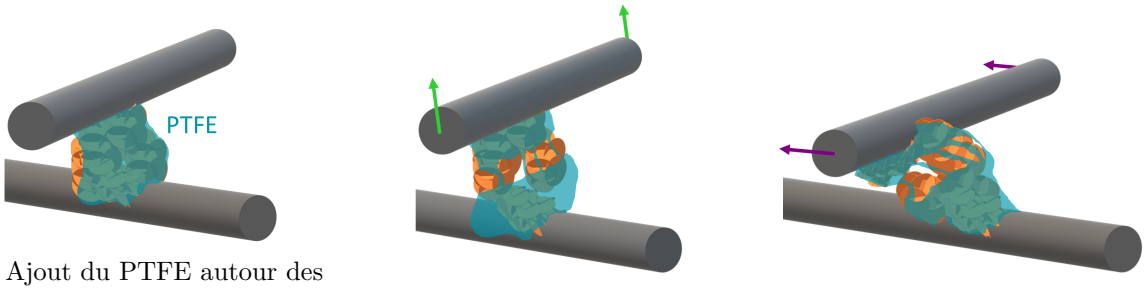
Mode I Cela correspond à la rupture en traction de la jonction (Fig. 4.13b). Notons que vu la morphologie des jonctions, celle-ci à très peu de chance d'intervenir lors du chargement en compression uniforme. Ce mode de rupture pourrait toutefois être provoqué en compression hétérogène, sous le chargement de cisaillement hors plan induit par les hétérogénéités entre les régions sous les dents et sous les canaux.

Mode II Un second mode de rupture correspond au cisaillement des jonctions (Fig. 4.13c). A priori, celui-ci peut intervenir également en compression uniforme, sous l'effet du déplacement entre les fibres et du réarrangement. Sous la compression des motifs dents/canaux, on pourrait cette fois s'attendre à une accentuation de cet effet, principalement sous l'arête des dents en raison du nouveau mode de déformation dans cette zone, tandis que les zones sous les dents et sous les canaux ne devraient être que peu impactées.

On introduit donc deux limites à rupture en allongement correspondant à chacun de ces modes, notées respectivement u_{R_I} et $u_{R_{II}}$. Ainsi, une fois que l'une ou l'autre de ces limites est dépassée,

le ressort est supprimé et on retrouve le comportement de la première branche (Fig. 4.12b). Le formalisme pour implémenter ce critère est détaillé à l'annexe F.4.

Ce modèle est cohérent avec l'observation expérimentale de la réponse macroscopique de la 29BA qui rejoint celle de la 22AA pour les plus fortes valeurs de compression, après l'inflexion attribuée aux ruptures de liens (Fig. 3.6).



(a) Ajout du PTFE autour des jonctions.

(b) Rupture mode I.

(c) Rupture mode II.

FIGURE 4.13 – Explication schématique des modes de rupture envisagés pour la jonction PTFE.

4.2.1.3 Modélisation des contacts

Dans toutes les simulations, une condition de contact général sans pénétration est imposée entre les fibres ainsi qu'entre les fibres et les parois rigides.

Un modèle de frottement de Coulomb est appliqué avec un coefficient $\mu = 0.15$ [202]. Toutefois, nous avons pu vérifier que l'influence de la valeur de ce coefficient sur les résultats est très mineure. Notons que ce résultat est logique lorsque l'on impose $d_{CL} > d_f$. En effet, on impose dans ce cas un élément utilisateur qui contrôle le comportement de la jonction pour des fibres qui ne sont pas encore en contact. Par conséquent, le coefficient de frottement entre les fibres n'intervient donc pas lorsqu'elles rentrent en contact.

En revanche, il est à noter que la condition de contact vient en complément des éléments de jonction lorsque la distance entre fibres atteint $d = d_f$ et assure l'absence d'interpénétration entre les fibres, et avec les surfaces latérales, supérieure et inférieure.

Au moment de la génération de la microstructure fibreuse, l'interpénétration entre les fibres est tolérée par l'algorithme (section 4.1.1). Ainsi, lorsque la distance initiale entre deux points de contact est telle que $d < d_f$, une interpénétration est présente dans la géométrie générée.

Cet artefact est toutefois corrigé au moment de l'initialisation du modèle par l'algorithme de gestion de contact ainsi que la loi de comportement. En effet, la loi de comportement des jonctions impose une longueur d'équilibre minimale de d_f, qui n'affecte donc que les contacts avec une interpénétration initiale. Les éléments de jonctions ne s'opposent donc pas à l'algorithme de gestion des contacts, qui va donc retirer ces interpénétrations au moment du premier instant de calcul.

4.2.1.4 Traitement des résultats

Pour le post traitement des simulations, on exporte des valeurs macroscopiques qui permettront la comparaison directe avec l'expérience : le déplacement vertical relatif des plaques supérieure et inférieure, ainsi que la force de réaction de la GDL sur ces plaques. Enfin, à partir du déplacement correspondant au chargement imposé, on peut déduire le déplacement vertical imposé à la structure par $d_{imp} = u_z^{haut} - u_z^{bas}$.

Par ailleurs, la force de réaction devrait être la même au signe près entre les deux surfaces. L'écart entre les deux correspond alors aux termes d'accélération dans la microstructure, qui devraient être nuls pour s'assurer d'un chargement quasi-statique. Son évolution est discutée à l'annexe F.1.

La pression moyenne est ensuite calculée en faisant le rapport entre la force de réaction et la surface de l'échantillon.

Pour une comparaison directe avec l'expérience, le comportement macroscopique est représenté par la courbe de pression en fonction de l'épaisseur. Lorsque l'on étudie le modèle de jonction à deux branches et l'apparition de l'inflexion, on représente également la courbe dérivée, qui correspond à la raideur.

Contrairement à ce qui a été discuté pour la démarche expérimentale (cf. section 2.1.2), on représente la raideur en fonction de l'épaisseur et non de la densité relative de fibres. Ce choix est nécessaire car on ne modélise pas les constituants additionnels dans la GDL mais uniquement les fibres de carbone, et on ne connait donc pas la masse surfacique des échantillons numériques.

Pour calibrer le modèle en l'absence de traitement PTFE, les essais de compression cyclique sur la GDL 22AA sont utilisés. En particulier, le comportement à la décharge donne notamment des informations intéressantes sur la dissipation d'énergie par la structure. Des essais de compression jusqu'à 30 MPa ont été réalisés, de manière à avoir une vision sur le comportement du matériau jusqu'à la densification, au-delà des 5 MPa testés aux précédents chapitres et suffisants pour l'application PEMFC.

Enfin, on enregistre l'état des jonctions au cours du chargement. Leur comportement étant géré par des éléments utilisateurs dans le modèle ABAQUS/Explicit, les différentes variables d'état lors du chargement ne sont pas accessibles. On met donc en place dans le code Fortran une routine pour l'export des variables d'intérêt à certaines étapes du chargement : la position initiale et le déplacement des centres de jonction, ainsi que l'allongement plastique $\underline{u}^p$ et l'état de la seconde branche (saine ou rompu, en enregistrant le mode de rupture mis en jeu).

Ces grandeurs donneront alors une vision localisée de l'état des jonctions qui serviront à l'interprétation des résultats. En particulier, on pourra connaitre le taux moyen de rupture des jonctions (e.g. Fig. 4.23), ou encore la variation de plastification sous l'effet des motifs (e.g. Fig. 4.28b).

4.2.2 Calibration des paramètres en compression uniforme

Dans cette section, on calibre les paramètres du modèle de manière à s'approcher du comportement expérimental mesuré pour la GDL chargée sous compression uniforme. La stratégie mise en place consiste à estimer l'effet des paramètres morphologiques de la microstructure sur la réponse mécanique d'abord, puis le comportement des jonctions sans PTFE. On sélectionne ensuite des paramètres qui permettent de reproduire qualitativement le comportement de la GDL SGL 22AA, non traitée. En gardant ces paramètres fixes, on estime ensuite l'effet des propriétés de la seconde branche du modèle de jonction, ajoutée pour représenter le traitement hydrophobe.

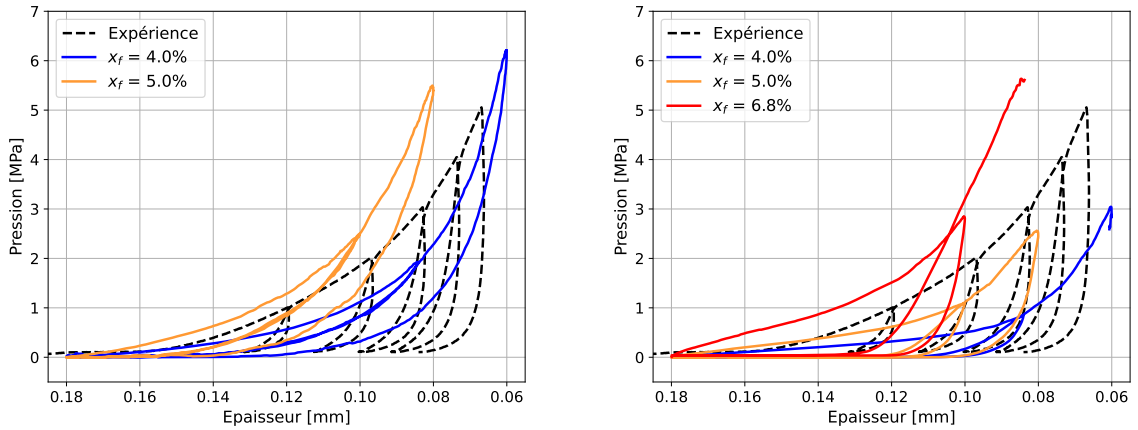
Plusieurs critères seront discutés qualitativement sur les courbes épaisseur-pression simulées :

- La pente de la courbe correspond à la raideur du matériau sur l'ensemble du chargement.
- La densification correspond à la fin du chargement, lorsque la pression croit exponentiellement. García-Salaberri et al. commentent cette région qui correspond à l'apparition de nouveaux points de contact après un plateau de raideur [65].
- La décharge permet d'évaluer la réversibilité du comportement de la structure.

4.2.2.1 Impact des propriétés morphologiques

Dans un premier temps, on discute de l'effet des propriétés morphologiques de la microstructure. En effet, les premières données d'entrée pour la génération de la microstructure (section 4.1.2) reposent sur des hypothèses peu certaines. On regarde donc l'impact des différents choix sur la réponse mécanique macroscopique de la microstructure.

La Figure 4.14 présente l'effet de la fraction volumique de fibre x_f de la microstructure générée. On remarque que la valeur imposée semble jouer sur la densification du matériau, qui apparaît pour des déformations d'autant plus élevées que la fraction volumique de fibres initiale est faible. Logiquement, la pente de la courbe est également modifiée, mais semble parallèle entre les différentes fractions volumiques initiales sur la fin du chargement.



(a) $d_{CL} = 3d_f$; $k_1 = 10\,\mathrm{N/mm}$; $\lambda = 4\,\mathrm{N/mm}$. (b) $d_{CL} = 5d_f$; $k_1 = 4\,\mathrm{N/mm}$; $\lambda = 0.04\,\mathrm{N/mm}$.

FIGURE 4.14 – Effet de la fraction volumique de fibres x_f sur le comportement de la GDL, représenté pour deux exemples de jeux de paramètres (d_{CL}, k_1, λ), avec $u_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mu\mathrm{m}$ et $\beta = 10$.

Les écarts de réponse en faisant varier la fraction volumique de fibres semblent aller dans le même sens que l'effet de la dispersion du matériau. En effet, en réalisant plusieurs répétitions des essais de compression de la GDL, on a obtenu des courbes qui semblaient parallèles avec un décalage en épaisseur (section 2.1.2).

La Figure 4.15 présente l'effet du critère de liaison des fibres sur la réponse macroscopique de la structure. Ce critère est paramétré par une distance d_{CL}, telle que toute paire de fibres séparée d'une distance plus faible engendrera la construction d'une jonction.

Comme on pouvait s'y attendre, cette valeur influe sur la rigidité du matériau, avec une pression qui croît bien plus vite lorsque la distance d_{CL} est plus élevée. En revanche, ces propriétés de jonction semblent avoir un effet limité sur la densification de la microstructure, qui apparait autour de la même épaisseur. Ainsi, lorsque d_{CL} croît, la structure est rigidifiée par l'ajout de liens entre les fibres qui contraignent leur déplacement relatif. Mais lorsque le déplacement imposé devient trop élevé, les fibres entrent en contact avec ou sans jonction, et on mesure une densification indépendamment de ce paramètre.

Cette observation permet donc de décorréler l'effet de la distance entre contacts liés et de la fraction volumique de fibres, discutées plus haut.

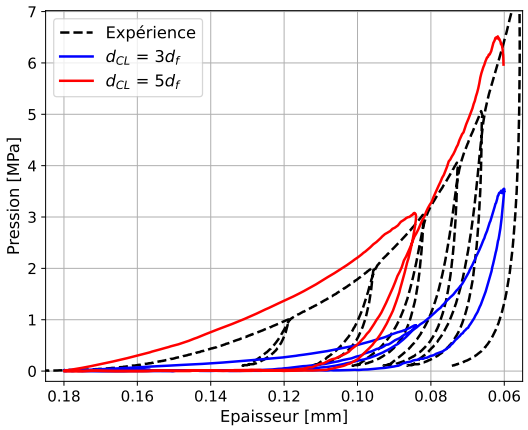
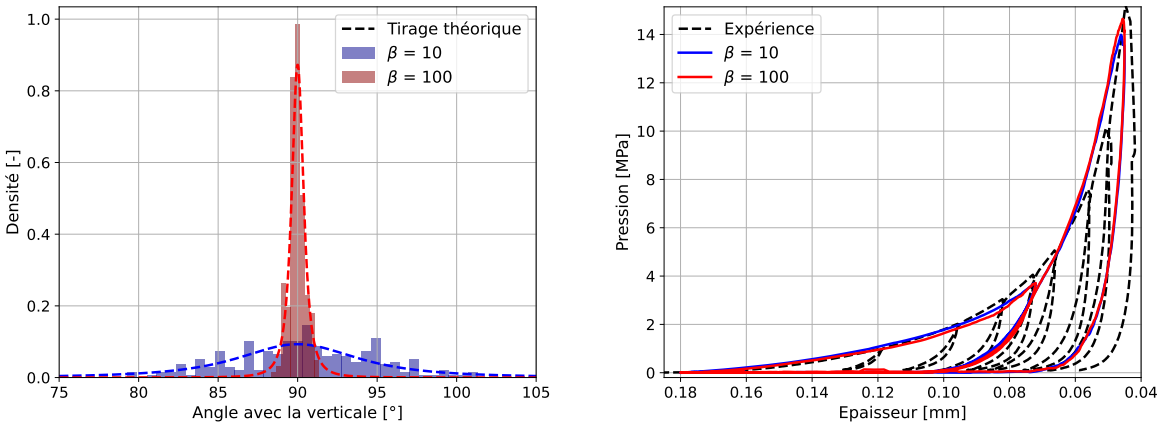


FIGURE 4.15 – Effet de la distance entre les fibres liées d_{CL} sur le comportement de la GDL, représenté pour $x_f = 4\%$, $\beta = 10$, $k_1 = 10\,\mathrm{N/mm}$, $\lambda = 0.4\,\mathrm{N/mm}$ et $u_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mu\mathrm{m}$.

Enfin, la Figure 4.16 illustre l'effet de l'orientation des fibres, pilotée par le coefficient β de la fonction de densité de Schladitz. On compare ainsi deux structures générées pour $\beta = 10$ et $\beta = 100$, ce qui engendre une orientation des fibres beaucoup plus proche de l'horizontale dans le second cas, i.e. centrées autour de 90°(Fig. 4.16a). Toutefois, l'effet sur le comportement macroscopique du matériau apparaît négligeable (Fig. 4.16b). Dans la suite, on gardera un coefficient $\beta = 10$ constant pour toutes les simulations.



(a) Distribution générée d'orientation des fibres θ. (b) Effet de β sur la réponse mécanique.

FIGURE 4.16 – Effet de l'orientation des fibres sur le comportement de la GDL, contrôlée par le coefficient β, représenté pour $x_f = 4\%$, $d_{CL} = 5d_f$, $k_1 = 4\,\mathrm{N/mm}$, $\lambda = 0.4\,\mathrm{N/mm}$ et $u_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mu\mathrm{m}$.

4.2.2.2 Impact des propriétés de jonctions

Dans un second temps, discutons des propriétés imposées au modèle de jonction.

A la section 4.2.1.2, nous avons directement introduit le modèle élastoplastique avec écrouissage, et une limite élastique initiale u_{lim} très faible. Ce choix a été motivé après l'étude de plusieurs modèles, dont notamment un modèle élastoplastique parfait avec une limite variable. L'annexe F.5 présente les limites d'un tel modèle, et justifie pourquoi il n'a pas été retenu. Dans la suite, on garde donc fixe $u_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mu\mathrm{m}$, ce qui induit une plastification presque immédiate des jonctions.

La Figure 4.17 représente l'effet du coefficient d'écrouissage linéaire λ. Celui-ci contrôle logiquement la raideur de la pente sur le comportement original de la GDL, sans influer la décharge ni la densification. Cela semble en effet cohérent, car du fait de la limite élastique très faible, le comportement individuel de la quasi-totalité des jonctions entre dans la zone plastique, et est contrôlé par le paramètre λ.

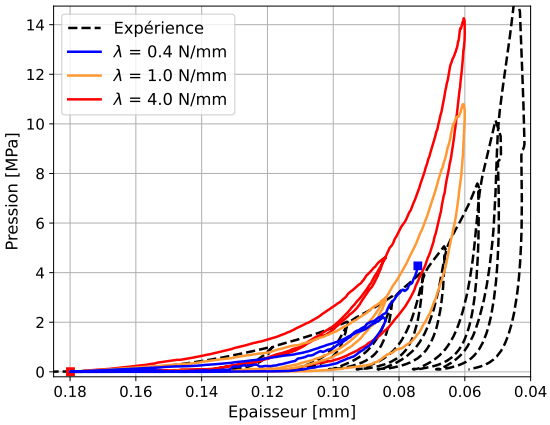
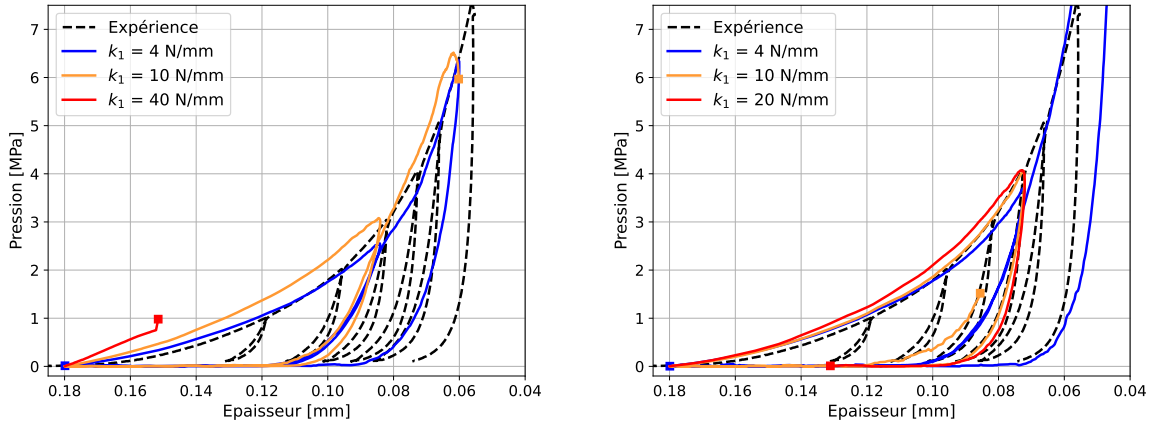


FIGURE 4.17 – Effet du coefficient d'écrouissage des jonctions λ sur le comportement de la GDL, représenté pour $x_f = 5\%$, $d_{CL} = 3d_f$, $\beta = 10$, $k_1 = 10\,\mathrm{N/mm}$ et $u_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mu\mathrm{m}$.

La Figure 4.18 montre ensuite l'influence de la raideur élastique des jonctions k_1. Deux cas de figure sont présentés : une étude en gardant λ constant (Fig. 4.18a), ou en gardant $\lambda_{\tan}$ constant (Fig. 4.18b).



(a) $\lambda = 0.4\,\mathrm{N/mm}$. (b) $\lambda_{\tan} = 0.36\,\mathrm{N/mm}$.

FIGURE 4.18 – Effet de la raideur élastique des jonctions entre les fibres k sur le comportement de la GDL, représenté pour (a) λ ou (b) $\lambda_{\tan}$ fixe, pour $x_f = 4\%$, $d_{CL} = 5d_f$, $\beta = 10$ et $u_{\lim} = 0.1\,\mu\mathrm{m}$. Le dernier instant calculé pour chaque jeu de paramètre est indiqué par un carré sur la courbe.

En raison de la faible limite élastique initiale, on remarque dans les deux cas que le paramètre k_1 joue essentiellement sur le comportement macroscopique à la décharge de la GDL. En effet, celui-ci contrôle le comportement des jonctions lorsqu'elles sont déchargées. Plus k_1 est élevé, plus les jonctions opposeront une résistance et induiront un allongement plastique important, soit un faible retour élastique. Etant donné le comportement expérimental de la GDL, avec des courbes de décharge proches de la verticale, il apparait donc qu'il faille imposer une valeur élevée à ce paramètre.

On remarque que k_1 modifie également l'hystérésis entre la charge et la décharge. Sur la Figure 4.18a, on ne voit pas d'hystéresis pour $k_1 = 4\,\mathrm{N/mm}$, et un hystéresis semblable à l'expérience pour $k_1 = 10\,\mathrm{N/mm}$. Cet aspect du comportement de la GDL, qui pourrait être quantifié en calculant l'aire entre les deux courbes, caractérise la dissipation d'énergie qui a lieu dans le matériau. Le modèle de microstructure pourrait améliorer la compréhension de ce phénomène, qui n'est d'ailleurs pas intégré dans le modèle homogène de Carral et Mele implémenté en section 2.2.3 (en raison du comportement réversible en région 3). Avec notre modèle de jonction, le dialogue essai-calcul conforte le choix d'un coefficient k_1 élevé.

Une limitation réside toutefois dans les difficultés de convergence des modèles lorsque k_1 est trop élevé. Pour chaque simulation, le dernier instant calculé est mis en évidence par un carré sur la courbe, et intervient d'autant plus tôt que k_1 est grand. Il faudra donc sélectionner un paramètre qui offre un bon compromis entre la description du matériau et la convergence du calcul, et à terme améliorer la stabilité du modèle.

Notons que le paramètre k_1 a également une influence sur le comportement original de la microstructure, lorsque l'on garde λ constant (Fig. 4.18a). Cela est cohérent car ce coefficient lie le critère de plasticité avec l'allongement plastique et non total (Eq. 4.4), tandis que le

comportement total est plutôt contrôlé par $\lambda_{\tan}$ (dans une approximation unidimensionnelle, voir Eq. 4.5). Lorsque l'on garde plutôt ce dernier coefficient constant (Fig. 4.18b), le comportement macroscopique est bien moins impacté.

4.2.2.3 Sélection d'un jeu de paramètres cohérent

Au terme de la discussion sur les paramètres de la morphologie et des propriétés des jonctions, on aboutit au jeu de paramètres résumé à la Table 4.2. Le comportement macroscopique obtenu dans ce cas est reproduit à la Figure 4.19 et comparé à la courbe expérimentale obtenue pour la compression de la GDL 22AA.

La fraction volumique de fibres tombe notamment à 4%, comme ce fut pressenti en comparant les microstructures générées à l'expérience (cf. section 4.1.3).

Ensuite, nous avons vu que la distance entre contacts liés ainsi que le coefficient d'écrouissage λ influent tous les deux sur le comportement original du matériau. In fine, nous convergeons vers $d_{CL} = 5d_f$ (avec d_f le diamètre de fibres) et $\lambda = 0.4\,\mathrm{N/mm}$.

Enfin, d'après la Figure 4.18b, nous voyons que la raideur optimale des jonctions se situe autour de $k_1 = 20\,\mathrm{N/mm}$, de manière à décrire la grande raideur observée expérimentalement et l'hystérésis du comportement cyclique. Toutefois, les difficultés de convergence motivent le choix de $k_1 = 4\,\mathrm{N/mm}$, qui offre un résultat acceptable sur la raideur de la décharge tout en préservant des simulations robustes en termes de convergence. Surtout, on se concentrera plus tard dans ce chapitre (section 4.3) sur le comportement de la GDL sous compression hétérogène, en ne considérant que la première charge. Ainsi, l'influence de ce paramètre sur la suite est limitée.

TABLE 4.2 – Paramètres du modèle éléments finis.

Paramètres		Valeur
Morphologiques	x_f	4%
	d_{CL}	$5d_f$
	β	10
Loi des jonctions	k_1	$4\,\mathrm{N/mm}$
	λ	$0.4\,\mathrm{N/mm}$
	u_{lim}	$0.1\,\mu\mathrm{m}$

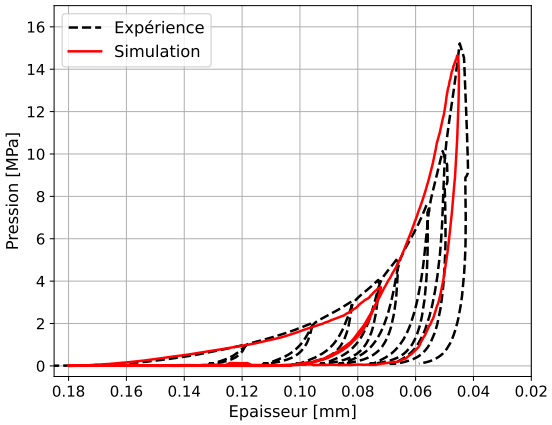


FIGURE 4.19 – Comparaison de la simulation finalement sélectionnée à la réponse expérimentale de la GDL 22AA.

A ce stade, notons que le modèle ne dépend finalement que d'un nombre réduit de paramètres. En effet, on en recense 6 dans le Tableau 4.2, et ce nombre pourrait même être diminué. D'une part, les paramètres morphologiques x_f et β pourraient être prédits avec un traitement plus approfondi des images tomographiques. D'autre part, u_{lim} n'est pas un paramètre réellement variable puisqu'on le fait tendre vers 0, de manière à ce que l'allongement des jonctions soit piloté par la relation plastique dès le début du chargement. Ainsi, le comportement macroscopique de

la GDL simulée dépend surtout des paramètres de jonction d_{CL}, k_1 et λ. Ce faible nombre de paramètres est un avantage notable du modèle.

Toutefois, il faut rappeler l'importante dispersion du matériau observée expérimentalement sur la réponse macroscopique (Fig. 2.6) et sur la microstructure (Fig. 4.5a). Ainsi, le jeu de paramètres sélectionné correspond aux propriétés moyennes des échantillons comprimés. L'application de la présente démarche sur plusieurs séries d'essais induirait probablement une dispersion entre les paramètres du modèle.

Cependant, cette étude donne une représentation qualitative du comportement de la GDL, et pourra permettre d'étudier l'influence des motifs avec ces paramètres.

4.2.2.4 Impact des propriétés de la seconde branche des jonctions

Dans les précédents paragraphes, on a sélectionné un ensemble de propriétés décrivant le comportement de la microstructure fibreuse, liée par des jonctions composées uniquement du liant carbonisé et des additifs conducteurs. Pour représenter l'ajout du PTFE, on a proposé de compléter le modèle par une seconde branche composée d'un ressort linéaire avec un critère de rupture (Fig. 4.12a).

Après avoir figé les paramètres de la morphologie et de la première branche des jonctions (Table 4.2), on étudie dans cette section l'influence des paramètres de la seconde branche : la raideur k_2 ainsi que les limites de déplacement à rupture u_{R_I} et $u_{R_{II}}$. Sur les différents graphes, c'est l'expérience sur la GDL 29BA qui est représentée plutôt que la 22AA, non traitée. Néanmoins, comme cela a été discuté plus haut, il est compliqué d'obtenir expérimentalement la même microstructure avec et sans traitement, comme cela est fait dans les simulations.

Ainsi, l'objectif n'est pas de reproduire parfaitement la courbe obtenue pour la 29BA à partir du simple ajout de la deuxième branche sur le modèle ajusté à partir des essais sur la 22AA, mais plutôt de reproduire qualitativement l'effet supposé du traitement hydrophobe : une raideur initiale plus élevée, suivie des ruptures des jonctions pour rejoindre le comportement du matériau non traité. L'objectif est ensuite d'identifier un ou plusieurs jeux de paramètres qui semblent cohérents, pour ensuite vérifier s'ils permettent de reproduire les observations expérimentales sous compression hétérogène.

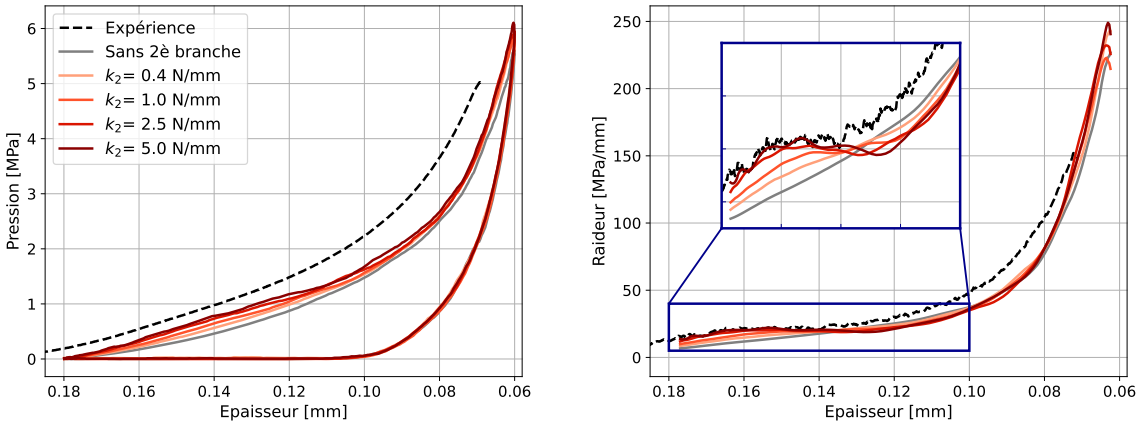
On considère dans ce cas une amplitude de chargement avec un seul cycle, ce qui simplifie le tracé de la courbe dérivée et la mise en évidence des inflexions.

La Figure 4.20 présente l'effet de la raideur de cette seconde branche, en gardant les limites à rupture fixes.

Tout d'abord, en comparant les simulations avec cette seconde branche par rapport au cas avec seulement la première branche (en gris), on remarque comme attendu que la raideur initiale est plus élevée, avant de présenter une inflexion et de rejoindre la courbe sans seconde branche. Ces inflexions sont marquées par des extrema de la courbe dérivée. Ainsi, l'observation expérimentale à l'origine de l'hypothèse des ruptures de liens est reproduite correctement par le

modèle.

On remarque ensuite que la pression croît logiquement plus vite lorsque k_2 est plus grand. L'inflexion de la courbe apparaît ensuite pour le même niveau d'épaisseur dans tous les cas, mais elle est également plus marquée lorsque k_2 est plus grand.

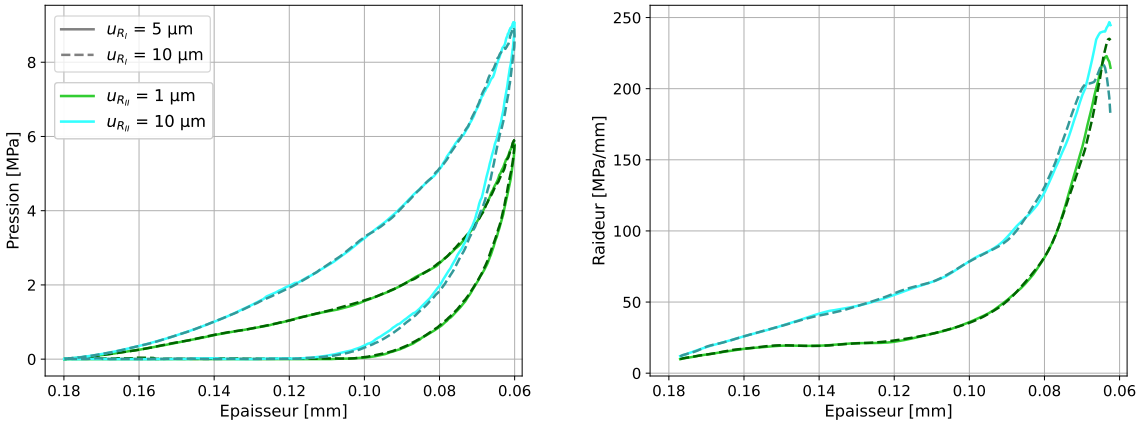


(a) Pression vs épaisseur. (b) Raideur vs épaisseur.

FIGURE 4.20 – Effet de la raideur de la seconde branche des jonctions entre les fibres k_2 sur le comportement de la GDL, représenté pour $u_{R_I} = 5\,\mu m$ et $u_{R_{II}} = 1\,\mu m$.

La Figure 4.21 présente l'effet de la limite à rupture en mode I, c'est-à-dire en "tirant" sur les jonctions (Fig. 4.13b). On regarde l'effet de cette limite pour deux exemples de valeur de la limite à rupture en mode II. On observe alors dans les deux cas une réponse macroscopique du matériau indépendante du paramètre u_{R_I}.

Cela semble ainsi indiquer que les ruptures en mode I n'interviennent pas lors du chargement en compression uniforme. Cela paraît cohérent pour ce type de chargement, sachant que les jonctions sont plutôt comprimées que chargées en traction.



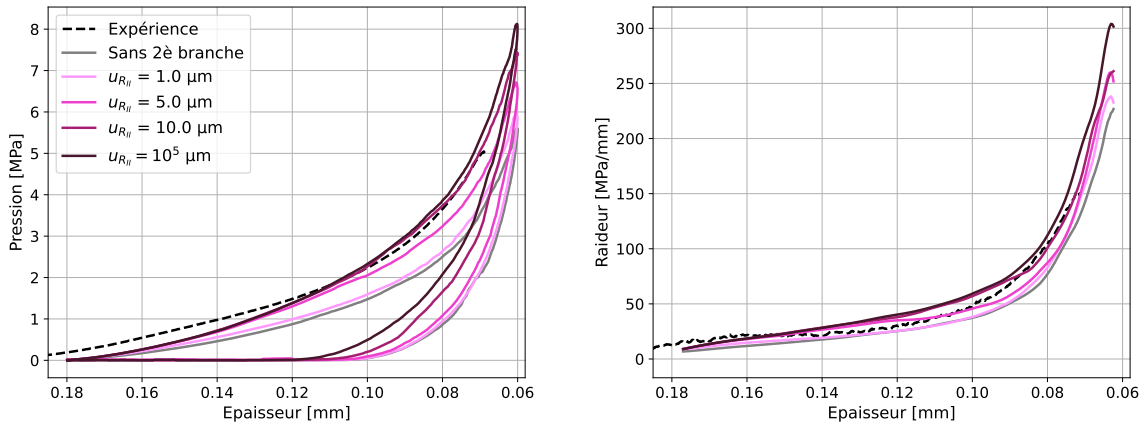
(a) Pression vs épaisseur. (b) Raideur vs épaisseur.

FIGURE 4.21 – Effet de la limite à rupture en mode I de la seconde branche des jonctions entre les fibres u_{R_I} sur le comportement de la GDL, représenté pour $k_2 = 1\,N/mm$, et pour deux valeurs de limite à rupture en mode II : $u_{R_{II}} = 1\,\mu m$ (en vert) et $u_{R_{II}} = 10\,\mu m$ (en bleu).

Enfin, on représente l'effet de la limite à rupture en mode II à la Figure 4.22, qui corres-

pond au cisaillement des jonctions (Fig. 4.13c). On observe que plus cette limite est élevée, plus la courbe avec PTFE rejoint la référence sans seconde branche pour des pression élevées (i.e. épaisseur faible sur Fig. 4.22a). Cela indique donc localement que les ruptures de jonction apparaissent pour une déformation imposée à la structure plus importante. A nouveau, il s'agit d'un effet cohérent avec le modèle défini.

Pour la valeur la plus faible ($u_{R_{II}} = 1\,\mu m$), on reste très proche de la courbe sans raideur additionnelle en gris, ce qui indique donc que la majorité des jonctions PTFE rompt quasiment instantanément. A l'inverse, pour $u_{R_{II}} = 10\,\mu m$ on obtient une courbe très similaire à la courbe avec $u_{R_{II}} = 1 \times 10^5\,\mu m$, c'est-à-dire en l'absence de ruptures. Ces résultats fournissent un ordre de grandeur de la limite à rupture en mode II pour reproduire les inflexions de la courbe macroscopique.



(a) Pression vs épaisseur.

(b) Raideur vs épaisseur.

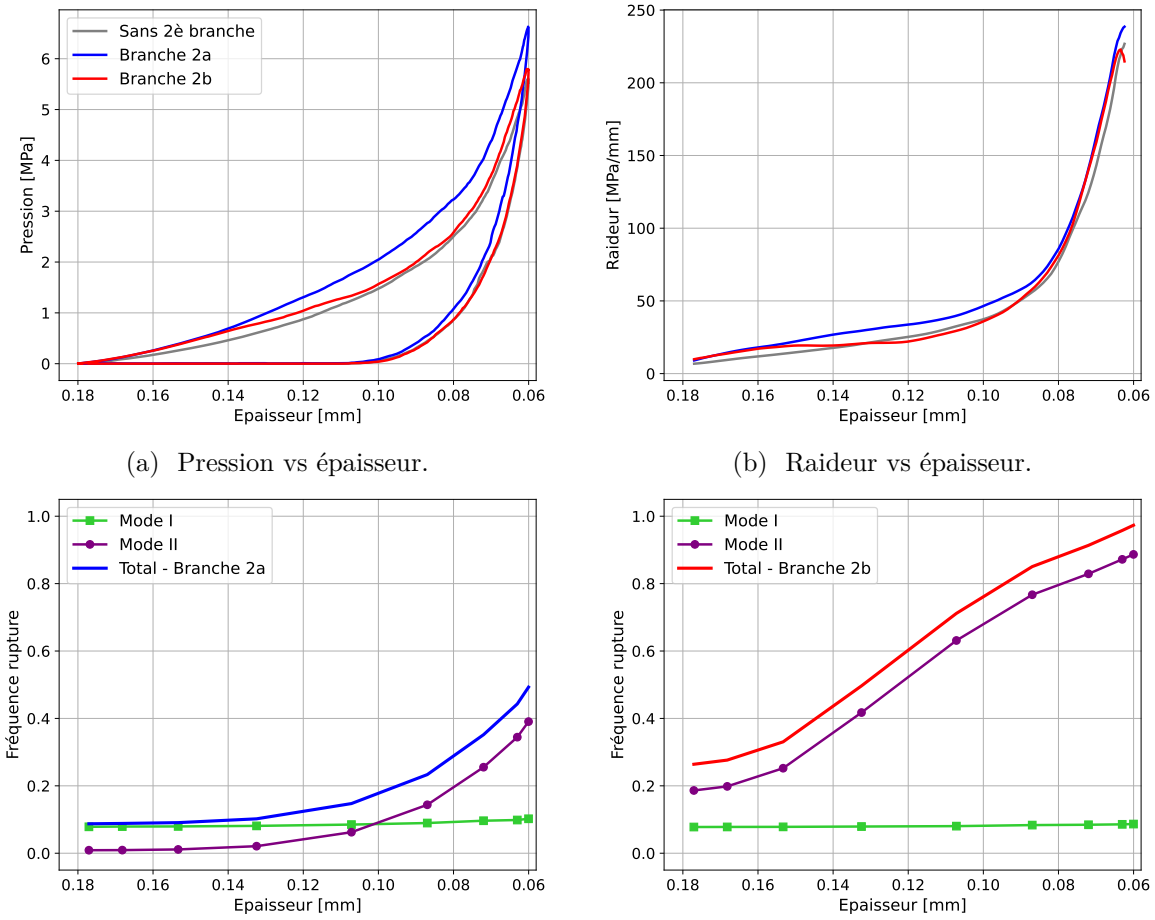
FIGURE 4.22 – Effet de la limite à rupture en mode II de la seconde branche des jonctions entre les fibres $u_{R_{II}}$ sur le comportement de la GDL, représenté pour $k_2 = 1\,N/mm$ et $u_{R_I} = 10\,\mu m$.

En conclusion, on sélectionne deux jeux de paramètres pour tester ce modèle en compression hétérogène (section 4.3.2.2). Ils sont résumés au tableau 4.3, et la réponse macroscopique obtenue est présentée à la Figure 4.23. Les deux modèles sont comparés à la référence, qui correspond à la même microstructure sans cette seconde branche au niveau des jonctions. On trace également l'évolution du taux moyen de rupture des jonctions en fonction de l'épaisseur, en distinguant les modes I et II pour chacun des deux modèles (Fig. 4.23c,d).

TABLE 4.3 – Paramètres des modèles pour la seconde branche.

Modèle	k_2 N/mm	u_{R_I} µm	$u_{R_{II}}$ µm
Branche 2a	0.4	5	5
Branche 2b	1	5	1

On peut commencer par commenter le taux de ruptures en mode I (en vert sur Fig. 4.23c et d). On observe tout d'abord que le taux de rupture initial n'est pas nul. Cela est dû à la mise en place de la structure fibreuse lors de l'initialisation du modèle, qui vient retirer les interpénétrations entre fibres et peut donc induire un allongement aux ressorts (cf. section 4.2.1.3). Cela induit



(a) Pression vs épaisseur.

(b) Raideur vs épaisseur.

(c) Taux de rupture des jonctions - branche 2a.

(d) Taux de rupture des jonctions - branche 2b.

FIGURE 4.23 – Comparaison des deux jeux de paramètres sélectionnés pour représenter la branche 2.

donc la rupture en traction d'environ 10% des jonctions pour $u_{R_I} = 5\,\mu m$, et ce taux initial est donc un artefact non représentatif de la réalité. Ensuite, le nombre de ruptures provoquées en mode I reste constant, ce qui est cohérent avec l'observation faite plus haut de l'effet négligeable de ce paramètre sur les courbes macroscopiques (Fig. 4.22).

Le modèle 2a présente la même raideur que le coefficient d'écrouissage de la première branche, associée à une limite à rupture en mode II relativement élevée. Ce choix est proposé car on n'a pas observé expérimentalement d'inflexion très franche sous compression uniforme (Fig. 3.6a), et elles apparaissent plutôt sous compression hétérogène. Avec ce premier jeu de paramètres, on cherche donc à avoir une courbe plus raide en compression uniforme, sans rejoindre le comportement sans deuxième branche. On observe en effet que les ruptures en mode II apparaissent progressivement au cours du chargement, pour finalement concerner environ la moitié des jonctions (Fig. 4.23c). L'objectif est ensuite de vérifier si la compression hétérogène vient accentuer l'influence des ruptures, en faisant apparaître des inflexions sur la courbe de la réponse simulée.

Pour le modèle 2b, on choisit un jeu de paramètres qui présente une inflexion même en compression uniforme. L'objectif en compression hétérogène sera alors d'estimer l'influence des tailles de motifs sur cette inflexion. Avec une limite à rupture en mode II $u_{R_{II}} = 1\,\mu m$, l'effet est directement visible sur la courbe représentant le taux de rupture des jonctions, avec des ruptures

qui apparaissent plus tôt et croissent plus vite que le modèle 2a (Fig. 4.23d).

4.2.3 Conclusion sur le modèle de compression uniforme de la microstructure de GDL

- Le modèle développé par Chatti et al. est adapté au cas d'étude considéré de la compression hors plan de la GDL.
- On définit en particulier une loi des jonctions pour décrire le comportement de la GDL SGL 22AA, avec liant carbonisé et additif conducteur mais sans PTFE. Le modèle élastoplastique avec écrouissage proposé repose à la fois sur l'étude de la courbe macroscopique expérimentale et sur des hypothèses du comportement de la microstructure des jonctions.
- On réalise des études de sensibilité qui permettent d'identifier l'influence des différents paramètres sur le comportement de la microstructure.
  - La fraction volumique de fibres x_f contrôle l'épaisseur à partir de laquelle la phase de densification intervient.
  - La distance maximale entre fibres liées d_{CL} et le coefficient d'écrouissage λ contrôlent la raideur du matériau.
  - La raideur élastique des jonctions k_1 contrôle la raideur à la décharge et l'hystéresis du comportement cyclique.
- On aboutit à un jeu de paramètres cohérents, et on semble mieux comprendre le lien primordial entre la propriété des jonctions et la réponse macroscopique du matériau.
- Pour évaluer l'hypothèse de rupture des liens PTFE, on enrichit le modèle de jonction d'une seconde branche.
  - Ce modèle induit une raideur initiale additionnelle, associée à un critère de rupture qui permet de rejoindre le comportement sans PTFE.
  - La tendance attendue est correctement reproduite en compression uniforme, et deux jeux de paramètres ont été sélectionnés pour être testés en compression hétérogène.
- Vu la dispersion du matériau, il est vain de chercher à reproduire parfaitement les courbes expérimentales. L'objectif était plutôt de donner une idée qualitative du comportement du matériau et des mécanismes microstructuraux à la source.

4.3 Etude de l'impact des motifs dents/canaux

On a donc construit un modèle numérique qui se veut représentatif de la GDL. Les paramètres ont été calibrés pour s'approcher du comportement en compression uniforme.

Dans cette partie, on confronte enfin le modèle à la compression hétérogène par des motifs représentatifs des plaques bipolaires. L'objectif est d'évaluer sa capacité à reproduire les principales observations expérimentales : (i) l'effet d'échelle lié à la taille des motifs et (ii) les inflexions attribuées aux ruptures des jonctions.

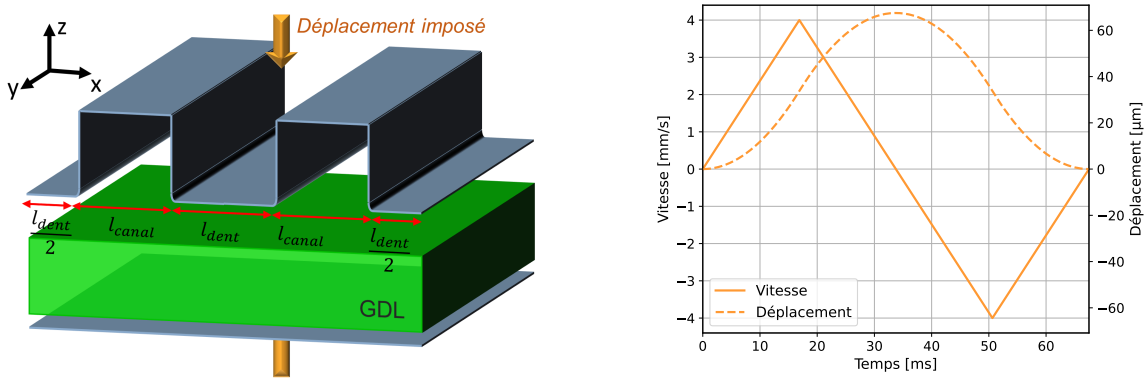
4.3.1 Modification du modèle

Décrivons dans un premier temps les modifications du modèle de manière à simuler la compression hétérogène de la GDL par des motifs dents/canaux.

La surface rigide appliquée sur la GDL en compression homogène est modifiée de manière à n'appliquer la charge que sur les dents des motifs dents/canaux, comme illustré par la Figure 4.24a. On prend soin de définir la géométrie de manière à ce que les surfaces latérales de normale x soient situées sur des centres de dents, correspondant à des plans de symétrie du motif.

Il est important de noter que la condition limite appliquée sur les surfaces latérales est modifiée par rapport au cas précédent. En effet, pour la compression homogène, nous avions imposé une condition de contact, qui bloque l'interpénétration des fibres mais pas leur glissement vers l'intérieur du domaine. Si cela n'a que peu d'influence sous compression uniforme, lors de l'ajout des motifs les fibres peuvent avoir tendance à glisser vers l'intérieur des canaux, à cause d'une mise en flexion importante des fibres. Or, les limites du domaine sont en pratique des coupures du motif périodique, et cet effet de bord est donc un artefact. On le limite donc en bloquant le déplacement orthogonal à chaque surface latérale.

Par rapport à la compression uniforme, ce cas de charge présente des difficultés de convergence additionnelles. Pour améliorer la stabilité du modèle, on diminue la vitesse de chargement à $4\,\mathrm{mm{\cdot}s^{-1}}$, ce qui augmente le nombre d'incréments de temps et donc le temps de calcul. Pour



(a) Représentation schématique du cas de chargement. (b) Amplitude du chargement.

FIGURE 4.24 – Modèle éléments finis de compression hétérogène de la microstructure de GDL par des motifs dents/canaux.

limiter cette augmentation, on impose une amplitude de chargement avec un unique cycle plutôt que deux cycles de charge/décharge (Fig. 4.24b). Le temps de calcul est alors de l'ordre de 4 heures sur 8 processeurs en parallèle, avec 1GB de mémoire par processeur.

De plus, le choix de la raideur élastique des jonctions déterminée en compression uniforme $k_1 = 4\,\mathrm{N/mm}$ présente des difficultés à converger. Puisque l'on s'intéresse principalement dans cette section au comportement original du matériau, on prend $k_1 = 2\,\mathrm{N/mm}$, ce qui réduit la raideur des courbes de décharge mais influe peu sur le comportement lors de l'unique charge.

De la même manière que pour la compression hétérogène expérimentale (section 3.1.1), les états de déformation et de pression ne sont plus uniformes sur l'ensemble du domaine. Cela influe sur la représentation de la réponse macroscopique du matériau. On représente les résultats en termes d'épaisseur mesurée e_m, qui correspond à l'épaisseur sous les dents, et de pression moyenne p_m, qui correspond à la force de réaction divisée par la surface totale de la GDL simulée.

Puisque le chargement n'est pas imposé seulement avec un seul déplacement de l'indenteur supérieur, mais par un mouvement de chacune des deux plaques (positif en bas, négatif en haut), on a à la fois des fibres qui remontent et d'autres qui redescendent. Dans tout ce qui suit, on désignera par déplacement imposé d_{imp} la différence de déplacement entre les deux surfaces, i.e. $d_{imp} = u_z^{haut} - u_z^{bas}$, qui correspond au cas défini aux précédents chapitres avec une surface basse fixe. De plus, on représentera le profil de déplacement vertical des fibres par rapport à cette surface basse.

Par ailleurs, nous avons vu lorsque nous avons discuté de la taille minimum du VER morphologique (section 4.1.3) que le choix d'effectuer les simulations pour $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$ se faisait au prix d'une dispersion des résultats due à la microstructure de GDL (cf. annexe F.2). De ce fait, il n'est pas possible de réaliser l'étude de l'effet des motifs pour les mêmes dimensions que l'étude expérimentale (largeurs listées à la Table 3.2). En effet, ces largeurs de motifs nécessitent la génération de microstructures de largeurs différentes, et en comparant les simulations on ajouterait les effets de la dispersion et de la taille du volume aux effets des motifs.

Ainsi, on effectuera chaque étude (effet des motifs et modélisation des ruptures de liens) sur des géométries de microstructures constantes, avec des largeurs de motifs adaptées à cette taille. Les dimensions de motifs simulées sont résumées à la Table 4.4. On rappelle que les dimensions des motifs sont désignés comme "motif l_{dent}/l_{canal}", et que $r_l = l_{canal}/l_{dent}$ est les ratio des largeurs de canaux par rapport aux dents. Pour étudier la modélisation des ruptures de jonctions, on utilise une structure de surface de $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$ avec deux tailles de motifs uniquement. Pour appréhender l'effet des motifs, on impose un volume plus large de $1.5 \times 1\,\mathrm{mm}^2$, afin d'avoir une plus grande diversité de tailles de motifs possible.

TABLE 4.4 – Dimensions de motifs testées numériquement.

$\mathbf{1.5 \times 1mm^2}$		$\mathbf{1 \times 1mm^2}$
$r_l = 1$	$r_l = 2$	$r_l = 1$
125 µm/125 µm	100 µm/200 µm	250 µm/250 µm
187.5 µm/187.5 µm	167 µm/333 µm	500 µm/500 µm
250 µm/250 µm	250 µm/500 µm	
375 µm/375 µm	500 µm/1000 µm	
750 µm/750 µm		

4.3.2 Impact de la compression hétérogène

Présentons maintenant l'influence des motifs sur la réponse de la GDL.

Dans un premier temps, on considère une structure représentative de la GDL sans traitement hydrophobe, i.e. avec uniquement la première branche du modèle de jonction. On évalue alors l'influence des tailles de motifs, de manière à comparer aux effets d'échelle observés expérimentalement.

Dans un second temps, on vérifie si l'hypothèse proposée pour modéliser la rupture du PTFE permet de reproduire les inflexions mesurées expérimentalement.

4.3.2.1 Influence de la taille des motifs

Visualisation des déplacements de fibres

La Figure 4.25 montre la visualisation du profil de déplacement vertical des fibres, pour un déplacement imposé de 67.5 µm. Cela correspond à une épaisseur de GDL de 112.5 µm après compression, soit un taux de compression de 37.5%. Plusieurs tailles de motifs sont représentées avec $r_l = 1$, en incluant les motifs les plus larges (750 µm/750 µm), les plus fins (125 µm/125 µm) et la référence en compression uniforme. On choisit de représenter le déplacement vertical (axe z) des fibres par rapport à la surface basse, i.e. $u_z(\underline{x}) - u_z^{bas}$.

On peut tout d'abord commenter le profil de déplacement pour la compression uniforme. Contrairement aux modèles homogènes utilisés aux précédents chapitres, le profil de déplacement dans ce cas de charge n'est pas invariant dans le plan de la GDL (selon les directions latérales x et y). En effet, on observe des hétérogénéités locales liées à la microstructure fibreuse. Toutefois, le profil reste relativement régulier sous ce cas de chargement.

Le cas de la compression hétérogène avec le motif le plus large présente quant à lui les plus grandes hétérogénéités. Assez logiquement, on retrouve une plus grande compression sous les dents, tandis que la zone sous les canaux est moins impactée, avec une intrusion notable de la GDL dans les canaux. De plus, on observe que les régions situées sous les dents présentent un profil de déplacement similaire à ce qui est mesuré en compression uniforme.

On observe ensuite que lorsque la dimension des motifs diminue, les hétérogénéités sont de plus en plus faibles. Comme cela a été supposé à partir des résultats expérimentaux, on obtient enfin pour les motifs les plus fins un profil de déplacement extrêmement proche du profil obtenu en compression uniforme.

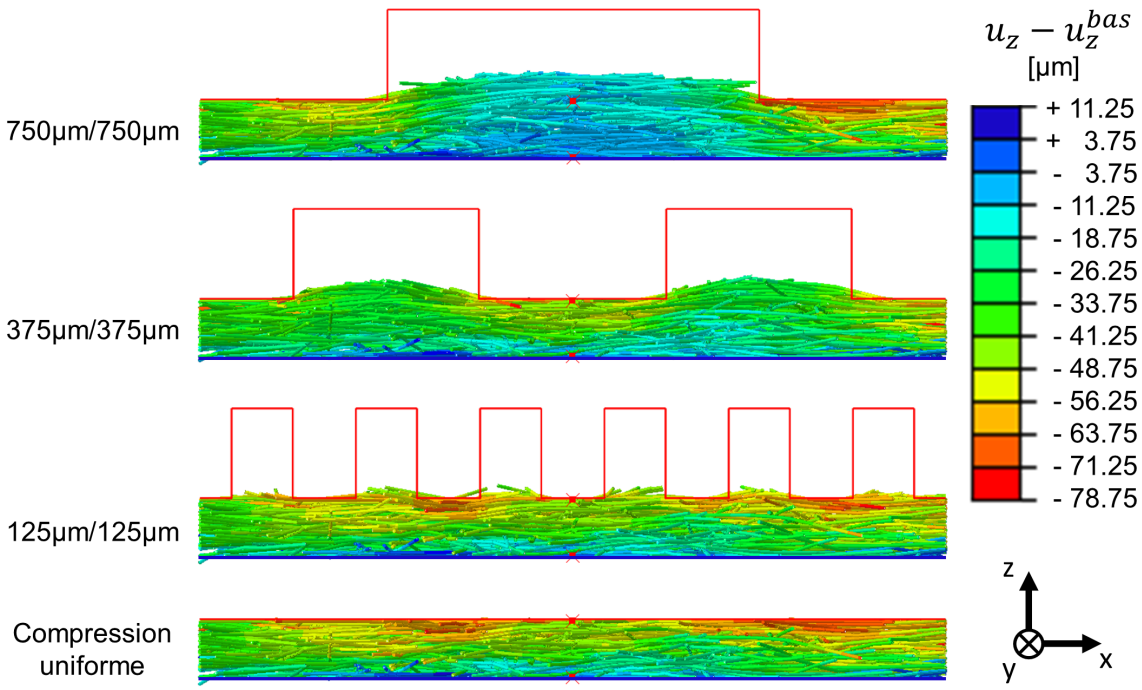


FIGURE 4.25 – Visualisation du profil de déplacement vertical des fibres sous compression hétérogène et uniforme, pour un déplacement imposé $d_{imp} = 67.5\,\mu m$.

Effet sur l'intrusion

On complète les observations qualitatives du profil de déplacement sous compression hétérogène par une comparaison quantitative de l'intrusion de la GDL dans les canaux. L'intrusion est estimée comme la différence entre le déplacement des fibres de la surface supérieure de la GDL sous les canaux et la position des dents (Fig. 4.26). Pour les canaux les plus fins, la répétition de motifs permet d'effectuer plusieurs mesures et donc d'estimer une dispersion d'intrusion. Pour les canaux les plus larges, comme le nombre de motifs est limité, plusieurs mesures du déplacement des fibres sont prises dans les canaux. Néanmoins, la dispersion est logiquement moindre pour ces géométries.

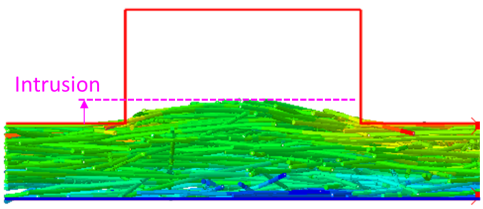


FIGURE 4.26 – Illustration de la mesure de l'intrusion dans les canaux.

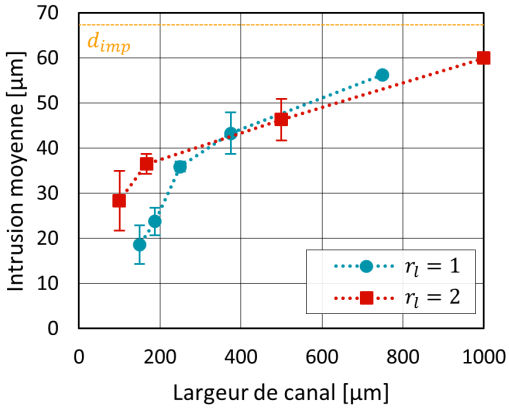


FIGURE 4.27 – Intrusion de la GDL en fonction de la largeur des canaux pour un déplacement imposé de $d_{imp} = 67.5\,\mu m$.

Les résultats obtenus pour un déplacement imposé $d_{imp} = 67.5\,\mu m$ sont présentés à la Figure 4.27, pour les motifs appliqués à la GDL de $1.5 \times 1\,mm^2$ avec $r_l = 1$ et $r_l = 2$. Comme attendu, on observe une intrusion croissante lorsque la taille des motifs augmente. En revanche, on n'atteint pas encore d'asymptote, qui pourrait se situer autour d'une intrusion égale à d_{imp}, signifiant que la GDL sous les canaux n'a pas été déformée par rapport à la zone sous les dents.

Une limitation notable du modèle est l'absence des ruptures de fibres. En effet, ce mécanisme est bien présent expérimentalement (cf sec. 3.3.1), mais n'est pas pris en compte dans le modèle. Avec des ruptures de fibres sous l'arête des dents, on pourrait en effet s'attendre à une augmentation de l'intrusion.

Réponse macroscopique et plastification des jonctions

Les Figures 4.28a et 4.29a présentent la réponse macroscopique de la GDL sous compression pour des motifs avec $r_l = 1$ et $r_l = 2$ respectivement. On compare les simulations au cas de référence défini en compression uniforme sur la même microstructure. De plus, on affiche sur les graphiques la réponse qui correspondrait à une compression uniforme de la GDL uniquement sous les dents, sans influence de la région sous les canaux. Celle-ci est obtenue en divisant la pression sous chargement uniforme par $(1 + r_l)$ (en trait pointillé noir sur les figures) [1].

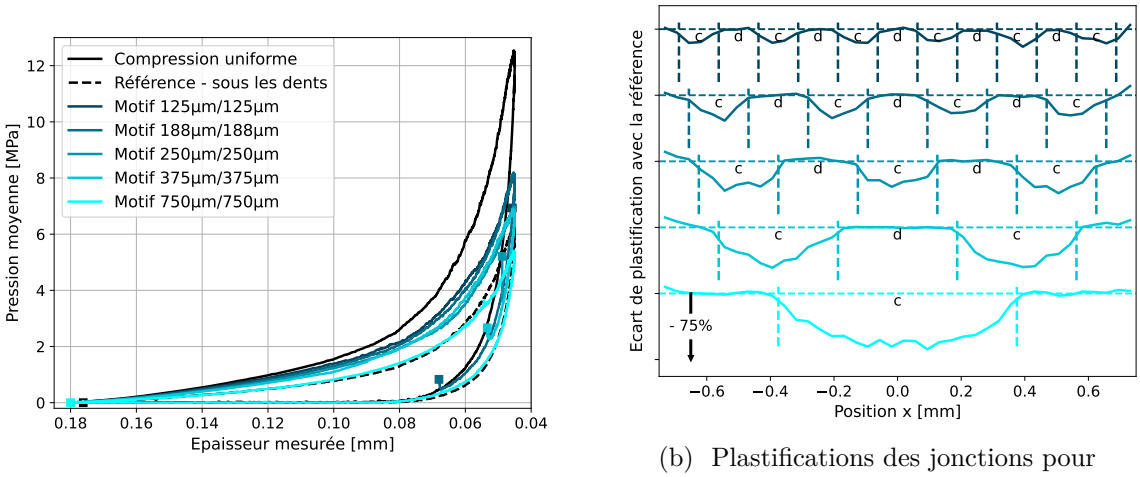
L'effet des motifs obtenu reproduit qualitativement la tendance observée expérimentalement. On remarque que la pression à appliquer pour atteindre un même taux de compression est plus faible pour la compression hétérogène que sous chargement uniforme. De plus, on remarque que les motifs les plus fins sont plus proches de la réponse en compression uniforme. A l'inverse, plus les motifs sont larges, plus on s'approche du cas limite d'une résistance mécanique macroscopique de la GDL obtenue par compression uniforme uniquement sous les dents (traits pointillés horizontaux sur les figures 4.28b et 4.29b). Cette réponse limite est en effet atteinte pour la plus grande largeur de motif, pour chacune des valeurs de r_l.

Par ailleurs, les simulations permettent d'extraire la distribution de plastification des jonctions le long de l'axe $\underline{e}_x$ (orthogonal aux motifs). Le volume simulé étant relativement petit, les résultats bruts obtenus sont logiquement assez bruités puisque l'on fait une moyenne sur un relativement faible nombre de jonctions (voir un exemple à la Figure 4.33). On choisit donc de représenter les résultats en traçant l'écart entre la plastification sous compression hétérogène et la référence en compression uniforme. Le choix de garder la même microstructure pour chaque simulation permet ainsi de soustraire ce bruit.

Ces courbes sont représentées aux Figures 4.28b et 4.29b. L'ordonnée indique l'écart du taux de plastification des jonctions par rapport à la référence établie en compression uniforme. L'échelle est identique pour toutes les tailles de motifs, la distance entre deux graduations en ordonnées représentant un écart de 75%. Les zones correspondant aux dents et aux canaux sont identifiées par des marques **d** et **c** sur le graphique. Les limites entre chaque région sont matérialisées par des traits verticaux.

1. Ce tracé est équivalent à comparer la pression calculée par rapport à la surface de contact en compression hétérogène à la compression uniforme (Fig. 3.20), mais en permettant le tracé sur un même graphique.

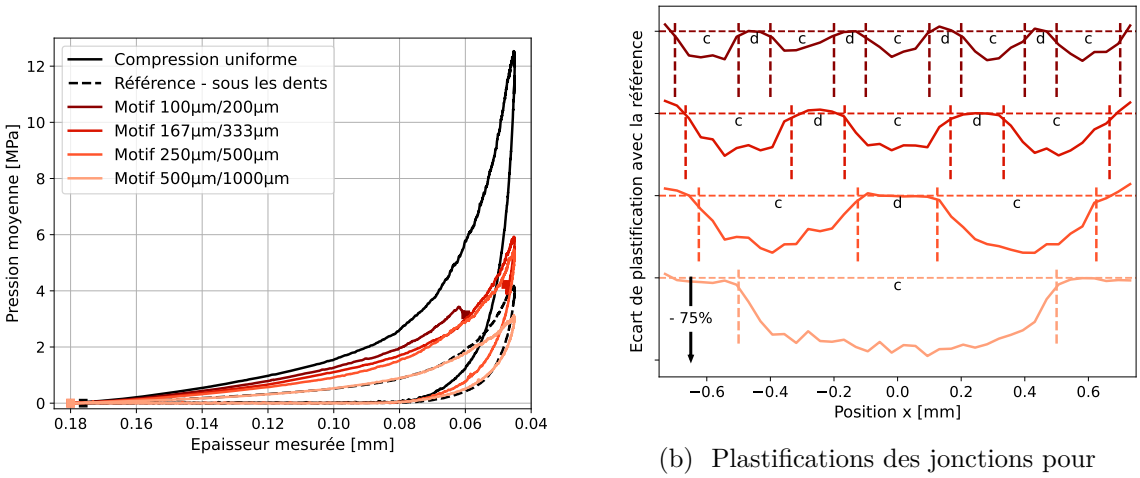
Ces graphiques mettent en évidence les effets des tailles de motifs sur le taux de plastification des jonctions. Ainsi, les canaux les plus larges induisent une forte chute de plastification, tandis qu'on obtient pour des motifs plus fins une réponse sensiblement proche de la compression uniforme. Dans tous les cas, on mesure sous les dents une réponse qui est identique au cas en compression uniforme, ce qui vient confirmer les observations faites à partir des profils de déformation.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée.

(b) Plastifications des jonctions pour $d_{imp} = 118\,\mu m$.

FIGURE 4.28 – Simulation de l'effet de la taille des motifs sur le comportement en compression macroscopique de la microstructure fibreuse et sur la plastification des jonctions pour $r_l = 1$.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée.

(b) Plastifications des jonctions pour $d_{imp} = 118\,\mu m$.

FIGURE 4.29 – Simulation de l'effet de la taille des motifs sur le comportement en compression macroscopique de la microstructure fibreuse et sur la plastification des jonctions pour $r_l = 2$.

En revanche, les tailles de motifs testées ne permettent pas de mettre en évidence l'asymptote atteinte expérimentalement. En effet, on avait observé pour la compression hétérogène une réponse mécanique macroscopique indépendante de la taille des motifs, lorsque la largeur des canaux excède 400 µm (Fig. 3.4, 3.5). On peut s'attendre qualitativement à ce qu'on ne descende pas en dessous de la réponse obtenue en comprimant uniquement la GDL sous les dents.

La Figure 4.30 présente une simulation réalisée sur un volume plus large ($3 \times 1\,mm^2$), de

manière à comparer la réponse sous des motifs 750 µm/750 µm et 1500 µm/1500 µm. On constate en effet que l'on obtient dans ce cas une réponse mécanique identique, et correspondant à la réponse de la GDL en compression uniforme sous les dents, sans effet de ce qui se produit sous les canaux. De plus, l'intrusion est dans le cas le plus large de 63.2 µm pour $d_{imp} = 67.5$ µm. En sachant qu'on mesure la position de la fibre moyenne de poutres à section circulaire de diamètre 7 µm, on atteint donc un cas où la GDL sous les canaux n'est pas déformée.

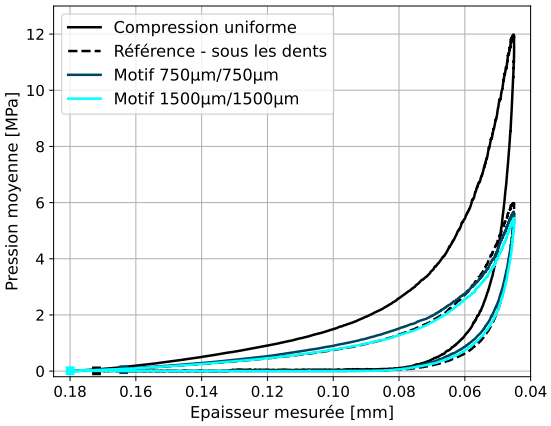


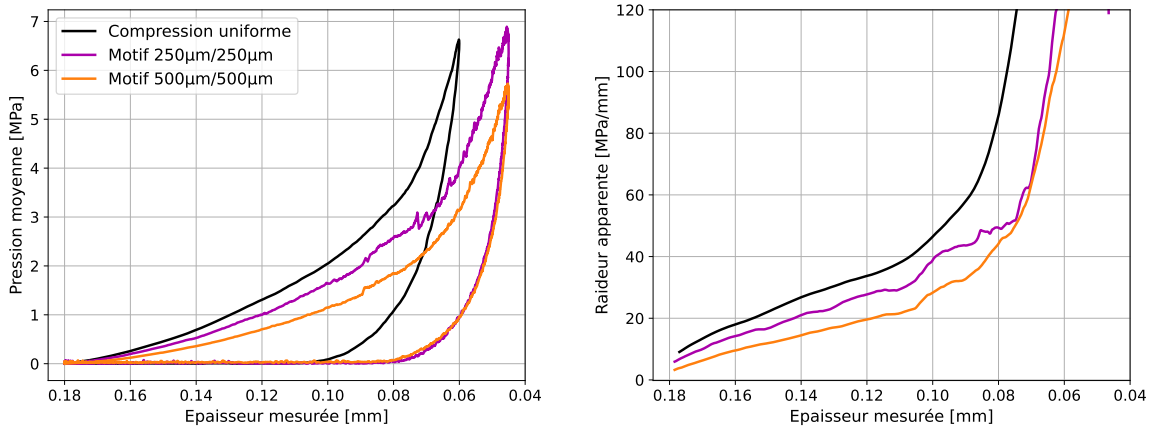
FIGURE 4.30 – Simulation de l'effet de la taille des motifs sur le comportement en compression macroscopique de la microstructure fibreuse pour des motifs très larges, sur une GDL de surface $3 \times 1\,\text{mm}^2$.

4.3.2.2 Rupture des liens sous compression hétérogène

Dans ce qui précède, l'effet des motifs sur une microstructure représentative d'une GDL sans traitement hydrophobe a été proposée. Cependant, il a été proposé suite à l'étude expérimentale que les inflexions observées sous compression hétérogène étaient justement liées à la rupture des liens PTFE entre les fibres (cf. section 3.3.2).

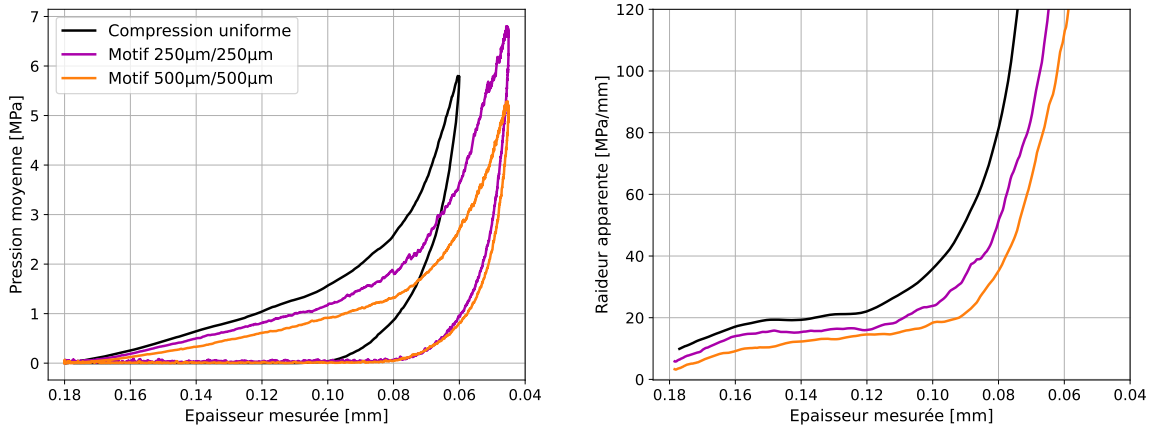
Dans cette section, on soumet à un chargement en compression hétérogène le modèle de jonction proposé pour tenir compte de l'effet du PTFE. Les Figures 4.31 et 4.32 présentent les résultats obtenus pour les modèles de branche 2a et 2b respectivement, avec les limites à ruptures identifiées en compression uniforme (cf. Table 4.3).

Néanmoins, la prise en compte de la rupture du PTFE ne permet pas de reproduire l'apparition ou l'accentuation des inflexions. En effet, dans le cas du modèle de branche 2a, sans inflexion sur la courbe en compression uniforme, les courbes obtenues pour les deux tailles de motifs ne présentent pas d'inflexion, avec une évolution monotone de la raideur (Fig. 4.31). Pour le modèle de branche 2b, qui contient une inflexion sur la courbe en compression uniforme, on observe même un effet contraire aux résultats expérimentaux (Fig. 4.32). En effet, on remarque dans les simulations que cette inflexion est accentuée pour les motifs les plus fins (250 µm/250 µm), et au contraire attenuée pour les motifs plus larges (500 µm/500 µm).



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs épaisseur mesurée.

FIGURE 4.31 – Influence des motifs sur la réponse macroscopique pour le modèle de jonction avec la branche 2a.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs épaisseur mesurée.

FIGURE 4.32 – Influence des motifs sur la réponse macroscopique pour le modèle de jonction avec la branche 2b.

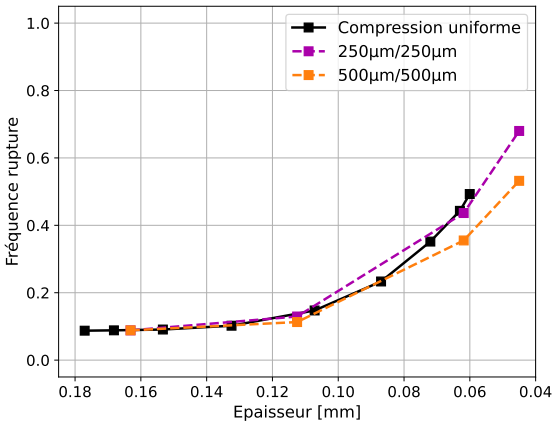
Pour expliquer l'incapacité du modèle à reproduire l'expérience, on représente à la Figure 4.33a l'évolution du taux de rupture moyen au cours du chargement pour chaque taille de motifs, pour l'exemple de la branche 2a. Comme en compression uniforme, il s'est avéré que les ruptures en mode I ne jouent pas un rôle significatif sur les résultats, et ne se produisent que lors de l'initialisation. On ne représente donc que le taux de rupture total, et les évolutions observées sont donc principalement dues aux ruptures en mode II.

L'hypothèse de ruptures des jonctions formulée à partir des résultats expérimentaux suppose une accentuation de ces ruptures sous l'effet de la compression hétérogène. L'effet des motifs se manifesterait avec une plus grande déformation de la GDL pour les motifs plus larges et donc des ruptures favorisées, tandis que les dents rapprochées joueraient un effet protecteur dans le cas des motifs fins.

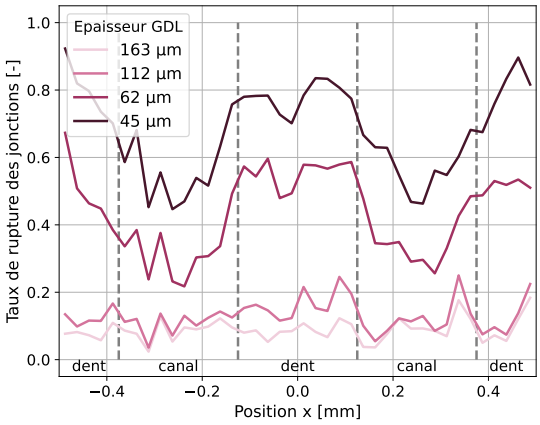
A l'inverse, dans les simulations, le taux de rupture sous compression hétérogène est inférieur au cas en compression uniforme, pour l'ensemble des points exportés. Lorsque l'on regarde le profil du taux de rupture des jonctions le long de la position x pour chacune des tailles de motifs

(Fig. 4.33b,c), on obtient une chute sous les canaux par rapport aux dents. Cet effet, analogue à la répartition de plastification commentée au précédent paragraphe (Fig. 4.28b, 4.29b), est contraire à l'hypothèse de départ d'une accentuation des ruptures sous l'effet de la déformation hétérogène.

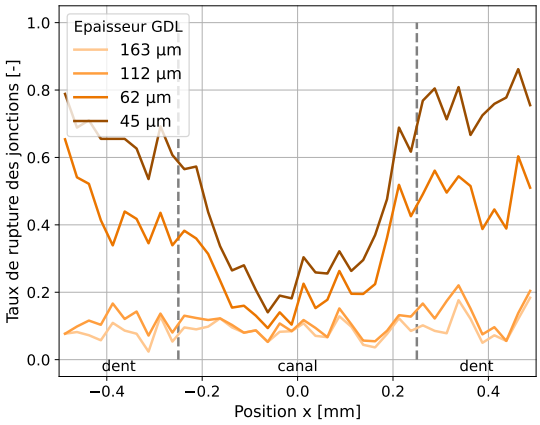
Cette baisse du taux de rupture des jonctions est plus importante lorsque le canal est plus large, ce qui explique l'effet des tailles de motifs mesuré à l'échelle macroscopique.



(a) Evolution du taux de ruptures au cours du chargement en fonction de la taille des motifs.



(b) Taux de ruptures sous des motifs 250 µm/250 µm.



(c) Taux de ruptures sous des motifs 500 µm/500 µm.

FIGURE 4.33 – Etude de l'état des jonctions sous l'effet du chargement hétérogène dans l'exemple du modèle 2a.

Limitations et voies d'amélioration du modèle

Le modèle proposé semble donc à ce stade inadéquat pour reproduire les inflexions mesurées expérimentalement.

L'idée d'une raideur additionnelle qui rompt à partir d'un certain déplacement limite est inspirée de la réponse macroscopique mesurée expérimentalement, et du fait que le comportement du matériau avec PTFE rejoint celui sans PTFE après l'inflexion. Par ailleurs, cette hypothèse avait été étayée par l'observation de ruptures du PTFE après test sous compression hétérogène

Le comportement expérimental de la GDL est bien reproduit par le modèle proposé en compression uniforme. Cependant, il échoue à prévoir les inflexions observées sous compression

hétérogène. En effet, l'accentuation des ruptures observée expérimentalement sous ce mode de chargement n'est pas reproduite par simulation.

Cette limite actuelle du modèle peut s'expliquer de plusieurs manières.

D'une part, la littérature rapporte que dans une GDL de type papier ou feutre, le PTFE est principalement localisé au niveau des surfaces externes de la GDL (Fig. 1.25) [54, 110, 113]. Cependant, par souci de simplicité, le PTFE est intégré à toutes les jonctions dans notre modèle, et se localise donc dans tout le volume du matériau. De plus, il se retrouve également autour des jonctions liant des fibres qui ne sont pas directement en contact, mais jusque $d = 5\,d_f$. Cette simplification pourrait jouer un rôle crucial sur l'endommagement du PTFE.

En effet, le mode de déformation de la GDL est similaire sous les dents que ce soit pour une compression uniforme ou hétérogène, tandis que la région sous les canaux est moins sollicitée. Ainsi, dans le cas d'une répartition homogène du PTFE, on obtient moins de ruptures pour les canaux plus larges (Fig. 4.33) et donc une inflexion moins marquée dans la réponse macroscopique de la GDL.

A l'inverse, dans le cas de la répartition réelle du PTFE au niveau des surfaces, on peut s'attendre à ce que l'effet de la compression hétérogène soit bien plus marqué. Dans ce cas, l'effet de la déformation dans le volume est moins prédominant, et l'apparition de ruptures est plutôt le fait de la rupture du PTFE sur la couche supérieure. Cette couche supérieure est alors plus distordue sous la compression hétérogène des motifs dents/canaux qu'en compression uniforme.

D'autre part, les ruptures de fibres pourrait également influencer la rupture du PTFE sous chargement hétérogène. En effet, la rupture des fibres au niveau des arêtes aurait tendance à relâcher la déformation dans cette zone, et donc augmenter la contrainte qui est appliquée aux jonctions. Or, celles-ci n'ont pas été intégrées dans le modèle éléments finis à l'échelle de la microstructure, mais sont bien présentes expérimentalement (cf. section 3.3.1). On peut s'attendre à ce que ces ruptures influencent le comportement macroscopique et local de la GDL. En particulier, l'intrusion de la GDL dans les canaux est probablement sous-estimée dans notre cas (Fig. 4.27).

Enfin, le modèle proposé présente plusieurs limitations en lui-même. D'un point de vue pratique, l'ajout d'une seconde branche au modèle sans PTFE paraît acceptable, puisque le PTFE vient englober les pastilles carbonées correspondant à la première branche (Fig. 4.4). Toutefois, la paramétrisation de cette seconde branche peut être discutée.

Premièrement, le critère a été formulé en fonction de la relation force - allongement, comme pour la première branche, plutôt qu'en fonction de la déformation. Pour le cas des pastilles carbonées, ce critère semble cohérent puisqu'il sert à modéliser le frottement des pastilles s'opposant au déplacement de la fibre. Cela n'aurait donc pas de sens d'indiquer un critère en déformation, dépendant de la distance initiale entre les deux fibres. En revanche, dans le cas de la liaison PTFE, on regarde plutôt l'effet du matériau polymère, qui pourrait être mieux représenté avec

une formulation en fonction de la déformation. Le critère de rupture associé gagnerait aussi à être défini en fonction de la déformation, plutôt que de l'allongement du ressort qui induit une rupture pour des déformations plus faibles lorsque la longueur initiale est plus grande.

Deuxièmement, le mode de rupture choisi pourrait être inadapté au matériau représenté. En effet, on définit une rupture fragile, avec dans le modèle numérique un coefficient multiplicatif qui vaut 0 ou 1 pour un ressort rompu ou sain respectivement. La ruine du PTFE pourrait éventuellement être mieux représentée par un critère de plasticité ou d'endommagement [203-205].

De nombreuses voies d'amélioration permettraient ainsi de mieux modéliser l'effet du PTFE. Toutefois, il n'est pas possible d'exclure à ce stade que les inflexions sur la courbe de compression hétérogène soient reliées à un autre mécanisme local et ne puissent donc pas être expliquées par la rupture du PTFE.

4.3.3 Conclusion sur l'évaluation numérique de l'impact des motifs

- Le cas de compression hétérogène de la microstructure par des motifs dents/canaux est implémenté.
- L'utilisation de la même microstructure pour tous les essais a permis de s'affranchir de la dispersion entre les tirages. Cela permet d'ailleurs d'évaluer l'impact des motifs, à partir du profil de déplacement et de l'allongement plastique des jonctions.
- La tendance expérimentale sur l'effet des motifs est reproduite :
  - Sous les canaux fins, l'état de la GDL est très proche du cas de compression uniforme pour l'ensemble des critères : profil de déplacement, réponse macroscopique, allongement plastique des jonctions, intrusion très faible.
  - Les régions sous chaque dent se comportent comme en compression uniforme. Pour les canaux larges, on tend vers un cas limite correspondant à une compression uniforme sous les dents sans influence notable de la région sous les canaux.
- En revanche, la modélisation proposée pour expliquer les interprétations sur la courbe expérimentale apparaît infructueuse. Cela peut indiquer que l'hypothèse de rupture du PTFE est mal prise en compte dans le modèle, et plusieurs voies d'amélioration sont évoquées : prise en compte des hétérogénéités de répartition du PTFE, modélisation des ruptures de fibres, formulation du modèle de seconde branche.

4.4 Conclusions

Ce quatrième chapitre décrit la modélisation de la compression de la GDL à l'échelle de sa microstructure, à la fois sous chargement uniforme et hétérogène. Une démarche complète est mise en place, avec (i) la caractérisation des données d'entrée pour la génération de la microstructure, (ii) la calibration des paramètres inconnus ou incertains sur la morphologie et les lois matériaux et (iii) l'évaluation de l'effet de la compression hétérogène.

Du fait du choix de la GDL SGL 22BB comme matériau d'étude, il est nécessaire de considérer les différents constituants contenus dans la microstructure dont notamment le liant et les additifs conducteurs. Les différents travaux à l'état de l'art prenant en compte le liant dans la microstructure générée se concentrent sur l'étude des propriétés de transport [111, 119, 120, 162, 163]. A l'inverse, les quelques articles sur le comportement mécanique considèrent une structure uniquement constituée de fibres, avec des jonctions représentées par des contacts adhésifs entre les fibres [164, 171].

On propose dans ce travail un modèle original des jonctions entre les fibres, qui représente l'effet des additifs par une loi élastoplastique avec écrouissage. Cette loi est ensuite enrichie pour modéliser l'ajout du PTFE par un ressort additionnel avec un critère de rupture. La réponse macroscopique du matériau obtenue ne permet cependant pas de valider ce dernier modèle.

La microstructure de la GDL est mieux connue à l'issue de cette étude. La démarche d'identification des paramètres a mis en évidence la morphologie particulière des jonctions. La calibration des paramètres du modèle a ensuite permis d'identifier l'influence des différents paramètres sur la réponse macroscopique du matériau.

De plus, les mécanismes locaux intervenant lors de la compression hétérogène du matériau sont mis en avant. Le modèle illustre particulièrement l'influence des largeurs de motifs et la différence notable entre les canaux fins et larges.

Plusieurs critères ont été exploités pour cela. La réponse macroscopique du matériau correspond à ce qui a pu être mesuré expérimentalement aux précédents chapitres. Dans cette étude, elle est complétée par la visualisation du déplacement vertical des fibres au cours du chargement, la mesure de l'intrusion, ainsi que l'enregistrement de l'état des jonctions.

En revanche, l'ajout du PTFE sous la forme d'une deuxième branche au modèle de jonction n'a pas permis à ce stade de reproduire les résultats expérimentaux. En effet, les inflexions mesurées qui étaient à l'origine de cette hypothèse n'ont été reproduites pour aucun jeu de paramètres appliqués à cette seconde branche.

Cela n'élimine pas non plus l'influence du PTFE sur ces inflexions, puisque cette hypothèse bénéficie de plusieurs arguments expérimentaux. Les voies d'amélioration évoquées concernent la répartition spatiale du PTFE, l'effet couplé avec les ruptures de fibres, ainsi que la modélisation du PTFE en elle même. Autrement, il est possible que ces effets particuliers trouvent une autre explication.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Ce dernier chapitre dresse les différentes conclusions de l'étude du comportement de la GDL sous le chargement représentatif de l'application PEMFC. En particulier, on refait le lien entre les résultats mis en évidence et les problématiques de l'assemblage et du fonctionnement des piles.

On dressera ensuite les différentes perspectives ouvertes par les travaux présentés. Ceux-ci concernent notamment l'extension vers des cas de charges plus complets et d'autres référence de GDL, ainsi que la valorisation des outils numériques mis en place pour aller vers les simulations multiphysiques du fonctionnement des PEMFCs.

5.1 Comportement mécanique de la GDL

Le travail effectué lors de cette thèse met en place une démarche multi-échelles visant à améliorer la compréhension du comportement mécanique des couches de diffusion de gaz en considérant un chargement représentatif de l'assemblage des cellules PEMFC.

Cet objectif a été motivé par une étude préliminaire de l'état de l'art. Celle-ci a mis en lumière une méconnaissance du comportement de la GDL face aux motifs dents/canaux des plaques bipolaires. En effet, dans la majorité des études disponibles dans la littérature, la GDL est considérée comme un matériau continu avec un comportement homogène. Elle est donc caractérisée et modélisée comme telle, avec des modèles de matériaux homogènes extrapolés à partir d'essais sous chargements uniformes.

Dans un premier temps, cette démarche classique est appliquée afin de définir une référence pour la suite des travaux. La GDL SGL SIGRACET® 22BB sélectionnée pour notre étude est caractérisée sous compression uniforme. Deux modèles de comportement mécanique homogènes issus de la littérature sont ensuite implémentés dans COMSOL Multiphysics, et comparés.

Le modèle de Kleemann, qui modifie une relation élastique linéaire orthotrope avec un module d'Young hors-plan dépendant de la déformation [48], est le plus simple à mettre en place. Néanmoins, il est réversible et ne représente que le comportement original de la GDL. Le modèle de Carral et Mele est quant à lui fondé sur les relations de van Wyk - Toll, issues du domaine des matériaux fibreux [130, 146, 148]. Leur modèle représente le comportement cyclique de la GDL, mais a nécessité un travail complémentaire pour le passage en grandes transformations.

Ces deux modèles sont ajustés et validés sur la base d'essais en compression uniforme.

Dans un second temps, on confronte la GDL à un chargement plus représentatif de l'assemblage PEMFC. En effet, l'état de l'art a mis en avant le lien fort entre les déformations hétérogènes de la GDL sous les motifs dents/canaux des plaques bipolaires et le fonctionnement des cellules. Le comportement mécanique de la GDL sous la compression hétérogène est donc évalué grâce à un montage expérimental original d'empilements d'échantillons intercalés avec des tampons usinés. L'effet de la taille des motifs dents/canaux est évalué grâce à plusieurs tampons usinés ayant des dimensions différentes.

La réponse expérimentale mesurée a mis en avant deux effets particuliers. D'une part, on remarque des effets d'échelle, avec une réponse mécanique proche de la compression uniforme pour les motifs les plus fins, et à l'inverse une dimension limite atteinte pour les motifs les plus larges. D'autre part, des inflexions sont mises en évidence sur les courbes épaisseur - pression pour les motifs suffisamment larges, indiquant un nouveau mécanisme de déformation sous compression hétérogène. Les simulations réalisées avec les modèles homogènes précédemment introduits ne permettent de reproduire cette dernière observation pour aucun des cas implémentés.

Des hypothèses fondées sur des mécanismes à l'échelle de la microstructure sont proposées. En particulier, on interprète les inflexions observées comme la conséquence de ruptures des liens PTFE entre les fibres, qui seraient favorisées par le chargement hétérogène. Cette hypothèse est appuyée par la comparaison de la réponse macroscopique d'une référence de GDL avec et sans traitement hydrophobe qui illustre l'influence du PTFE sur les inflexions, ainsi que des visualisations de ruptures au MEB.

Cependant, l'étude macroscopique du comportement du matériau n'apporte pas de preuve quantitative sur les mécanismes microstructuraux invoqués. De plus, les méthodes de visualisation ne constituent également qu'un argument qualitatif sur les phénomènes. Enfin, les simulations éléments finis utilisées pour appuyer l'hypothèse présentent de sérieuses limites.

On choisit donc de mettre en place un modèle de compression de la GDL à l'échelle de la microstructure afin d'affiner la compréhension des phénomènes locaux. La stratégie mise en place consiste à calibrer dans un premier temps un modèle par rapport au comportement de la GDL non imprégnée de PTFE, puis d'ajouter dans un second temps l'effet supposé du traitement hydrophobe.

Pour commencer, un algorithme de génération de la microstructure est implémenté. Celui-ci nécessite la connaissance des données structurales à introduire comme entrées du modèle. Néanmoins, toutes les propriétés ne peuvent pas être estimées précisément à partir de techniques de visualisation. La plupart des paramètres du modèle sont calibrés à partir d'un dialogue essais - calculs sur le modèle mécanique, avec les essais de compression uniforme sur le matériau sans PTFE comme référence expérimentale.

Le modèle éléments finis qui est mis en place nécessite en particulier un modèle de jonction avec des ressorts élastoplastiques qui vise à représenter l'influence du liant et des additifs carbonés. Le PTFE est ensuite représenté par l'ajout d'une seconde branche au premier modèle, qui consiste en un ressort avec une limite à rupture exprimée en fonction de l'allongement.

Cette microstructure numérique est ensuite confrontée au chargement hétérogène par les motifs dents/canaux. L'effet d'échelle lié à la dimension des motifs est qualitativement reproduit. En particulier, il permet de confirmer l'hypothèse d'un comportement de la GDL sous les dents similaire à la compression uniforme, comparé à un chargement bien plus faible sous les canaux. Cette observation est d'autant plus marquée pour les canaux larges, tandis que les canaux plus fins induisent un état de déformation très proche de la compression uniforme.

En revanche, le modèle de PTFE proposé s'est montré insuffisant pour reproduire les inflexions mesurées expérimentalement. Une discussion critique est proposée pour comprendre le comportement macroscopique avec le modèle proposé, et plusieurs pistes ont été évoquées pour se rapprocher de mécanismes plus réalistes.

Ce modèle fait partie des premières études mécaniques à l'échelle de la microstructure de la GDL. Il se démarque par rapport à la littérature par le choix de représenter les fibres par des éléments poutres, ce qui permet de diminuer le temps de calcul. De plus, une attention particulière est portée aux modèles de jonctions, qui sont représentées par des éléments utilisateurs plutôt que des contacts adhésifs. Toutefois, il s'agit d'une première ébauche de modèle auquel il reste de nombreux points d'amélioration et perspectives, qui seront détaillés à la section 5.3

5.2 Impact des connaissances générées sur les systèmes PEMFCs

L'étude de l'état de l'art des piles à combustibles a mis en avant l'impact important de la mécanique sur les performances électrochimiques. A l'issue de l'étude du comportement de la GDL sous compression hétérogène, cette section vise donc à estimer l'influence potentielle des nouvelles connaissances générées sur l'assemblage et le fonctionnement des piles

Modélisation du procédé d'assemblage par pressage à chaud

Dans certains cas, la mise en forme des AMEs requiert une étape de pressage à chaud [206-208]. Cette étape a pour but d'améliorer la cohésion entre les différents composants. Parfois intégrée en amont, la GDL subit alors une précharge en compression uniforme jusqu'à une pression qui peut atteindre plusieurs mégapascals (e.g. 2.75 MPa dans [207]), avant même d'être confrontée au chargement hétérogène par les motifs dents/canaux.

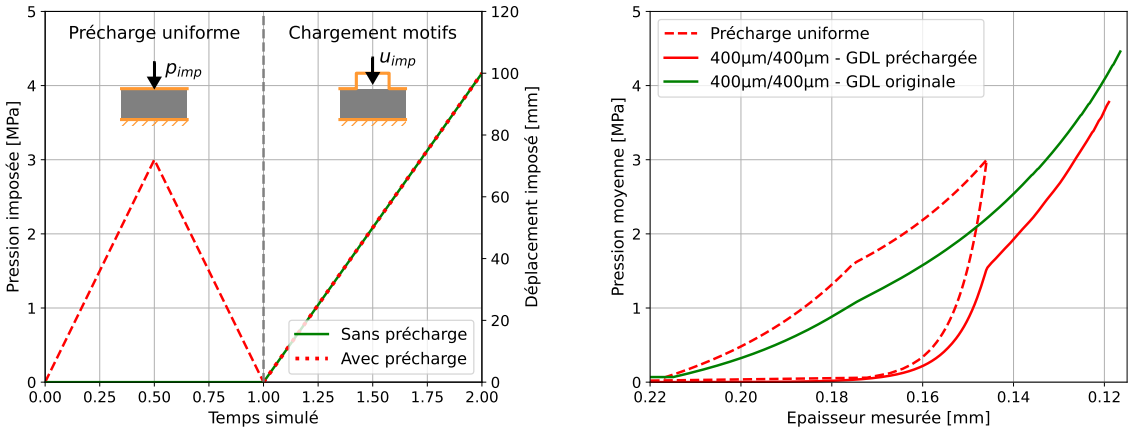
La Figure 5.1 montre un exemple de simulation menée avec le modèle de Carral et Mele (cf. section 2.2.3), en comparant la réponse obtenue pour le chargement hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm d'une GDL saine (en vert) et ayant subi une précharge de 3 MPa (en rouge).

Dans le second cas, on observe que la réponse mécanique simulée ne rejoint pas le comportement de la GDL soumise directement au chargement hétérogène. Sous les dents, on pourrait s'attendre à ce que le comportement pour le chargement uniforme soit rejoint au-delà d'un certain point. En revanche, la déformation résiduelle de la GDL suite à la précharge induit une plus faible résistance de la zone sous les canaux, et ainsi une pression à appliquer plus faible pour atteindre la même déformation.

Dans le cas d'une pression d'assemblage imposée de 1 MPa à l'assemblage après l'éventuelle étape de pressage à chaud, cela indiquerait une augmentation du taux de compression de la GDL de plus de 60%.

Cette simulation préliminaire indique donc l'importance de bien comprendre l'effet de l'étape de pressage à chaud sur le comportement de la GDL. En effet, celle-ci modifie significativement l'estimation des caractéristiques de la GDL au cours de l'assemblage, ainsi que les simulations du fonctionnement électrochimique des cellules sous chargement hétérogène.

Or, cette simulation a été réalisée avec un modèle homogène de GDL, qui a présenté d'importantes limitations sous compression hétérogène (cf. section 3.2.3). La fiabilité des résultats obtenus peut donc être interrogée. Cette discussion met donc en évidence le besoin d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu sous le chargement hétérogène.



(a) Amplitude du chargement simulé. (b) Epaisseur mesurée - pression moyenne.

FIGURE 5.1 – Exemple de procédé d'assemblage de la GDL avec précharge, simulé avec le modèle de Carral et Mele [130].

Contrôle du serrage

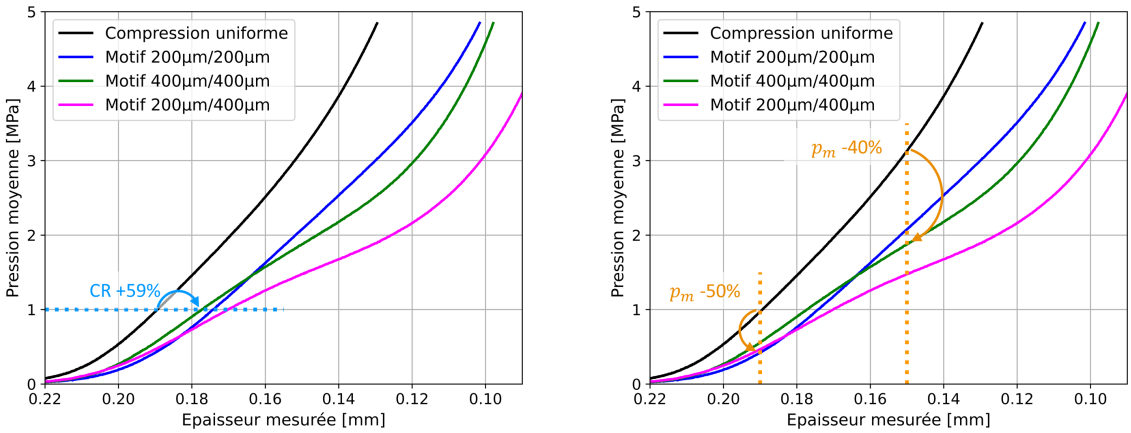
La présente étude a mis en évidence un écart entre la réponse de la GDL à la compression hétérogène par des motifs dents/canaux par rapport à la compression uniforme, pourtant largement utilisée pour la caractérisation du matériau [48, 65, 84, 92, 145, 179, 209]. En pratique, ces différences dans la déformation de la GDL ne sont pas prises en compte lors de l'assemblage des PEMFC, depuis la monocellule de laboratoire à l'échelle de la pile complète, bien que le comportement macroscopique, la répartition des contraintes associées et l'intrusion de la GDL ne soient pas similaires.

La Figure 5.2 illustre les écarts mesurés entre le comportement de la GDL en compression uniforme (en noir) et par des motifs de 200 µm/200 µm, 400 µm/400 µm et 200 µm/400 µm. Les écarts relevés sont reportés au Tableau 5.1.

D'une part, sous une pression moyenne contrôlée de 1 MPa [77], l'épaisseur de la GDL sous les dents peut être systématiquement surestimée, avec une épaisseur mesurée d'environ 170 µm à 180 µm au lieu de 190 µm (Fig. 5.2a).

TABLE 5.1 – Erreur d'estimation des caractéristiques de chargement de la GDL sous chargement hétérogène par rapport au chargement uniforme.

Motif	Ecart de CR pour $p_{imp} = 1\,\text{MPa}$	Ecart de pression moyenne $e_{imp} = 190\,\mu\text{m}$	$e_{imp} = 150\,\mu\text{m}$
200 µm/200 µm	+59%	-56%	-34%
400 µm/400 µm	+47%	-43%	-40%
200 µm/400 µm	+75%	-52%	-53%



(a) Ecarts du taux de compression CR à pression imposée $p_{imp} = 1\,\text{MPa}$.

(b) Ecarts de pression moyenne p_m à épaisseur imposée $e_{imp} = 190\,\mu\text{m}$ et $e_{imp} = 150\,\mu\text{m}$.

FIGURE 5.2 – Illustration de l'erreur d'estimation des caractéristiques de la GDL sous chargement hétérogène par rapport au chargement uniforme.

Cette erreur peut conduire à une sous estimation du taux de compression de la GDL, et donc une surestimation de sa porosité et de ses propriétés de transport [32-34].

D'autre part, lorsque l'épaisseur de la GDL est contrôlée à l'aide de cales [35, 82], la pression moyenne dans le cas de la compression hétérogène est surestimée par les données de référence. En effet, pour atteindre une pression cible de 1 MPa, les essais de compression uniforme préconiseront des cales de 190 µm. En pratique, la pression moyenne obtenue avec les différents motifs est de l'ordre de 0.5 MPa, soit 50% d'erreur (Fig. 5.2b). Cet écart diminue et se différencie suivant les motifs lorsque l'épaisseur décroît, mais reste très élevé et toujours supérieur à 30%.

Par conséquent, l'amplitude des contraintes dans l'assemblage, qui contrôle notamment la résistance de contact, est considérablement affectée. Toutefois, les simulations à l'échelle de la microstructure montrent que le profil de déformation de la GDL sous les dents est très proche du comportement en compression uniforme, quelle que soit la taille des motifs (cf. section 4.3.2). En particulier, la pression de contact qui influe sur les résistances d'interface électrique et thermique [31, 48, 53, 54] ne devrait pas être trop éloignée de l'estimation sous chargement uniforme. Les écarts mesurés macroscopiquement se traduisent au niveau du contact entre le MPL et la membrane, avec une chute de pression sous les canaux. Cette erreur croît avec la largeur des canaux, tandis que la pression est bien plus homogène pour les motifs fins.

Lien avec les hétérogénéités de fonctionnement et le vieillissement

Nous avons évoqué au Chapitre 1 l'effet néfaste des hétérogénéités de fonctionnement des piles sur la durabilité des cellules (section 1.1.2). L'étude de l'effet des tailles de motifs a mis en évidence que le choix de motifs fins réduit l'écart de déformation entre les régions situées sous les canaux et sous les dents. En s'approchant de l'état de déformation en compression uniforme, on peut alors s'attendre à réduire les hétérogénéités de fonctionnement, ce qui doit permettre de mieux contrôler le vieillissement des cellules.

Par ailleurs, notre hypothèse majeure pour expliquer les inflexions mesurées sur la réponse mécanique sous compression hétérogène est la rupture des liens PTFE entre les fibres. La perte d'hydrophobicité de la GDL est considérée dans plusieurs travaux de simulation du fonctionnement des piles, car c'est une conséquence connue du vieillissement des cellules [158, 186, 210, 211]. Cela s'accompagne d'une dégradation des performances, d'une accentuation des phénomènes de noyage et des hétérogénéités de fonctionnement. Ainsi, le chargement hétérogène de la GDL peut accentuer ces phénomènes négatifs si l'hypothèse de la perte du PTFE est avérée. Là encore, les phénomènes sont moins marqués dans le cas des canaux les plus fins, pour lesquels les inflexions mesurées sont plus discrètes et les ruptures de PTFE supposées moins présentes.

Précision des simulations multiphysiques

Nous avons vu que la déformation de la GDL a un impact particulier sur sa porosité, sa tortuosité et son intrusion dans les canaux, valeurs qui influencent fortement les performances globales de la pile à combustible (cf. section 1.2.2). Cependant, la présente étude a souligné qu'un modèle numérique de GDL basé sur une caractérisation classique en compression uniforme ne permet pas de prédire correctement la réponse du matériau en compression hétérogène. Par conséquent, l'écart entre la déformation simulée et la déformation expérimentale peut modifier de manière significative la prédiction de la chute de pression le long des canaux et les propriétés locales de la GDL. Consécutivement, cela va réduire la précision de la simulation multiphysique qui vise à prédire la performance depuis l'échelle locale des motifs dents/canaux jusqu'à l'échelle globale de l'empilement [62, 80, 85, 212].

5.3 Perspectives

5.3.1 Limitations et amélioration du modèle mécanique de microstructure

Le travail de simulation à l'échelle de la microstructure apporte une démarche originale par rapport à la littérature. A ce stade, l'outil construit donne principalement une idée qualitative du comportement de la GDL à l'échelle de sa microstructure, en explorant l'influence des différents mécanismes locaux. Toutefois, comme cela a été mentionné plus haut, il s'agit d'une première version de modèle, qui présente encore un certain nombre de limitations, et plusieurs points d'amélioration peuvent être relevés.

Dimension du VER La section 4.1.3 a mis en évidence une dimension minimale de microstructure de $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$ pour être statistiquement représentatif de la GDL. Cependant, pour réduire le temps de calcul, les différentes études de sensibilité des paramètres et d'effet de la taille des motifs ont été réalisées sur un volume plus réduit. Il serait donc pertinent de mener des simulations sur des volumes représentatifs.

De manière complémentaire, une amélioration du modèle concerne les conditions limites du domaine. En effet, on applique dans notre étude soit une simple condition de non pénétration dans les surfaces latérales (compression uniforme), soit un déplacement nul dans la direction normale aux surfaces (compression hétérogène). A terme, des conditions limites de périodicité permettraient d'éliminer plus efficacement les effets de bord.

Vitesse de chargement Dans l'ensemble des simulations, la vitesse de chargement est cinq ordres de grandeur plus élevée que l'expérience, à nouveau pour réduire le temps de calcul. Bien que l'on ait pris garde à limiter les effets d'inertie pour simuler ce chargement quasi statique, il serait pertinent de mener quelques simulations avec une vitesse plus basse pour s'assurer de l'absence d'effet indésirable.

Stabilité du modèle Une piste de travail essentielle concerne la stabilité du modèle. A la section 4.2.2, les problèmes de convergence observés pour une valeur trop élevée de la raideur élastique des jonctions k_1 ont imposé un compromis. La valeur sélectionnée assure en effet la robustesse du modèle, mais en dégradant la description de la décharge et de l'hystérésis du comportement mécanique de la GDL. Ainsi, l'amélioration la stabilité du modèle permettraient d'augmenter la valeur de k_1, afin de mieux reproduire le comportement cyclique du matériau.

De plus, la raideur en torsion des jonctions a été négligée dans les modèles mis en place dans le cadre de cette thèse. En effet, une convergence dégradée a été obtenue dans le cas de simulations menées en intégrant cette raideur (à la manière du modèle de Chatti et al. [192]). Pourtant, certaines observations microstructurales semblent indiquer que les jonctions pourraient aussi s'opposer à une rotation relative des fibres (cf. Fig. 4.4), et un modèle plus stable permettrait d'approfondir cet effet.

Ruptures de fibres Non représentées dans nos simulations, les ruptures de fibres sont bien présentes lors du chargement hétérogène de la GDL. Bien que leur effet sur les inflexions soit supposé limité (cf. section 3.3.1), elles peuvent modifier le comportement macroscopique et les mécanismes locaux de la GDL sous compression. Ainsi, il semblerait pertinent de les prendre en compte dans un futur modèle. Pour ce faire, une piste serait l'intégration d'un critère de rupture en traction des fibres, qui serait activé par la flexion de ces dernières.

Approfondissement de l'effet du PTFE Plusieurs pistes ont été mentionnées au Chapitre 4 pour améliorer la prise en compte du PTFE dans le modèle, et tenter ainsi de reproduire les observations expérimentales (section 4.3.2.2).

Connaissance de la microstructure Le modèle repose sur de nombreuses hypothèses et paramètres calibrés à partir des simulations. La connaissance de la microstructure pourrait être complétée par la multiplication des visualisations sur la microstructure, à la fois pour des échantillons sains et sous compression. En particulier, il serait instructif de réaliser des essais de compression de la GDL sous chargement uniforme et hétérogène avec un suivi sous tomographie aux rayons X. De tels travaux ont été par exemple proposés dans la littérature, via des études sur des tomographes de laboratoire [34, 61] ou en synchrotron [33, 113, 157]. Deux propositions ont été déposées à l'ESRF, pour lequel un outil de compression in-situ a déjà été mis en place [213], avec néanmoins un retour négatif.

Validation expérimentale du modèle Dans toute notre étude, on calibre le modèle à partir de la réponse macrsocopique sous compression uniforme. Cependant, on n'a pas eu l'opportunité de proposer une validation expérimentale sur la base d'autres critères.

Une piste pourrait être le développement d'un montage de mesure de l'intrusion sous chargement. Cela peut se faire soit par la visualisation de la GDL chargée plutôt que des échantillons relachés (mesure optique en laboratoire ou tomographie), ou alors en trouvant un moyen de figer l'état de déformation de la GDL, au sein d'une résine durcie par exemple.

Intégration du MPL A terme, l'intégration du MPL dans le modèle semble être une piste de travail très intéressante. Expérimentalement, celui-ci a montré une influence notable sur le comportement du matériau, modifiant également l'allure des inflexions (Fig. 3.6).

En comparant les ordres de grandeur, le microporeux peut a priori être considéré comme un matériau continu à l'échelle du support fibreux des GDL [52, 114]. Il faudrait alors être capable de le caractériser expérimentalement et indépendamment de la GDL. Cependant, ce type d'essai est compliqué à mener sur un MPL seul, qui présente généralement une faible tenue mécanique. Une autre solution serait de déposer des MPL sur des supports au comportement connu (métallique ou polymère), à solliciter en compression avant d'extrapoler le comportement du MPL seul. Des essais de microindentation pourraient également être envisagés, de manière à être capables de prédire l'effet du chargement du MPL par des fibres individuelles.

5.3.2 Vers un cas d'étude plus général

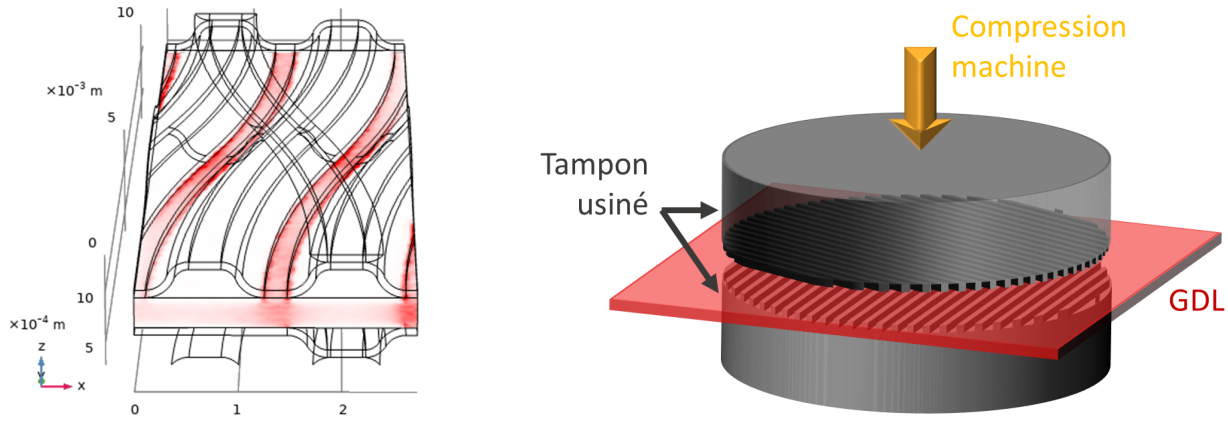
Dans l'ensemble des travaux menés, nous avons considéré un cas particulier d'assemblage, correspondant à une configuration symétrique de motifs dents/canaux alignés, avec la référence de GDL SGL 22BB. Dans cette section, on décrit les étapes pour aller vers un cas de chargement plus général

Cas de chargement hétérogène

D'une part, il semblerait pertinent de s'intéresser à des chargements hétérogènes plus complexes. En effet, le cas considéré des motifs dents/canaux se faisant face constitue un cas particulier.

En gardant des canaux rectilignes, le cas de dents décalées sollicite la membrane en cisaillement (Fig. 1.20) [106]. On peut donc s'attendre à modifier certains aspects de la réponse expérimentale, par exemple en diminuant l'influence des ruptures de fibres, qui devraient être limitées lorsque les motifs sont complètement déphasés (dents face aux canaux, Fig. 1.20c).

De plus, il existe plusieurs designs de plaques bipolaires embouties qui intègrent par exemples des canaux ondulés (Fig. 5.3a). Dans ce cas, les GDLs ne sont la plupart du temps pas situées entre des dents se faisant face, mais confrontées à un chargement plus complexe.



(a) Exemple de design de plaque bipolaire avec canaux ondulés.

(b) Montage expérimental pour évaluer l'influence un angle entre les motifs des deux plaques bipolaires.

FIGURE 5.3 – Illustration d'un chargement plus complexe et d'une méthode expérimentale pour l'évaluer. Le schéma avec les canaux ondulé est issu de simulations réalisées par Fabien MONS-QUENDO dans le cadre d'une alternance réalisée au laboratoire.

Les travaux expérimentaux menés durant cette thèse ont mis en évidence la réponse particulière de la GDL sous la compression hétérogène des motifs dents/canaux, dans le cas symétrique considéré. En raison de la complexité du matériau, on peut s'attendre à de nouveaux effets particuliers sous les chargements complexes mentionnés. Il apparait donc primordial de développer des méthodes expérimentales afin de les évaluer.

Pour caractériser l'influence des designs de canaux ondulés, une étape préliminaire pourrait consister à considérer des canaux rectilignes avec un décalage d'orientation. Ce type de montage,

illustré à la Figure 5.3b, constituerait un cas de charge plus régulier en découplant les différentes régions correspondant au cas complet.

Le cas des dents décalées peut être appliqué pour solliciter la GDL en cisaillement. On retrouve alors le procédé décrit par Kleemann et al. pour évaluer le comportement en cisaillement de la GDL, qui est dominant sur ce cas de chargement (Fig. 1.31b) [48].

Lorsque les dents sont décalées mais sans être en opposition de phase (e.g. Fig. 1.20b), on se retrouve dans un cas de chargement composé impliquant du cisaillement et de la compression. Or, si l'évolution de la raideur hors plan au cours du chargement est largement commentée dans la littérature, le coefficient de cisaillement de la GDL est généralement considéré constant. Dans une moindre mesure, ce mode de chargement se retrouve aussi dans le cas symétrique étudié dans cette thèse. En effet, le cisaillement intervient dans le volume de la GDL, dans la région des canaux proche des arêtes. Ainsi, une variation des propriétés en cisaillement avec la densification du matériau modifierait probablement les résultats de simulation avec les modèles homogènes.

Il semblerait donc pertinent d'évaluer la réponse de la GDL sous ce type de chargement couplé. Un montage pourrait consister à placer un échantillon entre des matrices de type emboutissage avec un angle variable, de manière à charger le matériau simultanément en compression et en cisaillement (Fig. 5.4). Ce type de montage a été évoqué par Kaplan et al. pour la caractérisation d'un enchevêtrement de fibres de cellulose lors d'une conférence [214], et peut être retrouvé par ailleurs dans la littérature [215]. L'avantage est qu'il ne nécessite pas de machine biaxiale pour appliquer les deux chargements. Toutefois, plusieurs matrices d'essais avec des angles différents seraient nécessaires pour faire varier le ratio entre la sollicitation en compression et en cisaillement.

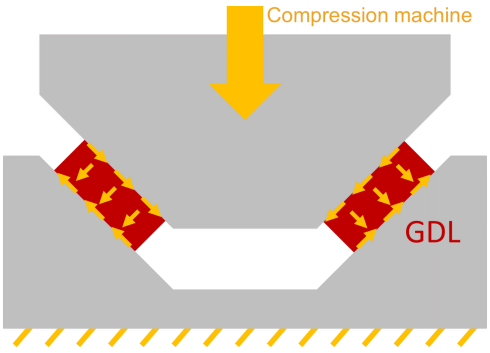


FIGURE 5.4 – Représentation schématique d'un montage expérimental pour réaliser un essai couplé de compression et cisaillement sur la GDL.

L'outil de simulation construit à l'échelle de la microstructure pourrait également être soumis aux sollicitations complexes mentionnées. L'intérêt est alors de combiner l'étude de la réponse macroscopique avec la visualisation du déplacement local des fibres, tout en évaluant si de nouveaux mécanismes doivent être intégrés au modèle.

D'un point de vue pratique, cet outil pourrait également aider au dimensionnement des moyens d'essai avant usinage. Par exemple, il permettrait d'optimiser les dimensions des motifs en fonction des propriétés de la GDL. La simulation à l'échelle de la microstructure pourrait

également valider l'intérêt d'un montage de compression et cisaillement (Fig. 5.4) en préconisant éventuellement une ou des valeurs d'intérêt pour l'angle des matrices.

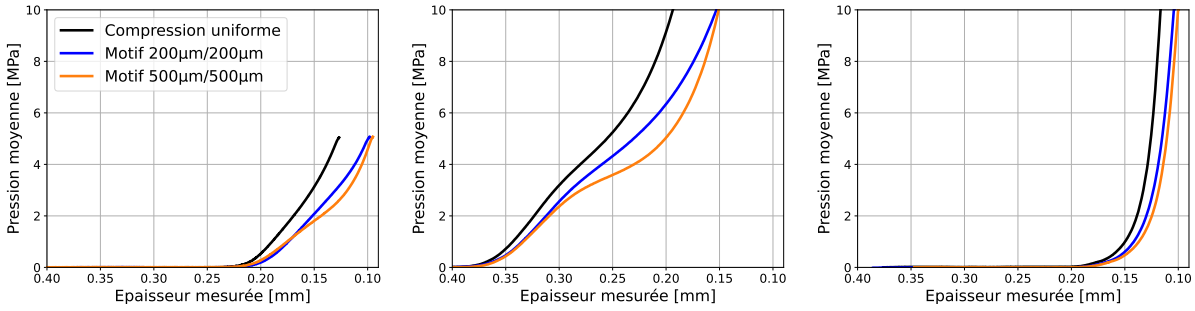
Extensions à d'autres références de GDL

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés uniquement sur la référence de GDL SGL 22BB. Si la méthode mise en place est transposable pour d'autres références, on peut s'attendre à des changements des mécanismes microstructuraux, qui modifieraient la réponse macroscopique.

La Figure 5.5 compare par exemple la réponse sous compression uniforme et hétérogène (200 µm/200 µm et 500 µm/500 µm) de la 22BB avec des essais préliminaires réalisés par Louis Scheidt sur deux autres références. Des spécificités peuvent être relevés dans chaque cas :

Toray TGP-H-120 Cette GDL de type papier présente une épaisseur initiale plus grande que la 22BB. D'importantes inflexions sont observées y compris en compression uniforme, puis accentuées lorsque la taille des motifs croît (Fig. 5.5b).

Freudenberg H15C14 Cette référence de type feutre apparaît moins épaisse initialement, mais bien plus raide. On n'observe aucune inflexion dans ce cas, et l'on semble atteindre rapidement la densification du matériau (Fig. 5.5c).



(a) SGL 22BB (b) Toray TGP-H-120 (c) Freudenberg H15C14

Figure 5.5 – Illustration de l'effet des motifs sur différentes références de GDL. Essais préliminaires réalisés par Louis Scheidt, dans le cadre de son alternance au laboratoire.

Au niveau des simulations à l'échelle de la microstructure, un travail complémentaire serait nécessaire pour s'adapter à de nouvelles références de GDL.

Dans le cas de la Toray TGP-H-120, les caractéristiques du comportement semblent proches de la 22BB, qui est également une GDL de type papier. En supposant que l'on arrive à comprendre les inflexions et les reproduire dans le modèle, on pourrait représenter le comportement des GDLs Toray et SGL avec le même modèle, mais des paramètres de microstructure et de jonction à nouveau calibrés.

En revanche, la Freudenberg H15C14 présenterait plus de difficultés avant la simulation. D'une part, la construction d'une microstructure de type feutre nécessite un travail mathématique et algorithmique bien plus complexe que pour des fibres rectilignes (voir par exemple les travaux de Gaiselmann et al. [116, 167]). D'autre part, la réponse macroscopique apparait bien différente, avec un effet des motifs qui semble négligeable. Comme le montre par ailleurs la publication de Carral et al. [130], les GDL de type feutre présentent également une irréversibilité

moins marquée que les papiers. Consécutivement aux études de sensibilité sur les différentes propriétés de microstructure (section 4.2.2) on pourrait donc s'attendre à une fraction volumique de fibres initiale plus élevée pour les feutres, tandis que la loi des jonctions pourrait être représentée uniquement par une loi de contact frottant.

Dans l'ébauche présentée dans ce manuscrit, le dialogue essais - calculs est mené dans le but de s'approcher du comportement expérimental de la GDL 22BB. Par la suite, ce modèle nous a permis de tirer des conclusions sur l'influence de différents paramètres sur la réponse macroscopique : fraction volumique de fibres, orientation des fibres, nature et propriétés des jonctions.

Au-delà de la compréhension des références de GDL existantes, ces simulations à l'échelle de la microstructure pourraient à terme devenir un outil pour aider au dimensionnement de nouvelles GDL. En effet, il permettrait d'estimer le comportement avec de nouvelles valeurs pour les paramètres susmentionnés, ou bien d'étudier l'influence de nouvelles caractéristiques (e.g. anisotropie dans le plan, diamètre des fibres...). Le modèle pourrait également être enrichi de manière à améliorer la compréhension de l'effet de la dispersion de la GDL (observée expérimentalement (cf. sections 2.1.2 et 3.1.2), en introduisant des variations à l'étape de génération de la microstructure.

5.3.3 Exploitation des modèles pour des simulations multiphysiques

Les outils numériques mis en place durant cette thèse peuvent s'intégrer à une démarche multiphysique de simulation du fonctionnement des piles, couplant l'effet mécanique de l'assemblage au transport des fluides, la conduction électrique et thermique et les réactions électrochimiques.

Le modèle de microstructure de GDL peut aider à comprendre l'influence du chargement mécanique sur les différentes propriétés de la microstructure (transport, conductivité électrique et thermique). Ce type de couplage a été précédemment décrit dans la littérature, avec toutefois des limitations sur le modèle mécanique relevées au Chapitre 1 [172, 176, 216]. Les simulations du comportement électrique et thermique sont relativement simples à dériver puisque ce type de transfert se fait sur la phase solide, avec la géométrie déjà construite [55, 56]. Dans le cas d'une étude sur le transport de fluide, il faut alors exporter la géométrie afin de s'intéresser à la phase poreuse, par exemple via des méthodes de Boltzmann sur réseau [61, 69, 74, 158, 165, 168] ou de simulation de réseau de pores [56, 88, 154, 173, 189].

Toutefois, une attention particulière devra être apportée aux différentes espèces de la microstructure non représentées géométriquement mais inclues d'un point de vue mécanique dans les éléments de jonctions : additif conducteurs, liant carbonisé, PTFE. En effet, ceux-ci jouent un rôle également sur les propriétés électriques, thermiques et de transport de GDL. Elles doivent donc être prises en compte, soit par l'intermédiaire des lois de jonctions à nouveau, soit en leur associant un volume donné.

Nous avons par ailleurs évoqué l'influence de l'intrusion de la GDL dans les canaux sur les pertes de charges, bien référencée dans la littérature (cf. section 1.2.2). Le modèle de microstruc-

ture pourrait permettre de prédire l'intrusion de la GDL pour différents motifs, et donc encore une fois être utilisé comme une aide à la conception.

Par ailleurs, les modèles homogènes restent nécessaires pour la simulation du fonctionnement des piles et les remontées d'échelle jusqu'au stack complet. En effet, il n'est aujourd'hui pas réaliste d'espérer simuler la déformation de la microstructure de la GDL à l'échelle d'une cellule, en raison des temps de calcul mis en jeu. En considérant les limites relevées dans ce chapitre aux modèles homogènes existants, une perspective est donc leur amélioration pour réussir à représenter la réponse face aux motifs dents/canaux.

Plusieurs méthodes avec des degrés de complexité variables peuvent être considérés. En première approximation, et à la manière de ce qui se fait avec le module d'Young dépendant de la déformation, on pourrait remettre en question le choix des autres paramètres restés constants et notamment le module de cisaillement hors plan. Le montage expérimental décrit à la précédente section pourrait aider à évaluer l'évolution de ce paramètre sous l'effet de la compression (Fig. 5.4).

Pour aller plus loin, il semblerait plus pertinent de formuler une loi de comportement homogène intégrant un endommagement à l'échelle locale, qui permettrait de reproduire le comportement sous compression hétérogène de la GDL. Toutefois, la construction d'un tel modèle nécessite une compréhension fine des mécanismes mis en jeu.

A l'issue de cette thèse, des hypothèses ont été proposées pour expliquer le comportement de la GDL sous compression hétérogène. Parmi ces hypothèses, le rôle clef de l'endommagement du PTFE a été mis en évidence. Néanmoins, de nombreuses questions portant sur les mécanismes de rupture locale restent ouvertes pour une validation complète des hypothèses émises. Les différentes perspectives mentionnées dans ce chapitre devraient assurer une meilleure compréhension du matériau. Elles pourront notamment permettre de valider l'influence seule du PTFE ou mettre en lumière des phénomènes plus complexes qui seraient responsable des inflexions détectées dans la réponse macroscopique de la GDL.

References

[1] GIEC. *Synthesis Report Of The IPCC Sixth Assessment Report*. 2023. URL : https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar6/ (cf. p. 11).

[2] Nations Unies. *Accord de Paris*. 2015. URL : https://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/french_paris_agreement.pdf (cf. p. 11).

[3] Ministère de la Transition Ecologique. *Chiffres Clés Du Climat : France, Europe et Monde*. 2022. URL : https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-2022/pdf/chiffres-cles-du-climat-2022-integral.pdf (cf. p. 11).

[4] Hydrogen council. *Hydrogen Scaling up : A Sustainable Pathway for the Global Energy Transition*. 2017. URL : https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scaling-up_Hydrogen-Council_2017.compressed.pdf (cf. p. 11).

[5] Hydrogen council. *Roadmap towards Zero Emissions*. 2021. URL : https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2021/10/Transport-Study-Full-Report-Hydrogen-Council-1.pdf (cf. p. 11).

[6] Bruno G. Pollet, Shyam S. Kocha et Iain Staffell. « Current Status of Automotive Fuel Cells for Sustainable Transport ». In : *Current Opinion in Electrochemistry* 16 (2019), p. 90-95. ISSN : 24519103. DOI : 10.1016/j.coelec.2019.04.021 (cf. p. 11).

[7] W.R. Grove. « XXIV. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.86-87 (1839), p. 127-130. ISSN : 1941-5966, 1941-5974. DOI : 10.1080/14786443908649684 (cf. p. 15).

[8] P. Grimes. « Historical Pathways for Fuel Cells. The New Electric Century ». In : *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine* 15.12 (2000), p. 7-10. ISSN : 1089-8182. DOI : 10.1109/62.891972. (cf. p. 15).

[9] J. M. Andújar et F. Segura. « Fuel Cells : History and Updating. A Walk along Two Centuries ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13.9 (2009), p. 2309-2322. ISSN : 1364-0321. DOI : 10.1016/j.rser.2009.03.015 (cf. p. 15, 16).

[10] Ludwig Mond et Carl Langer. « V. A New Form of Gas Battery ». In : *Proceedings of the Royal Society of London* 46.280-285 (1890), p. 296-304. ISSN : 0370-1662, 2053-9126. DOI : 10.1098/rspl.1889.0036 (cf. p. 15).

[11] Renaut Mosdale. « Piles à combustible appliquées aux véhicules ». In : *Techniques de l'ingénieur* (2008). DOI : 10.51257/a-v1-bm4850 (cf. p. 15).

[12] A.G. Olabi, Tabbi Wilberforce et Mohammad Ali Abdelkareem. « Fuel Cell Application in the Automotive Industry and Future Perspective ». In : *Energy* 214 (2021), p. 118955. ISSN : 03605442. DOI : 10.1016/j.energy.2020.118955 (cf. p. 15, 16).

[13] Nicolas Simoncini. « Le Développement Des Recherches Sur Les Piles à Combustible En France à La Fin Des Années Cinquante : Analyse de La Construction Historique d'un Engouement Technologique ». In : *Technologie et Innovation* 4.4 (2019). URL : https://www.openscience.fr/IMG/pdf/iste_techinn19v4n4_3.pdf (cf. p. 15).

[14] W Grubb et L Niedrach. « Batteries with Solid Lon-Exchange Membrane Electrolytes : II. Low-Temperature Hydrogen-Oxygen Fuel Cells ». In : *Journal of Electrochemical Society* 107.2 (1960), p. 131-135. URL : http://lib3.dss.go.th/fulltext/scan_ebook/j.of_elec_1960_v107_n2.pdf (cf. p. 15).

[15] Justin Fitzgerald et Nancy O'Bryan. *NASA - Fuel Cells : A Better Energy Source for Earth and Space*. NASA - Glenn Research Center. 2005. URL : https://www.nasa.gov/centers/glenn/technology/fuel_cells.html (cf. p. 16).

[16] Department of Energy. *Hydrogen Program Plan*. 2020. URL : https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hydrogen-program-plan-2020.pdf (cf. p. 16).

[17] Colleen Spiegel. *Designing and Building Fuel Cells*. New York : McGraw-Hill, 2007. 434 p. ISBN : 978-0-07-148977-5 (cf. p. 16, 17).

[18] Jason Millichamp, Thomas J. Mason, Tobias P. Neville, Natarajan Rajalakshmi, Rhodri Jervis, Paul R. Shearing et Daniel J. L. Brett. « Mechanisms and Effects of Mechanical Compression and Dimensional Change in Polymer Electrolyte Fuel Cells – A Review ». In : *Journal of Power Sources* 284 (2015), p. 305-320. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.02.111 (cf. p. 17, 18, 20, 28, 35).

[19] Huseyin Kahraman et Mehmet F. Orhan. « Flow Field Bipolar Plates in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell : Analysis & Modeling ». In : *Energy Conversion and Management* 133 (2017), p. 363-384. ISSN : 0196-8904. DOI : 10.1016/j.enconman.2016.10.053 (cf. p. 17).

[20] Paul C. Okonkwo, Wilfred Emori, Paul C. Uzoma, Ibrahim B. Mansir, Ahmed Bahgat Radwan, Oladeji O. Ige et Aboubakr M. Abdullah. « A Review of Bipolar Plates Materials and Graphene Coating Degradation Mechanism in Proton Exchange Membrane Fuel Cell ». In : *International Journal of Energy Research* 46.4 (2022), p. 3766-3781. ISSN : 1099-114X. DOI : 10.1002/er.7428 (cf. p. 17).

[21] Y. Wang, X. Liao, G. Liu, H. Xu, C. Guan, H. Wang, H. Li, W. He et Y. Qin. « Review of Flow Field Designs for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells ». In : *Energies* 16.10 (2023). ISSN : 1996-1073. DOI : 10.3390/en16104207 (cf. p. 17, 23, 28).

[22] CEA. *Bientôt des piles à combustible imprimées !* CEA/CEA Tech Fr. 2020. URL : https://www.cea.fr/cea-tech/Pages/2020/bientot-des-piles-a-combustible-imprimees.aspx (cf. p. 17).

[23] Jérémie Salomon, Benjamin Amestoy, Jean-François Blachot et Denis Tremblay. « Procédé de fabrication d'un guide d'écoulement de réacteur électrochimique ». Brev. europ. 3 624 241 B1. 2021 (cf. p. 17).

[24] Saeed Asghari, M. H. Shahsamandi et M. R. Ashraf Khorasani. « Design and Manufacturing of End Plates of a 5kW PEM Fuel Cell ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 35.17 (2010), p. 9291-9297. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2010.02.135 (cf. p. 18, 33, 34).

[25] Attila Husar, Maria Serra et Cristian Kunusch. « Description of Gasket Failure in a 7 Cell PEMFC Stack ». In : *Journal of Power Sources*. CONAPPICE 2006 169.1 (2007), p. 85-91. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.01.078 (cf. p. 19, 36).

[26] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin et Jiujun Zhang. « Diagnostic Tools in PEM Fuel Cell Research : Part I Electrochemical Techniques ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 33.6 (2008), p. 1735-1746. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2008.01.013 (cf. p. 19).

[27] Jee-Hoon Jung et Shehab Ahmed. « Dynamic Model of PEM Fuel Cell Using Real-time Simulation Techniques ». In : *Journal of Power Electronics* 10.6 (2010), p. 739-748. ISSN : 1598-2092. DOI : 10.6113/JPE.2010.10.6.739 (cf. p. 19).

[28] Frano Barbir. *PEM Fuel Cells : Theory and Practice*. 2nd ed. Amsterdam ; Boston : Elsevier/Academic Press, 2013. 518 p. isbn : 978-0-12-387710-9 (cf. p. 19).

[29] El Mahdi Khetabi, Khadidja Bouziane, Nada Zamel, Xavier François, Yann Meyer et Denis Candusso. « Effects of Mechanical Compression on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells and Analysis through In-Situ Characterisation Techniques - A Review ». In : *Journal of Power Sources* 424 (2019), p. 8-26. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2019.03.071 (cf. p. 20, 27).

[30] Ahmed Mohmed Dafalla et Fangming Jiang. « Stresses and Their Impacts on Proton Exchange Membrane Fuel Cells : A Review ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 43.4 (2018), p. 2327-2348. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2017.12.033 (cf. p. 20).

[31] Lianhong Zhang, Ying Liu, Haimin Song, Shuxin Wang, Yuanyuan Zhou et S. Jack Hu. « Estimation of Contact Resistance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Power Sources*. Special Issue Including Selected Papers from the International Power Sources Symposium 2005 Together with Regular Papers 162.2 (2006), p. 1165-1171. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2006.07.070 (cf. p. 20, 21, 167).

[32] N. Kulkarni, J.I.S. Cho, L. Rasha, R.E. Owen, Y. Wu, R. Ziesche, J. Hack, T. Neville, M. Whiteley, N. Kardjilov, H. Markötter, I. Manke, P.R. Shearing et D.J.L. Brett. « Effect of Cell Compression on the Water Dynamics of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using In-Plane and through-Plane in-Operando Neutron Radiography ». In : *Journal of Power Sources* 439 (2019). doi : 10.1016/j.jpowsour.2019.227074 (cf. p. 20, 27, 28, 70, 167).

[33] C. Tötzke, G. Gaiselmann, M. Osenberg, J. Bohner, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, F. Wieder, A. Kupsch, B.R. Müller, M.P. Hentschel, J. Banhart, V. Schmidt, W. Lehnert et I. Manke. « Three-Dimensional Study of Compressed Gas Diffusion Layers Using Synchrotron X-ray Imaging ». In : *Journal of Power Sources* 253 (2014), p. 123-131. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.12.062 (cf. p. 20, 24-26, 29, 46, 50, 57, 60, 61, 70, 91, 123, 167, 170).

[34] J. P. James, H. W. Choi et J. G. Pharoah. « X-Ray Computed Tomography Reconstruction and Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Porous Transport Layers ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 37.23 (2012), p. 18216-18230. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2012.08.077 (cf. p. 20, 25, 26, 50, 57, 61, 70, 167, 170).

[35] A. El-kharouf et R. Steinberger-Wilckens. « The Effect of Clamping Pressure on Gas Diffusion Layer Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells ». In : *Fuel Cells* 15.6 (2015), p. 802-812. issn : 16156846. doi : 10.1002/fuce.201500088 (cf. p. 20, 30, 31, 36, 93, 167).

[36] Yaliang Tang, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Michael Gilbert, Simon Cleghorn et William B. Johnson. « An Experimental Investigation of Humidity and Temperature Effects on the Mechanical Properties of Perfluorosulfonic Acid Membrane ». In : *Materials Science and Engineering : A* 425.1 (2006), p. 297-304. issn : 0921-5093. doi : 10.1016/j.msea.2006.03.055 (cf. p. 20).

[37] Meredith N. Silberstein et Mary C. Boyce. « Hygro-Thermal Mechanical Behavior of Nafion during Constrained Swelling ». In : *Journal of Power Sources* 196.7 (2011), p. 3452-3460. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2010.11.116 (cf. p. 20).

[38] S. F. Burlatsky, M. Gummalla, J. O'Neill, V. V. Atrazhev, A. N. Varyukhin, D. V. Dmitriev et N. S. Erikhman. « A Mathematical Model for Predicting the Life of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes Subjected to Hydration Cycling ». In : *Journal of Power Sources* 215 (2012), p. 135-144. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.05.005 (cf. p. 20).

[39] Ahmet Kusoglu, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Simon Cleghorn et William B. Johnson. « Mechanical Behavior of Fuel Cell Membranes under Humidity Cycles and Effect of Swelling Anisotropy on the Fatigue Stresses ». In : *Journal of Power Sources* 170.2 (2007), p. 345-358. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2007.03.063 (cf. p. 20, 52).

[40] Hyunchul Ju, Hua Meng et Chao-Yang Wang. « A Single-Phase, Non-Isothermal Model for PEM Fuel Cells ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48.7 (2005), p. 1303-1315. issn : 0017-9310. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.10.004 (cf. p. 20, 33).

[41] Ashkan Haji Hosseinloo et Mohsen Mousavi Ehteshami. « Shock and Vibration Effects on Performance Reliability and Mechanical Integrity of Proton Exchange Membrane Fuel Cells : A Critical Review and Discussion ». In : *Journal of Power Sources* 364 (2017), p. 367-373. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2017.08.037 (cf. p. 20).

[42] Roshanak Banan, Aimy Bazylak et Jean Zu. « Combined Effects of Environmental Vibrations and Hygrothermal Fatigue on Mechanical Damage in PEM Fuel Cells ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 40.4 (2015), p. 1911-1922. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2014.11.125 (cf. p. 20).

[43] Georgiy Diloyan, Marcus Sobel, Kiranmoy Das et Parsaoran Hutapea. « Effect of Mechanical Vibration on Platinum Particle Agglomeration and Growth in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers ». In : *Journal of Power Sources* 214 (2012), p. 59-67. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.04.027 (cf. p. 20).

[44] N. Rajalakshmi, S. Pandian et K.S. Dhathathreyan. « Vibration Tests on a PEM Fuel Cell Stack Usable in Transportation Application ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 34.9 (2009), p. 3833-3837. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2009.03.002 (cf. p. 20).

[45] Marc C Bétournay, Gary Bonnell, Eric Edwardson, Dogan Paktunc, Arthur Kaufman et A.Timothy Lomma. « The Effects of Mine Conditions on the Performance of a PEM Fuel Cell ». In : *Journal of Power Sources* 134.1 (2004), p. 80-87. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2004.02.026 (cf. p. 20).

[46] Salah H. El-Emam, Ahmed A. Mousa et Mahmoud M. Awad. « Effects of Stack Orientation and Vibration on the Performance of PEM Fuel Cell ». In : *International Journal of Energy Research* 39.1 (2015), p. 75-83. issn : 1099-114X. doi : 10.1002/er.3217 (cf. p. 20).

[47] Zhongmin Wan, Huawei Chang, Shuiming Shu, Yongxiang Wang et Haolin Tang. « A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Energies* 7.5 (5 2014), p. 3179-3203. doi : 10.3390/en7053179 (cf. p. 20).

[48] J. Kleemann, F. Finsterwalder et W. Tillmetz. « Characterisation of Mechanical Behaviour and Coupled Electrical Properties of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers Presented at the 11th ULM ElectroChemical Days 190.1 (2009), p. 92-102. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2008.09.026 (cf. p. 21, 22, 45-49, 51, 67, 68, 75-77, 87, 88, 91, 101, 112, 117, 163, 166, 167, 172).

[49] Etienne Karmazsin. « Thermoconductimétrie du solide ». In : *Techniques de l'ingénieur - Méthodes thermiques d'analyse* base documentaire : TIB384DUO. (ref. article : p1300 2001). doi : 10.51257/a-v2-p1300 (cf. p. 21).

[50] Iwao Nitta, Tero Hottinen, Olli Himanen et Mikko Mikkola. « Inhomogeneous Compression of PEMFC Gas Diffusion Layer Part I. Experimental ». In : *Journal of Power Sources* (2007), p. 11 (cf. p. 21, 22).

[51] Lingfeng Ye, Diankai Qiu, Linfa Peng et Xinmin Lai. « Microstructures and Electrical Conductivity Properties of Compressed Gas Diffusion Layers Using X-ray Tomography ». In : *Applied Energy* 326 (2022), p. 119934. ISSN : 0306-2619. DOI : 10.1016/j.apenergy.2022.119934 (cf. p. 22, 57, 70).

[52] M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming et W. Lehnert. « Diffusion Media Materials and Characterisation ». In : *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. ISBN : 978-0-470-97400-1. DOI : 10.1002/9780470974001.f303046 (cf. p. 22, 24, 41-44, 61, 71, 170, 216).

[53] E. Sadeghi, N. Djilali et M. Bahrami. « Effective Thermal Conductivity and Thermal Contact Resistance of Gas Diffusion Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Part 1 : Effect of Compressive Load ». In : *Journal of Power Sources* 196.1 (2011), p. 246-254. ISSN : 03787753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2010.06.039 (cf. p. 23, 167).

[54] Hamidreza Sadeghifar, Ned Djilali et Majid Bahrami. « Effect of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Micro Porous Layer (MPL) on Thermal Conductivity of Fuel Cell Gas Diffusion Layers : Modeling and Experiments ». In : *Journal of Power Sources* 248 (2014), p. 632-641. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.09.136 (cf. p. 23, 43, 48, 114, 127, 160, 167).

[55] Pablo A. García-Salaberri, Iryna V. Zenyuk, Andrew D. Shum, Gisuk Hwang, Marcos Vera, Adam Z. Weber et Jeff T. Gostick. « Analysis of Representative Elementary Volume and Through-Plane Regional Characteristics of Carbon-Fiber Papers : Diffusivity, Permeability and Electrical/Thermal Conductivity ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 127 (2018), p. 687-703. ISSN : 00179310. DOI : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.07.030 (cf. p. 23, 174).

[56] Lijun Zhu, Heng Zhang, Liusheng Xiao, Aimy Bazylak, Xin Gao et Pang-Chieh Sui. « Pore-Scale Modeling of Gas Diffusion Layers : Effects of Compression on Transport Properties ». In : *Journal of Power Sources* 496 (2021), p. 229822. ISSN : 03787753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2021.229822 (cf. p. 23, 174).

[57] SGL Carbon. *Datasheet - SGL Sigracet 22BB*. 2020. URL : https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/ (cf. p. 24, 67, 70, 73, 78, 91, 125).

[58] Mayken Espinoza, Martin Andersson, Jinliang Yuan et Bengt Sundén. « Compress Effects on Porosity, Gas-Phase Tortuosity, and Gas Permeability in a Simulated PEM Gas Diffusion Layer ». In : *International Journal of Energy Research* 39.11 (2015), p. 1528-1536. ISSN : 1099-114X. DOI : 10.1002/er.3348 (cf. p. 24, 27).

[59] L. Holzer, O. Pecho, J. Schumacher, P. Marmet, O. Stenzel, F.N. Büchi, A. Lamibrac et B. Münch. « Microstructure-Property Relationships in a Gas Diffusion Layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part I : Effect of Compression and Anisotropy of Dry GDL ». In : *Electrochimica Acta* 227 (2017), p. 419-434. DOI : 10.1016/j.electacta.2017.01.030 (cf. p. 25, 27, 216).

[60] J. Van Brakel et P.M. Heertjes. « Analysis of Diffusion in Macroporous Media in Terms of a Porosity, a Tortuosity and a Constrictivity Factor ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17.9 (1974), p. 1093-1103. ISSN : 00179310. DOI : 10.1016/0017-9310(74)90190-2 (cf. p. 25).

[61] Iryna V. Zenyuk, Dilworth Y. Parkinson, Liam G. Connolly et Adam Z. Weber. « Gas-Diffusion-Layer Structural Properties under Compression via X-ray Tomography ». In : *Journal of Power Sources* 328 (2016), p. 364-376. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.08.020 (cf. p. 25, 27, 57, 170, 174).

[62] N. Kulkarni, M.D.R. Kok, R. Jervis, F. Iacoviello, Q. Meyer, P.R. Shearing et D.J.L. Brett. « The Effect of Non-Uniform Compression and Flow-Field Arrangements on Membrane Electrode Assemblies - X-ray Computed Tomography Characterisation and Effective Parameter Determination ». In : *Journal of Power Sources* 426 (2019), p. 97-110. doi : 10.1016/j.jpowsour.2019.04.018 (cf. p. 25, 50, 57, 61, 168).

[63] Christian Thiery. « Tomographie à Rayons X ». In : *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse* base documentaire : TIP630WEB. (ref. article : p950 2013). doi : 10.51257/a-v3-p950. eprint : basedocumentaire:TIP630WEB. (cf. p. 25).

[64] Navvab Khajeh-Hosseini-Dalasm, Takashi Sasabe, Takashi Tokumasu et Ugur Pasaogullari. « Effects of Polytetrafluoroethylene Treatment and Compression on Gas Diffusion Layer Microstructure Using High-Resolution X-ray Computed Tomography ». In : *Journal of Power Sources* 266 (2014), p. 213-221. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.05.004 (cf. p. 25, 50, 61, 91, 216).

[65] Pablo A. García-Salaberri, Marcos Vera et Ramón Zaera. « Nonlinear Orthotropic Model of the Inhomogeneous Assembly Compression of PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 36.18 (2011), p. 11856-11870. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2011.05.152 (cf. p. 27, 46, 47, 52, 67, 75, 91, 101, 112, 117, 130, 141, 166).

[66] Volker Paul Schulz, Jürgen Becker, Andreas Wiegmann, Partha P. Mukherjee et Chao-Yang Wang. « Modeling of Two-Phase Behavior in the Gas Diffusion Medium of PEFCs via Full Morphology Approach ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (2007), B419. issn : 1945-7111. doi : 10.1149/1.2472547 (cf. p. 27, 58, 124, 216).

[67] Liusheng Xiao, Zequan Yin, Miaoqi Bian, Nico Bevilacqua, Roswitha Zeis, Jinliang Yuan et Pang-Chieh Sui. « Microstructure Reconstruction Using Fiber Tracking Technique and Pore-Scale Simulations of Heterogeneous Gas Diffusion Layer ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 47.46 (2022), p. 20218-20231. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2022.04.143 (cf. p. 27, 62).

[68] Zhiming Bao, Yanan Li, Xia Zhou, Fei Gao, Qing Du et Kui Jiao. « Transport Properties of Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Effects of Compression ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 178 (2021), p. 121608. issn : 00179310. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121608 (cf. p. 27, 62).

[69] Dieter Froning, Jan Brinkmann, Uwe Reimer, Volker Schmidt, Werner Lehnert et Detlef Stolten. « 3D Analysis, Modeling and Simulation of Transport Processes in Compressed Fibrous Microstructures, Using the Lattice Boltzmann Method ». In : *Electrochimica Acta*. ELECTROCHEMISTRY FOR ADVANCED MATERIALS, TECHNOLOGIES AND INSTRUMENTATION 110 (2013), p. 325-334. issn : 0013-4686. doi : 10.1016/j.electacta.2013.04.071 (cf. p. 27, 59, 60, 123, 174).

[70] Aydin Nabovati, James Hinebaugh, Aimy Bazylak et Cristina H. Amon. « Effect of Porosity Heterogeneity on the Permeability and Tortuosity of Gas Diffusion Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Power Sources* 248 (2014), p. 83-90. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.09.061 (cf. p. 27, 59, 123, 216).

[71] Hui Li, Yanghua Tang, Zhenwei Wang, Zheng Shi, Shaohong Wu, Datong Song, Jianlu Zhang, Khalid Fatih, Jiujun Zhang, Haijiang Wang, Zhongsheng Liu, Rami Abouatallah et Antonio Mazza. « A Review of Water Flooding Issues in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell ». In : *Journal of Power Sources* 178.1 (2008), p. 103-117. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2007.12.068 (cf. p. 27).

[72] Christoph Simon, Frédéric Hasché et Hubert A. Gasteiger. « Influence of the Gas Diffusion Layer Compression on the Oxygen Transport in PEM Fuel Cells at High Water Saturation Levels ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 164.6 (2017), F591-F599. issn : 0013-4651, 1945-7111. doi : 10.1149/2.0691706jes (cf. p. 28).

[73] A. Bazylak, D. Sinton, Z.-S. Liu et N. Djilali. « Effect of Compression on Liquid Water Transport and Microstructure of PEMFC Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources* 163.2 (2007), p. 784-792. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2006.09.045 (cf. p. 28).

[74] Dong Hyup Jeon et Hansang Kim. « Effect of Compression on Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Using Lattice Boltzmann Method ». In : *Journal of Power Sources* 294 (2015), p. 393-405. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.06.080 (cf. p. 28, 59, 123, 174, 216).

[75] S. Haase et M. Rauber. « Ex-Situ Gas Diffusion Layer Intrusion Effect Determination of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Flow Fields ». In : *Journal of Power Sources* 291 (2015), p. 246-254. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.05.035 (cf. p. 29, 61).

[76] Yeh-Hung Lai, Pinkhas A. Rapaport, Chunxin Ji et Vinod Kumar. « Channel Intrusion of Gas Diffusion Media and the Effect on Fuel Cell Performance ». In : *Journal of Power Sources* 184.1 (2008), p. 120-128. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2007.12.065 (cf. p. 29, 49, 50).

[77] P. Irmscher, D. Qui, H. Janssen, W. Lehnert et D. Stolten. « Impact of Gas Diffusion Layer Mechanics on PEM Fuel Cell Performance ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 44.41 (2019), p. 23406-23415. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2019.07.047 (cf. p. 29-31, 46, 93, 166).

[78] S. G. Kandlikar, Z. Lu, T. Y. Lin, D. Cooke et M. Daino. « Uneven Gas Diffusion Layer Intrusion in Gas Channel Arrays of Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Its Effects on Flow Distribution ». In : *Journal of Power Sources*. XIth Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008 194.1 (2009), p. 328-337. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2009.05.019 (cf. p. 29, 50).

[79] Nico Keller, Phillip Hübner et Thomas Von Unwerth. « Investigation of Intrusion Effects of a Gas Diffusion Layer into Channel Cross Sections Depending on Channel Parameters of Metallic Bipolar Plates ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 45.30 (2020), p. 15366-15379. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2020.03.245 (cf. p. 29).

[80] Ah-Reum Kim, Hye-Mi Jung et Sukkee Um. « An Engineering Approach to Optimal Metallic Bipolar Plate Designs Reflecting Gas Diffusion Layer Compression Effects ». In : *Energy* 66 (2014), p. 50-55. issn : 0360-5442. doi : 10.1016/j.energy.2013.08.009 (cf. p. 29, 50, 168).

[81] Taehyun Lee et Chulho Yang. « A Study on the Design Parameters Affecting GDL Deformation Behavior ». In : *Transaction of the Korean Society of Automotive Engineers* 26.6 (2018), p. 764-772. issn : 1225-6382, 2234-0149. doi : 10.7467/KSAE.2018.26.6.764 (cf. p. 29).

[82] Jiabin Ge, Andrew Higier et Hongtan Liu. « Effect of Gas Diffusion Layer Compression on PEM Fuel Cell Performance ». In : *Journal of Power Sources* 159.2 (2006), p. 922-927. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2005.11.069 (cf. p. 30, 31, 167).

[83] Woo-kum Lee, Chien-Hsien Ho, J. W. Van Zee et Mahesh Murthy. « The Effects of Compression and Gas Diffusion Layers on the Performance of a PEM Fuel Cell ». In : *Journal of Power Sources* 84.1 (1999), p. 45-51. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/S0378-7753(99)00298-0 (cf. p. 31, 36).

[84] Y. Zhou, G. Lin, A. J. Shih et S. J. Hu. « Multiphysics Modeling of Assembly Pressure Effects on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance ». In : *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 6.4 (2009), p. 041005. ISSN : 1550-624X, 1551-6989. DOI : 10.1115/1.3081426 (cf. p. 32, 166).

[85] M. Movahedi, A. Ramiar et A. A. Ranjber. « 3D Numerical Investigation of Clamping Pressure Effect on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Interdigitated Flow Field ». In : *Energy* 142 (2018), p. 617-632. ISSN : 0360-5442. DOI : 10.1016/j.energy.2017.10.020 (cf. p. 32, 33, 50, 168).

[86] N. Keller et T. Von Unwerth. « Advanced Parametric Model for Analysis of the Influence of Channel Cross Section Dimensions and Clamping Pressure on Current Density Distribution in PEMFC ». In : *Applied Energy* (2021). ISSN : 0306-2619. DOI : 10.1016/j.apenergy.2021.118132 (cf. p. 32, 33).

[87] Tero Hottinen, Olli Himanen, Suvi Karvonen et Iwao Nitta. « Inhomogeneous Compression of PEMFC Gas Diffusion Layer : Part II. Modeling the Effect ». In : *Journal of Power Sources*. Scientific Advances in Fuel Cell Systems, Turin, Italy, 13-14 September 2006 171.1 (2007), p. 113-121. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.10.076 (cf. p. 32, 33).

[88] H. Wang, G. Yang, F. Su, S. Li, Q. Shen, J. Liao, Z. Jiang, G. Zhang et Z. Li. « Cathode Electrochemical Performance of PEMFCs with Compressed Gas Diffusion Layer : A Pore-Scale Investigation ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 169.12 (2022). ISSN : 0013-4651. DOI : 10.1149/1945-7111/aca832 (cf. p. 32, 33, 60, 174, 216).

[89] Arife Uzundurukan, Muhittin Bilgili et Yılser Devrim. « Examination of Compression Effects on PEMFC Performance by Numerical and Experimental Analyses ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 45.60 (2020), p. 35085-35096. ISSN : 03603199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2020.04.275 (cf. p. 32).

[90] Qianqian Wang, Bing Li, Daijun Yang, Haifeng Dai, Jim P. Zheng, Pingwen Ming et Cunman Zhang. « Research Progress of Heat Transfer inside Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Power Sources* 492 (2021), p. 229613. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2021.229613 (cf. p. 33).

[91] Christophe Carral, Nicolas Charvin, Hélène Trouvé et Patrice Mele. « An Experimental Analysis of PEMFC Stack Assembly Using Strain Gage Sensors ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.9 (2014), p. 4493-4501. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2014.01.033 (cf. p. 33).

[92] Christophe Carral et Patrice Mele. « A Numerical Analysis of PEMFC Stack Assembly through a 3D Finite Element Model ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.9 (2014), p. 4516-4530. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2014.01.036 (cf. p. 33, 34, 166).

[93] E. Alizadeh, M. M. Barzegari, M. Momenifar, M. Ghadimi et S. H. M. Saadat. « Investigation of Contact Pressure Distribution over the Active Area of PEM Fuel Cell Stack ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.4 (2016), p. 3062-3071. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2015.12.057 (cf. p. 34, 35).

[94] Zihan Zhou, Diankai Qiu, Shuang Zhai, Linfa Peng et Xinmin Lai. « Investigation of the Assembly for High-Power Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks through an Efficient Equivalent Model ». In : *Applied Energy* 277 (2020), p. 115532. ISSN : 03062619. DOI : 10.1016/j.apenergy.2020.115532 (cf. p. 34).

[95] Diankai Qiu, Linfa Peng, Peiyun Yi, Werner Lehnert et Xinmin Lai. « Review on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Assembly : Quality Evaluation, Assembly Method, Contact Behavior and Process Design ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 152 (2021), p. 111660. ISSN : 13640321. DOI : 10.1016/j.rser.2021.111660 (cf. p. 34, 35, 37).

[96] Alex Bates, Santanu Mukherjee, Sunwook Hwang, Sang C. Lee, Osung Kwon, Gyeung Ho Choi et Sam Park. « Simulation and Experimental Analysis of the Clamping Pressure Distribution in a PEM Fuel Cell Stack ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (2013), p. 6481-6493. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2013.03.049 (cf. p. 34, 50).

[97] Tapobrata Dey, Jaydeep Deshpande, Debanand Singdeo et Prakash C. Ghosh. « Study of PEM Fuel Cell End Plate Design by Structural Analysis Based on Contact Pressure ». In : *Journal of Energy* 2019 (2019), p. 1-11. issn : 2356-735X, 2314-615X. doi : 10.1155/2019/3821082 (cf. p. 35, 50).

[98] P. Lin, P. Zhou et C.W. Wu. « Multi-Objective Topology Optimization of End Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks ». In : *Journal of Power Sources* 196.3 (2011), p. 1222-1228. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2010.08.072 (cf. p. 35).

[99] R. Montanini, G. Squadrito et G. Giacoppo. « Measurement of the Clamping Pressure Distribution in Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Piezoresistive Sensor Arrays and Digital Image Correlation Techniques ». In : *Journal of Power Sources* 196.20 (2011), p. 8484-8493. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2011.06.017 (cf. p. 36).

[100] M. S. Ismail, A. Hassanpour, D. B. Ingham, L. Ma et M. Pourkashanian. « On the Compressibility of Gas Diffusion Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Fuel Cells* 12.3 (2012), p. 391-397. issn : 1615-6854. doi : 10.1002/fuce.201100054 (cf. p. 36).

[101] Ke Song. « Assembly Techniques for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack : A Literature Review ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2022), p. 28 (cf. p. 36).

[102] Dong-hao Ye et Zhi-gang Zhan. « A Review on the Sealing Structures of Membrane Electrode Assembly of Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Power Sources* 231 (2013), p. 285-292. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.01.009 (cf. p. 36).

[103] Diankai Qiu, Peiyun Yi, Linfa Peng et Xinmin Lai. « Study on Shape Error Effect of Metallic Bipolar Plate on the GDL Contact Pressure Distribution in Proton Exchange Membrane Fuel Cell ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.16 (2013), p. 6762-6772. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2013.03.105 (cf. p. 37).

[104] Diankai Qiu, Peiyun Yi, Linfa Peng et Xinmin Lai. « Assembly Design of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack with Stamped Metallic Bipolar Plates ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 40.35 (2015), p. 11559-11568. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2015.03.064 (cf. p. 37).

[105] Diankai Qiu, Peiyun Yi, Linfa Peng et Xinmin Lai. « Channel Dimensional Error Effect of Stamped Bipolar Plates on the Characteristics of Gas Diffusion Layer Contact Pressure for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks ». In : *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 12.041002 (2015). issn : 1550-624X. doi : 10.1115/1.4030513 (cf. p. 37).

[106] Eugen Hoppe, Holger Janssen, Martin Müller et Werner Lehnert. « The Impact of Flow Field Plate Misalignment on the Gas Diffusion Layer Intrusion and Performance of a High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell ». In : *Journal of Power Sources* 501 (2021), p. 230036. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2021.230036 (cf. p. 37, 38, 50, 91, 171).

[107] Peng Liang, Diankai Qiu, Linfa Peng, Peiyun Yi, Xinmin Lai et Jun Ni. « Structure Failure of the Sealing in the Assembly Process for Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 42.15 (2017), p. 10217-10227. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2017.01.026 (cf. p. 38).

[108] Ruediger Schweiss, Christian Meiser, Tanja Damjanovic, Ivano Galbiati et Nico Haak. *SIGRACET® Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells, Electrolyzers and Batteries (White Paper)*. Technical report. SGL Fuel Cell Components, 2016. URL : https://www.researchgate.net/publication/295859224_SIGRACETR_Gas_Diffusion_Layers_for_PEM_Fuel_Cells_Electrolyzers_and_Batteries_White_Paper (cf. p. 40-43, 48).

[109] Ahmad El-kharouf, Thomas J. Mason, Dan J. L. Brett et Bruno G. Pollet. « Ex-Situ Characterisation of Gas Diffusion Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Power Sources* 218 (2012), p. 393-404. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.06.099 (cf. p. 40, 41, 44).

[110] Wangfan Yang, Lijun Zhu, Shuli Wang, Zequan Yin, Liusheng Xiao, Qinsi Shao, Joey Chung-Yen Jung et Pang-Chieh Sui. « Investigation of Fabrication of Gas Diffusion Substrate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 47.83 (2022), p. 35423-35436. ISSN : 03603199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2022.08.094 (cf. p. 40, 42, 43, 48, 114, 127, 160).

[111] S. Simaafrookhteh, R. Taherian et M. Shakeri. « Stochastic Microstructure Reconstruction of a Binder/Carbon Fiber/Expanded Graphite Carbon Fiber Paper for PEMFCs Applications : Mass Transport and Conductivity Properties ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 166.7 (2019), F3287. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/2.0331907jes (cf. p. 42, 162, 216).

[112] Achim Bock, Kristof Klein, Christoph Rakouksy, Hannes Barsch, Klaus Hirn et Klaus-Dietmar Wagner. « High Purity Gas Diffusion Layer ». Brev. europ. 4016667 A1. Freudenberg. 2023. URL : https://www.orbit.com/export/U5NHDWZQ/PDF/252268c7-abed-47c2-aad1-72c76447344c-092548.pdf (cf. p. 43).

[113] C. Tötzke, G. Gaiselmann, M. Osenberg, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, A. Kupsch, B. R. Müller, V. Schmidt, W. Lehnert et I. Manke. « Influence of Hydrophobic Treatment on the Structure of Compressed Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources* 324 (2016), p. 625-636. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.05.118 (cf. p. 43, 44, 48, 50, 57, 114, 127, 160, 170).

[114] Martin Göbel, Michael Godehardt et Katja Schladitz. « Multi-Scale Structural Analysis of Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources* 355 (2017), p. 8-17. ISSN : 03787753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.03.086 (cf. p. 43, 57, 170).

[115] A. Rofaiel, J. S. Ellis, P. R. Challa et A. Bazylak. « Heterogeneous Through-Plane Distributions of Polytetrafluoroethylene in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources* 201 (2012), p. 219-225. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.11.005 (cf. p. 43, 44).

[116] Gerd Gaiselmann, Dieter Froning, Christian Tötzke, Christian Quick, Ingo Manke, Werner Lehnert et Volker Schmidt. « Stochastic 3D Modeling of Non-Woven Materials with Wet-Proofing Agent ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.20 (2013), p. 8448-8460. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2013.04.144 (cf. p. 44, 59, 173).

[117] Z. Tayarani-Yoosefabadi, D. Harvey, J. Bellerive et E. Kjeang. « Stochastic Microstructural Modeling of Fuel Cell Gas Diffusion Layers and Numerical Determination of Transport Properties in Different Liquid Water Saturation Levels ». In : *Journal of Power Sources* 303 (2016), p. 208-221. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.11.005 (cf. p. 44).

[118] Ralf Thiedmann, Frank Fleischer, Christoph Hartnig, Werner Lehnert et Volker Schmidt. « Stochastic 3D Modeling of the GDL Structure in PEMFCs Based on Thin Section Detection ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 155.4 (2008), B391. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2839570 (cf. p. 44, 216).

[119] Nada Zamel, Jürgen Becker et Andreas Wiegmann. « Estimating the Thermal Conductivity and Diffusion Coefficient of the Microporous Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Power Sources* 207 (2012), p. 70-80. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.02.003 (cf. p. 44, 162, 216).

[120] Jürgen Becker, Christian Wieser, Stephan Fell et Konrad Steiner. « A Multi-Scale Approach to Material Modeling of Fuel Cell Diffusion Media ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54.7 (2011), p. 1360-1368. issn : 0017-9310. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.12.003 (cf. p. 44, 59, 124, 162, 216).

[121] S. Simaafrookhteh, M. Shakeri, M. Baniassadi et A. Alizadeh Sahraei. « Microstructure Reconstruction and Characterization of the Porous GDLs for PEMFC Based on Fibers Orientation Distribution ». In : *Fuel Cells* 18.2 (2018), p. 160-172. issn : 1615-6854. doi : 10.1002/fuce.201700239 (cf. p. 44, 59, 123, 216).

[122] Utku U. Ince, Henning Markötter, Nan Ge, Merle Klages, Jan Haussmann, Martin Göbel, Joachim Scholta, Aimy Bazylak et Ingo Manke. « 3D Classification of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Materials from In-Situ X-ray Tomographic Datasets ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 45.21 (2020), p. 12161-12169. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2020.02.136 (cf. p. 44, 216).

[123] Robert W. Atkinson, Yannick Garsany, Benjamin D. Gould, Karen E. Swider-Lyons et Iryna V. Zenyuk. « The Role of Compressive Stress on Gas Diffusion Media Morphology and Fuel Cell Performance ». In : *ACS Applied Energy Materials* 1.1 (2018), p. 191-201. doi : 10.1021/acsaem.7b00077 (cf. p. 44, 45, 48).

[124] Mohamed Ahmed-Maloum, Thomas David, Laure Guetaz, Paul Duru, Joël Pauchet, Michel Quintard et Marc Prat. « Computation of Oxygen Diffusion Properties of the Gas Diffusion Medium -Microporous Layer Assembly from the Combination of X-ray Microtomography and Focused Ion Beam Three Dimensional Digital Images ». In : *Journal of Power Sources* 561 (2023), p. 232735. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2023.232735 (cf. p. 44, 45).

[125] Y. Yu, S. Chen et H. Wei. « Numerical Study on the Effect of Microporous Layer Crack Changes on Water Management in Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cell ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 212 (2023). issn : 0017-9310. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124275 (cf. p. 45).

[126] Lei Meng, Ping Zhou, Ying Yan et Dongming Guo. « Compression Properties of Gas Diffusion Layers and Its Constitutive Model under Cyclic Loading ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 46.29 (2021), p. 15965-15975. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.02.083 (cf. p. 46, 60, 123).

[127] Vahid Norouzifard et Majid Bahrami. « Analytical Modeling of PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers Deformation under Compression : Part 2 - Nonlinear Behaviour Region ». In : *ECS Transactions* 61.11 (2014), p. 13. issn : 1938-5862. doi : 10.1149/06111.0013ecst (cf. p. 46, 52, 53, 67, 112, 123, 130).

[128] Vahid Norouzifard et Majid Bahrami. « Deformation of PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers under Compressive Loading : An Analytical Approach ». In : *Journal of Power Sources* 264 (2014), p. 92-99. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.04.057 (cf. p. 47, 52, 53, 57, 78, 91, 106, 112, 117, 123, 130).

[129] Sylvie Escribano, Jean-François Blachot, Jérémy Ethève, Arnaud Morin et Renaut Mosdale. « Characterization of PEMFCs Gas Diffusion Layers Properties ». In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers from the 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference 156.1 (2006), p. 8-13. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2005.08.013 (cf. p. 47, 48, 67, 68, 79, 112, 114, 115).

[130] Christophe Carral et Patrice Mele. « Modeling the Original and Cyclic Compression Behavior of Non-Woven Gas Diffusion Layers for Fuel Cells ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022). issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2022.05.121 (cf. p. 47, 48, 54, 55, 67, 68, 70, 71, 75, 78-83, 86-88, 101, 112, 163, 166, 173, 202).

[131] Christophe Carral et Patrice Mele. « A Constitutive Law to Predict the Compression of Gas Diffusion Layers ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 43.42 (2018), p. 19721-19729. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2018.08.210 (cf. p. 47, 54, 68, 71, 79, 85).

[132] Yanqin Chen, Jinghui Zhao, Cuihong Jin, Yuchao Ke, Decai Li et Zixi Wang. « Effect of Clamping Compression on the Mechanical Performance of a Carbon Paper Gas Diffusion Layer in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells ». In : *Membranes* 12.7 (7 2022), p. 645. issn : 2077-0375. doi : 10.3390/membranes12070645 (cf. p. 47, 115).

[133] P. A. Gigos, Y. Faydi et Y. Meyer. « Mechanical Characterization and Analytical Modeling of Gas Diffusion Layers under Cyclic Compression ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 40.17 (2015), p. 5958-5965. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2015.02.136 (cf. p. 47, 53, 79).

[134] Poornesh K. Koorata et Santoshkumar D. Bhat. « Compressive Cyclic Response of PEM Fuel Cell Gas Diffusion Media ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 46.7 (2021), p. 5570-5579. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2020.11.023 (cf. p. 47, 55, 67, 78, 79).

[135] Poornesh K. Koorata. « Deformation Mechanics of Fuel Cell Gas Diffusion Layer : Cyclic Response and Constitutive Model ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 169.10 (2022), p. 104505. issn : 0013-4651, 1945-7111. doi : 10.1149/1945-7111/ac9a7d (cf. p. 47, 56).

[136] F. Aldakheel, M.S. Ismail, K.J. Hughes, D.B. Ingham, L. Ma et M. Pourkashanian. « Effects of Compression on Mechanical Integrity, Gas Permeability and Thermal Stability of Gas Diffusion Layers with/without Sealing Gaskets ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 46.44 (2021), p. 22907-22919. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.04.087 (cf. p. 47, 48, 78, 115).

[137] Marwa Ouerghemmi. « Compréhension Des Relations Entre l'état Mécanique et La Durabilité de Piles à Combustible de Type PEM ». Bourget du Lac : Université Grenoble Alpes, 2022 (cf. p. 47-49, 51, 54, 68, 102, 114, 209).

[138] Khadidja Bouziane, El Mahdi Khetabi, Rémy Lachat, Nada Zamel, Yann Meyer et Denis Candusso. « Impact of Cyclic Mechanical Compression on the Electrical Contact Resistance between the Gas Diffusion Layer and the Bipolar Plate of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell ». In : *Renewable Energy* 153 (2020), p. 349-361. issn : 0960-1481. doi : 10.1016/j.renene.2020.02.033 (cf. p. 47, 78).

[139] S. El Oualid, R. Lachat, D. Candusso et Y. Meyer. « Characterization Process to Measure the Electrical Contact Resistance of Gas Diffusion Layers under Mechanical Static Compressive Loads ». In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Special Issue on The 1st International Conference on Advanced Energy Materials (AEM2016), 12-14 September 2016, Surrey, England 42.37 (2017), p. 23920-23931. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2017.03.130 (cf. p. 48, 114).

[140] Poornesh K. Koorata, B. P. Chiranth, Neil Vaz et Anil Melwyn Rego. « Anisotropic Distribution of Elastic Constants in Fuel Cell Gas Diffusion Layers : Theoretical Assessment ». In : *Energy and Power* 5 (1A 2015), p. 34-39. issn : 2163-1603. doi : 10.5923/c.ep.201501.07 (cf. p. 49).

[141] Hamed Afrasiab, Kamran Hasanzadeh Davoodi, Mohammad Mahdi Barzegari, Meghdad Gholami et Ali Hassani. « A Novel Constitutive Stress-Strain Law for Compressive Deformation of the Gas Diffusion Layer ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* (2022). issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2022.07.127 (cf. p. 49).

[142] Marwa Ouerghemmi, Christophe Carral et Patrice Mele. « Experimental Study of Gas Diffusion Layers Nonlinear Orthotropic Behavior ». In : *E3S Web of Conferences*. Sous la dir. de V. Cigolotti. T. 334. 2022, p. 04020. doi : 10.1051/e3sconf/202233404020 (cf. p. 49).

[143] Poornesh K. Koorata, Y. Xiao et C. Cho. « Thermo-Mechanical Response of Fuel Cell Electrodes : Constitutive Model and Application in Studying the Structural Response of Polymer Electrolyte Fuel Cell ». In : *Fuel Cells* 13.2 (2013), p. 217-226. issn : 1615-6854. doi : 10.1002/fuce.201200117 (cf. p. 50).

[144] A.F. Bower. *Applied Mechanics of Solids*. CRC Press. 2012. url : http://solidmechanics.org/index.html (cf. p. 50, 199).

[145] Yanqin Chen, Yuchao Ke, Yingsong Xia et Chongdu Cho. « Investigation on Mechanical Properties of a Carbon Paper Gas Diffusion Layer through a 3-D Nonlinear and Orthotropic Constitutive Model ». In : *Energies* 14.19 (2021), p. 6341. issn : 1996-1073. doi : 10.3390/en14196341 (cf. p. 54, 166).

[146] C. M. Van Wyk. « 20—NOTE ON THE COMPRESSIBILITY OF WOOL ». In : *Journal of the Textile Institute Transactions* (1946). doi : 10.1080/19447024608659279 (cf. p. 54, 71, 79, 88, 163).

[147] C. M. Van Wyk. « A Study of the Compressibility of Wool, with Special Reference to South African Merino Wool. » In : *Onderst :epoo1 • t Journal of Veterinary Science and Animal Industry* 21.1 (1946), p. 100-127. url : https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/59727/7vanwyk1946vol21no1a.pdf?sequence=1&isAllowed=y (cf. p. 54).

[148] Staffan Toll. « Packing Mechanics of Fiber Reinforcements ». In : *Polymer Engineering & Science* 38.8 (1998), p. 1337-1350. issn : 1548-2634. doi : 10.1002/pen.10304 (cf. p. 54, 71, 79, 88, 163).

[149] C. Charbonné, M.-L. Dhuitte, K. Bouziane, D. Chamoret, D. Candusso et Y. Meyer. « Design of Experiments on the Effects of Linear and Hyperelastic Constitutive Models and Geometric Parameters on Polymer Electrolyte Fuel Cell Mechanical and Electrical Behaviour ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 46.26 (2021), p. 13775-13790. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.02.122 (cf. p. 55).

[150] Poornesh K. Koorata et Santoshkumar D. Bhat. « Thermomechanical Stability and Inelastic Energy Dissipation as Durability Criteria for Fuel Cell Gas Diffusion Media with Pre-Assembly Effects ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 47.2 (2022), p. 1217-1228. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.10.073 (cf. p. 55, 56).

[151] Xiao-Dong Wang, Wei-Mon Yan, Yuan-Yuan Duan, Fang-Bor Weng, Guo-Bin Jung et Chi-Yuan Lee. « Numerical Study on Channel Size Effect for Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Serpentine Flow Field ». In : *Energy Conversion and Management* 51.5 (2010), p. 959-968. issn : 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2009.11.037 (cf. p. 57, 91).

[152] Jaeyoo Choi, Yohan Cha, Jihoon Kong, Neil Vaz, Jaeseung Lee, Sang-Bum Ma, Jin-Hyuk Kim, Seung Woo Lee, Seung Soon Jang et Hyunchul Ju. « Multi-Variate Optimization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in Consideration of Effects of GDL Compression and Intrusion ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 169.1 (2022), p. 014511. issn : 1945-7111. doi : 10.1149/1945-7111/ac492f (cf. p. 57, 91).

[153] Luis Castanheira. « DOLPHIN Workshop : Design and Modelling Resized ». 2021. URL : https://www.dolphin-fc.eu/fileadmin/user_upload/1_3_DOLPHIN_Workshop1_Design_and_Modelling_resized.pdf (cf. p. 57, 91).

[154] M. H. Shojaeefard, G. R. Molaeimanesh, M. Nazemian et M. R. Moqaddari. « A Review on Microstructure Reconstruction of PEM Fuel Cells Porous Electrodes for Pore Scale Simulation ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.44 (2016), p. 20276-20293. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2016.08.179 (cf. p. 57, 174).

[155] Matthias Klingele, Riko Moroni, Severin Vierrath et Simon Thiele. « Multiscale Tomography-Based Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells : Towards a Fully Resolved Gas Diffusion Electrode Reconstruction ». In : *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 15.1 (2018), p. 014701. ISSN : 2381-6872, 2381-6910. DOI : 10.1115/1.4037244 (cf. p. 57).

[156] Jürgen Becker, Reto Flückiger, Mathias Reum, Felix N. Büchi, Federica Marone et Marco Stampanoni. « Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers : Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.10 (2009), B1175. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1.3176876 (cf. p. 57).

[157] Meysam Khatoonabadi, Mohammad Amin Safi, Nikolaos I. Prasianakis, Jörg Roth, John Mantzaras, Nikolay Kirov et Felix N. Büchi. « Insights on the Interaction of Serpentine Channels and Gas Diffusion Layer in an Operating Polymer Electrolyte Fuel Cell : Numerical Modeling across Scales ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 181 (2021), p. 121859. ISSN : 00179310. DOI : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121859 (cf. p. 57, 170).

[158] P. Sarkezi-Selsky, H. Schmies, A. Latz et T. Jahnke. « Lattice Boltzmann Simulation of Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Impact of Gas Diffusion Layer and Microporous Layer Degradation on Effective Transport Properties ». In : *Journal of Power Sources* 556 (2023). ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2022.232415 (cf. p. 57, 168, 174).

[159] Haksung Lee, Chan-Woong Choi, Ki-Weon Kang et Ji-Won Jin. « A Study on the Evaluation of Effective Properties of Randomly Distributed Gas Diffusion Layer (GDL) Tissues with Different Compression Ratios ». In : *Applied Sciences* 10.21 (21 2020), p. 7407. DOI : 10.3390/app10217407 (cf. p. 57).

[160] Katja Schladitz, Stefanie Peters, Doris Reinel-Bitzer, Andreas Wiegmann et Joachim Ohser. « Design of Acoustic Trim Based on Geometric Modeling and Flow Simulation for Non-Woven ». In : *Computational Materials Science* 38.1 (2006), p. 56-66. ISSN : 0927-0256. DOI : 10.1016/j.commatsci.2006.01.018 (cf. p. 58, 124, 215).

[161] Prakash Easwaran. « Stochastic Geometry Models for Interacting Fibers ». In : (2017), p. 116 (cf. p. 58, 124).

[162] A.G. Yiotis, M.E. Kainourgiakis, G.C. Charalambopoulou et A.K. Stubos. « Microscale Characterisation of Stochastically Reconstructed Carbon Fiber-Based Gas Diffusion Layers ; Effects of Anisotropy and Resin Content ». In : *Journal of Power Sources* 320 (2016), p. 153-167. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.04.096 (cf. p. 59, 124, 162, 216).

[163] Heng Zhang, Lijun Zhu, Hesam Bazargan Harandi, Kangjun Duan, Roswitha Zeis, Pang-Chieh Sui et Po-Ya Abel Chuang. « Microstructure Reconstruction of the Gas Diffusion Layer and Analyses of the Anisotropic Transport Properties ». In : *Energy Conversion and Management* 241 (2021), p. 114293. ISSN : 01968904. DOI : 10.1016/j.enconman.2021.114293 (cf. p. 59, 124, 162).

[164] Zhuo Zhang, Pu He, Yan-Jun Dai, Pu-Hang Jin et Wen-Quan Tao. « Study of the Mechanical Behavior of Paper-Type GDL in PEMFC Based on Microstructure Morphology ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 45.53 (2020), p. 29379-29394. ISSN : 03603199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2020.07.240 (cf. p. 59, 62, 123, 132, 162).

[165] L. Chen, H.-B. Luan, Y.-L. He et W.-Q. Tao. « Numerical Investigation of Liquid Water Transport and Distribution in Porous Gas Diffusion Layer of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Lattice Boltzmann Method ». In : *Russian Journal of Electrochemistry* 48.7 (2012), p. 712-726. ISSN : 1608-3342. DOI : 10.1134/S1023193512070026 (cf. p. 59, 123, 174, 216).

[166] Ali Akbar, Jiawen Liu, Sung-Jae Chung et Sukkee Um. « Statistical Characterization of Non-Linear Microscopic Mechanical Deformation through Randomly Oriented Fibrous Porous Transport Layers for Advanced Electrochemical Energy Systems ». In : *Renewable Energy* 178 (2021), p. 1106-1118. ISSN : 09601481. DOI : 10.1016/j.renene.2021.07.005 (cf. p. 59, 63, 123, 216).

[167] Gerd Gaiselmann, Ralf Thiedmann, Ingo Manke, Werner Lehnert et Volker Schmidt. « Stochastic 3D Modeling of Fiber-Based Materials ». In : *Computational Materials Science* 59 (2012), p. 75-86. ISSN : 0927-0256. DOI : 10.1016/j.commatsci.2012.02.038 (cf. p. 59, 173).

[168] Liang Hao et Ping Cheng. « Lattice Boltzmann Simulations of Anisotropic Permeabilities in Carbon Paper Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources* 186.1 (2009), p. 104-114. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.09.086 (cf. p. 59, 174, 216).

[169] Gholam Reza Molaeimanesh, Mohammad Hassan Shojaeefard et Mohammad Reza Moqaddari. « Effects of Electrode Compression on the Water Droplet Removal from Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Korean Journal of Chemical Engineering* 36.1 (2019), p. 136-145. ISSN : 1975-7220. DOI : 10.1007/s11814-018-0157-y (cf. p. 59).

[170] Vasilis N. Burganos, Eugene D. Skouras et Alexandros N. Kalarakis. « An Integrated Simulator of Structure and Anisotropic Flow in Gas Diffusion Layers with Hydrophobic Additives ». In : *Journal of Power Sources* 365 (2017), p. 179-189. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.08.070 (cf. p. 59).

[171] Liusheng Xiao, Maji Luo, Heng Zhang, Roswitha Zeis et Pang-Chieh Sui. « Solid Mechanics Simulation of Reconstructed Gas Diffusion Layers for PEMFCs ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 166.6 (2019), F377-F385. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/2.0421906jes (cf. p. 60-62, 123, 132, 162, 216).

[172] Liusheng Xiao, Miaoqi Bian, Zequan Yin, Xiaofei Wen, Chen Zhao, Pang-Chieh Sui, Jinliang Yuan et Houcheng Zhang. « Combined Effects of Microstructural Characteristics on Anisotropic Transport Properties of Gas Diffusion Layers for PEMFCs ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* (2022). ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2022.08.301 (cf. p. 60, 174).

[173] Liusheng Xiao, L. Zhu, C. Clökler, A. Grünzweig, F. Wilhelm, J. Scholta, R. Zeis, Z.-G. Shen, M. Luo et P.-C. Sui. « Experimental Validation of Pore-Scale Models for Gas Diffusion Layers ». In : *Journal of Power Sources* 536 (2022). ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2022.231515 (cf. p. 60, 62, 174).

[174] Fadhel Chatti, Dominique Poquillon, Christophe Bouvet et Guilhem Michon. « Numerical Modelling of Entangled Carbon Fibre Material under Compression ». In : *Computational Materials Science* 151 (2018), p. 14-24. ISSN : 09270256. DOI : 10.1016/j.commatsci.2018.04.045 (cf. p. 61, 123, 124, 127, 130, 131, 133, 134, 217).

[175] SGL Carbon. *SIGRAFIL® Carbon Fibers*. 2023. URL : https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigrafil-continuous-carbon-fiber-tows/ (cf. p. 61, 125, 128, 134).

[176] Xia Zhou, Zhiqiang Niu, Zhiming Bao, Jingchao Wang, Zhanrui Liu, Yan Yin, Qing Du et Kui Jiao. « Two-Phase Flow in Compressed Gas Diffusion Layer : Finite Element and Volume of Fluid Modeling ». In : *Journal of Power Sources* 437 (2019), p. 226933. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2019.226933 (cf. p. 62, 132, 174, 216).

[177] ABAQUS. *Analysis User's Manual, Version 6.14*. Dassault Systemes Simulia, Inc, 2014. url : http://130.149.89.49:2080/v6.14/ (cf. p. 62, 133-135).

[178] Yeh-Hung Lai, Yongqiang Li et Jeffrey A. Rock. « A Novel Full-Field Experimental Method to Measure the Local Compressibility of Gas Diffusion Media ». In : *Journal of Power Sources* 195.10 (2010), p. 3215-3223. doi : 10.1016/j.jpowsour.2009.11.122 (cf. p. 68).

[179] Mustafa Fazil Serincan et Ugur Pasaogullari. « Effect of Gas Diffusion Layer Anisotropy on Mechanical Stresses in a Polymer Electrolyte Membrane ». In : *Journal of Power Sources* 196.3 (2011), p. 1314-1320. issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2010.06.026 (cf. p. 75, 101, 166).

[180] Taehyun Lee et Chulho Yang. « A Parametric Study on the Deformation of Gas Diffusion Layer in PEM Fuel Cell ». In : *Journal of Mechanical Science and Technology* 34.1 (2020), p. 259-268. issn : 1738-494X, 1976-3824. doi : 10.1007/s12206-019-1227-8 (cf. p. 75, 101).

[181] COMSOL Multiphysics® v. 6.0. *Structural Mechanics Module User's Guide*. Stockholm, Sweden., 2022. url : https://doc.comsol.com/6.1/doc/com.comsol.help.sme/StructuralMechanicsModuleUsersGuide.pdf (cf. p. 75, 76, 83, 202).

[182] Pauli Virtanen, Ralf Gommers, Travis E. Oliphant, Matt Haberland, Tyler Reddy, David Cournapeau, Evgeni Burovski, Pearu Peterson, Warren Weckesser, Jonathan Bright, Stefan Van der Walt, Matthew Brett, Joshua Wilson, K. Jarrod Millman, Nikolay Mayorov, Andrew R. J. Nelson, Eric Jones, Robert Kern, Eric Larson, C. J. Carey, İlhan Polat, Yu Feng, Eric W. Moore, Jake VanderPlas, Denis Laxalde, Josef Perktold, Robert Cimrman, Ian Henriksen, E. A. Quintero, Charles R. Harris, Anne M. Archibald, Antônio H. Ribeiro, Fabian Pedregosa et Paul Van Mulbregt. « SciPy 1.0 : Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python ». In : *Nature Methods* 17.3 (3 2020), p. 261-272. issn : 1548-7105. doi : 10.1038/s41592-019-0686-2 (cf. p. 81, 198).

[183] GORE. *GORE® Fuel Cell Technologies*. 2023. url : https://www.gore.com/system/files/2023-03/AES02-R1-Fuel-Cell-Portfolio-DSH-EN-JUN22-e.pdf (cf. p. 92).

[184] Thomas J. Mason, Jason Millichamp, Paul R. Shearing et Daniel J. L. Brett. « A Study of the Effect of Compression on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Dimensional Change Analysis ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.18 (2013), p. 7414-7422. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2013.04.021 (cf. p. 93).

[185] COMSOL Multiphysics® v. 6.1. *Equivalent Young's Modulus*. 2023. url : https://www.comsol.com/forum/thread/330742/Equivalent-Youngs-Modulus?last=2023-10-06T13:59:21Z (cf. p. 103).

[186] Francois Lapicque, Mariem Belhadj, Caroline Bonnet, Joël Pauchet et Yohann Thomas. « A Critical Review on Gas Diffusion Micro and Macroporous Layers Degradations for Improved Membrane Fuel Cell Durability ». In : *Journal of Power Sources* 336 (2016), p. 40-53. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2016.10.037 (cf. p. 112, 168).

[187] Laurent Mezeix, Christophe Bouvet, Julitte Huez et Dominique Poquillon. « Mechanical Behavior of Entangled Fibers and Entangled Cross-Linked Fibers during Compression ». In : *Journal of Materials Science* 44.14 (2009), p. 3652-3661. issn : 0022-2461, 1573-4803. doi : 10.1007/s10853-009-3483-y (cf. p. 112).

[188] Fadhel Chatti. « Simulations Numériques Du Comportement Mécanique d'un Matériau d'âme à Base de Fibres Enchevêtrées Destiné Aux Applications Aéronautiques ». Université de Toulouse, 2018 (cf. p. 122, 123, 125).

[189] Liusheng Xiao, Maji Luo, Lijun Zhu, Kangjun Duan, Nico Bevilacqua, László Eifert, Roswitha Zeis et Pang-Chieh Sui. « Pore-Scale Characterization and Simulation of Porous Electrode Material for Vanadium Redox Flow Battery : Effects of Compression on Transport Properties ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 167.11 (2020), p. 110545. issn : 1945-7111. doi : 10.1149/1945-7111/aba4e3 (cf. p. 123, 174).

[190] David Rodney, Marc Fivel et Rémy Dendievel. « Discrete Modeling of the Mechanics of Entangled Materials ». In : *Physical Review Letters* 95.10 (2005), p. 108004. issn : 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.95.108004 (cf. p. 123).

[191] Carine Barbier, Rémy Dendievel et David Rodney. « Role of Friction in the Mechanics of Nonbonded Fibrous Materials ». In : *Physical Review E* 80.1 (2009), p. 016115. doi : 10.1103/PhysRevE.80.016115 (cf. p. 123).

[192] Fadhel Chatti, Christophe Bouvet, Dominique Poquillon et Guilhem Michon. « Numerical Modelling of Shear Hysteresis of Entangled Cross-Linked Carbon Fibres Intended for Core Material ». In : *Computational Materials Science* 155 (2018), p. 350-363. issn : 09270256. doi : 10.1016/j.commatsci.2018.09.005 (cf. p. 124, 133, 135, 169).

[193] L. Mezeix, D. Poquillon et C. Bouvet. « Entangled Cross-Linked Fibres for an Application as Core Material for Sandwich Structures - Part II : Analytical Model ». In : *Applied Composite Materials* 23.1 (2016), p. 87-100. issn : 0929-189X, 1573-4897. doi : 10.1007/s10443-015-9450-7 (cf. p. 135).

[194] Thomas Kalpakoglou et Stylianos Yiatros. « Metal Foams : A Review for Mechanical Properties under Tensile and Shear Stress ». In : *Frontiers in Materials* 9 (2022), p. 998673. issn : 2296-8016. doi : 10.3389/fmats.2022.998673 (cf. p. 137).

[195] J.-S. Blazy, A. Marie-Louise, S. Forest, Y. Chastel, A. Pineau, A. Awade, C. Grolleron et F. Moussy. « Deformation and Fracture of Aluminium Foams under Proportional and Non Proportional Multi-Axial Loading : Statistical Analysis and Size Effect ». In : *International Journal of Mechanical Sciences* 46.2 (2004), p. 217-244. issn : 00207403. doi : 10.1016/j.ijmecsci.2004.03.005 (cf. p. 137).

[196] Bisma Parveez, Nur Ayuni Jamal, Hazleen Anuar, Yusilawati Ahmad, Abdul Aabid et Muneer Baig. « Microstructure and Mechanical Properties of Metal Foams Fabricated via Melt Foaming and Powder Metallurgy Technique : A Review ». In : *Materials* 15.15 (2022), p. 5302. issn : 1996-1944. doi : 10.3390/ma15155302. pmid : 35955234 (cf. p. 137).

[197] M. Tavares, J. M. Weigand, L. C. M. Vieira, S. J. C. Almeida et S. Szyniszewski. « Mechanical Behavior of Steel and Aluminum Foams at Elevated Temperatures. Local Buckling Based Approach toward Understanding of the Material System Behavior ». In : *International Journal of Mechanical Sciences* 181 (2020), p. 105754. issn : 0020-7403. doi : 10.1016/j.ijmecsci.2020.105754 (cf. p. 137).

[198] M.f Ashby. « The Properties of Foams and Lattices ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 364.1838 (2005), p. 15-30. doi : 10.1098/rsta.2005.1678 (cf. p. 137).

[199] O. Bouaziz, J.P. Masse, S. Allain, L. Orgéas et P. Latil. « Compression of Crumpled Aluminum Thin Foils and Comparison with Other Cellular Materials ». In : *Materials Science and Engineering : A* 570 (2013), p. 1-7. issn : 09215093. doi : 10.1016/j.msea.2013.01.031 (cf. p. 137).

[200] S. Cottrino, P. Viviès, D. Fabrègue et E. Maire. « Mechanical Properties of Crumpled Aluminum Foils ». In : *Acta Materialia* 81 (2014), p. 98-110. issn : 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2014.07.069 (cf. p. 137).

[201] Alexander S. Balankin, M. A. Martínez Cruz, L. A. Alcaraz Caracheo, O. Susarrey Huerta, C. Dominguez Rivas, C. L. Martínez, D. Samayoa Ochoa, L. Morales Ruiz, S. Matias Gutiérrez, J. Patiño Ortiz et M. Patiño Ortiz. « Mechanical Properties and Relaxation Behavior of Crumpled Aluminum Foils ». In : *Journal of Materials Science* 50.13 (2015), p. 4749-4761. issn : 0022-2461, 1573-4803. doi : 10.1007/s10853-015-9030-0 (cf. p. 137).

[202] Michel Tourlonias, Marie-Ange Bueno et Dominique Poquillon. « Friction of Carbon Tows and Fine Single Fibres ». In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 98 (2017), p. 116-123. issn : 1359-835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2017.03.017 (cf. p. 139).

[203] L. C. S. Nunes, F. W. R. Dias et H. S. Da Costa Mattos. « Mechanical Behavior of Polytetrafluoroethylene in Tensile Loading under Different Strain Rates ». In : *Polymer Testing* 30.7 (2011), p. 791-796. issn : 0142-9418. doi : 10.1016/j.polymertesting.2011.07.004 (cf. p. 161).

[204] Eric N Brown, Philip J Rae, E Bruce Orler, W Richard Thissell et Dana M Dattelbaum. « Phase Dependent Fracture and Damage Evolution of Polytetrafluoroethylene (PTFE) ». In : (2004) (cf. p. 161).

[205] M. Mohammadian-Kohol, M. Asgari et H. R. Shakur. « Effect of Gamma Irradiation on the Structural, Mechanical and Optical Properties of Polytetrafluoroethylene Sheet ». In : *Radiation Physics and Chemistry* 145 (2018), p. 11-18. issn : 0969-806X. doi : 10.1016/j.radphyschem.2017.12.007 (cf. p. 161).

[206] Zixuan Shangguan, Bing Li, Pingwen Ming et Cunman Zhang. « Understanding the Functions and Modifications of Interfaces in Membrane Electrode Assemblies of Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». In : *Journal of Materials Chemistry A* 9.27 (2021), p. 15111-15139. issn : 2050-7488, 2050-7496. doi : 10.1039/D1TA01591E (cf. p. 165).

[207] Jennifer Hack, T. M. M. Heenan, F. Iacoviello, N. Mansor, Q. Meyer, P. Shearing, N. Brandon et D. J. L. Brett. « A Structure and Durability Comparison of Membrane Electrode Assembly Fabrication Methods : Self-Assembled Versus Hot-Pressed ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 165.6 (2018), F3045-F3052. issn : 0013-4651, 1945-7111. doi : 10.1149/2.0051806jes (cf. p. 165).

[208] D. Ramani, N.S. Khattra, Y. Singh, A. Mohseni-Javid, F.P. Orfino, M. Dutta et E. Kjeang. « Mitigation of Mechanical Membrane Degradation in Fuel Cells – Part 1 : Gas Diffusion Layers with Low Surface Roughness ». In : *Journal of Power Sources* (2021). issn : 0378-7753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2021.230446 (cf. p. 165).

[209] Mohamed Karim Ettouhami, Adil Atifi, Hamid Mounir et Yassine Amadane. « Numerical Simulation of Effect of Contact Pressure on Mechanical Behavior of Gas Diffusion Layers (GDL) and PFSA Membrane Assembly ». In : *Mediterranean Journal of Chemistry* 8.6 (2019), p. 453-461. issn : 2028-3997. doi : 10.13171/mjc8619071811emk (cf. p. 166).

[210] Ahmad El-kharouf et Bruno G. Pollet. « Gas Diffusion Media and Their Degradation ». In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. Elsevier, 2012, p. 215-247. isbn : 978-0-12-386936-4. doi : 10.1016/B978-0-12-386936-4.10004-1 (cf. p. 168).

[211] Joël Pauchet, M. Prat, P. Schott et S. Pulloor Kuttanikkad. « Performance Loss of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Due to Hydrophobicity Loss in Gas Diffusion Layer : Analysis by Multiscale Approach Combining Pore Network and Performance Modelling ». In : *International Journal of Hydrogen Energy*. 10th International Conference on Clean Energy 2010 37.2 (2012), p. 1628-1641. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2011.09.127 (cf. p. 168).

[212] Purushothama Chippar, Kyeongmin O, Kyungmun Kang et Hyunchul Ju. « A Numerical Investigation of the Effects of GDL Compression and Intrusion in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) ». In : *International Journal of Hydrogen Energy*. XII International Symposium on Polymer Electrolytes : New Materials for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells 37.7 (2012), p. 6326-6338. issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2011.04.154 (cf. p. 168).

[213] Alexander Rack, Johannes Stroebel, Tatjana Rack, Yves Dabin, Christine Knabe, Michael Stiller, Paola Coan et Pierre Bleuet. « TomoPress—In Situ Synchrotron-Based Microtomography under Axial Load ». In : *Instruments* 4.2 (2020), p. 11. issn : 2410-390X. doi : 10.3390/instruments4020011 (cf. p. 170).

[214] Magdalena Kaplan, Adam Johansson et Sören Östlund. « Characterising the Material Behaviour of Dry-Formed Cellulose Fibre-Network Materials ». In : Euromech Colloquium 634 – Multi-physics of Fibrous Networks and Fibre-Composite Materials. Eindhoven, 2023, p. 18. url : https://634.euromech.org/program/scientific-program/ (cf. p. 172).

[215] S. Nishijima, S. Ueno, T. Okada et K. Niwa. « Stress Analysis in Shear/Compression Tests ». In : *Cryogenics* 35.11 (1995), p. 681-683. issn : 00112275. doi : 10.1016/0011-2275(95)90888-M (cf. p. 172).

[216] L. Xiao, M. Bian, L. Zhu, K. Duan, W. Leng, R. Zeis, P.-C. Sui et H. Zhang. « High-Density and Low-Density Gas Diffusion Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Comparison of Mechanical and Transport Properties ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* (2022). issn : 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2022.05.092 (cf. p. 174).

[217] D. Niblett, A. Mularczyk, V. Niasar, J. Eller et S. Holmes. « Two-Phase Flow Dynamics in a Gas Diffusion Layer - Gas Channel - Microporous Layer System ». In : *Journal of Power Sources* 471 (2020). doi : 10.1016/j.jpowsour.2020.228427 (cf. p. 216).

[218] Jie Zhang et Yang Hu. « Sealing Performance and Mechanical Behavior of PEMFCs Sealing System Based on Thermodynamic Coupling ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 45.43 (2020), p. 23480-23489. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2020.06.167 (cf. p. 216).

[219] Ruofan Zhang, Bowen Yang, Zhifang Shao, Daijun Yang, Pingwen Ming, Bing Li, Hao Ji et Cunman Zhang. « Graph Theory Model and Mechanism Analysis of Carbon Fiber Paper Conductivity in Fuel Cell Based on Physical Structure ». In : *Journal of Power Sources* 491 (2021), p. 229546. issn : 03787753. doi : 10.1016/j.jpowsour.2021.229546 (cf. p. 216).

[220] Lijun Zhu, Shaofan Wang, Pang-Chieh Sui et Xin Gao. « Multiscale Modeling of an Angled Gas Diffusion Layer for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : Performance Enhancing for Aviation Applications ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 46.39 (2021), p. 20702-20714. issn : 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.03.166 (cf. p. 216).

Annexe A

Traitement et exploitation des essais en compression uniforme

A.1 Traitement de la courbe à vide des essais de compression

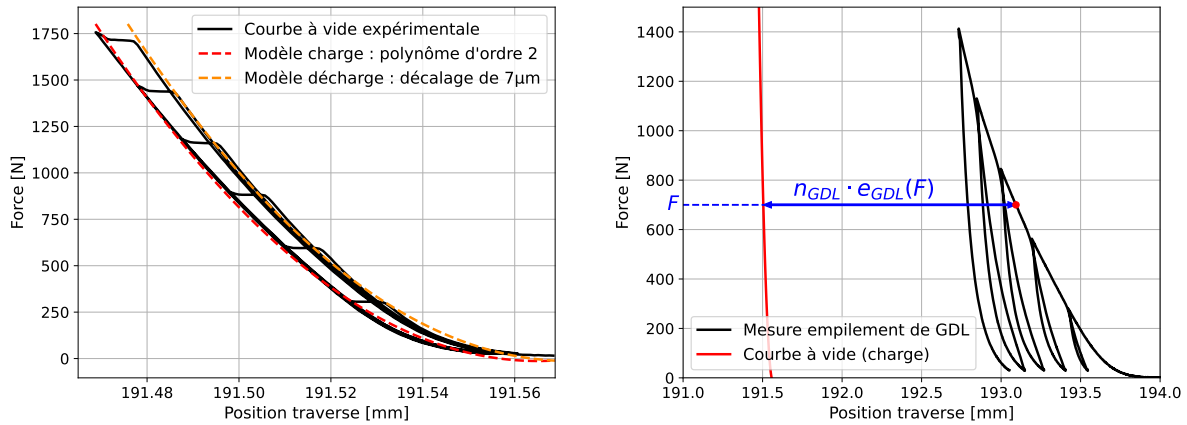
Les essais réalisés fournissent l'évolution de la force F en fonction de la position du bâti z.

La courbe à vide $F(z)$ est fittée par un modèle polynomial d'ordre 2 (Fig. A.1a). Après inversion de ce polynôme, cela donne donc la position de traverse pour la courbe à vide en fonction de la force appliquée $z_{CAV}(F)$.

On estime alors l'épaisseur moyenne d'un échantillon ((Fig. A.1b)) lors de la compression avec la relation

$$e_{GDL}(F) = \frac{1}{n_{GDL}} \left(z_{mes}(F) - z_{CAV}(F) \right) \tag{A.1}$$

avec z_{mes} la position de la traverse lors de l'essai de compression de la GDL, et n_{GDL} le nombre d'échantillons lors de l'essai.



(a) (b)

FIGURE A.1 – Méthode expérimentale de retrait de la courbe à vide pour estimer l'épaisseur des échantillons : (a) ajustement de la courbe à vide expérimentale (en noir) par un polynôme d'ordre 2 (en rouge), et prise en compte du jeu pour la courbe sur la décharge (en orange) ; (b) exemple de retrait de la courbe à vide pour mesurer l'épaisseur de la GDL lors de la première charge, pour $F = 700\,\mathrm{N}$.

On peut noter sur l'ensemble des essais et notamment sur la courbe à vide la présence d'un artefact probablement lié à un jeu dans la machine d'essai entre les phases de charge et de décharge. Celui-ci est mesuré de $\epsilon = 7\,\mu\mathrm{m}$, à diviser par le nombre d'échantillons.

Seules les données de la charge sont ajustées, tandis que le modèle de courbe à vide pour la décharge prend en compte ce décalage en étant défini comme

$$z_{CAV}^{Décharge} = z_{CAV}^{Charge} + \epsilon \tag{A.2}$$

A.2 Dérivation des données expérimentales

Pour dériver les courbes expérimentales, il est nécessaire de lisser les résultats. En effet, l'acquisition de la force en fonction du déplacement imposé induit un bruit numérique qui empêche de réaliser directement la dérivation comme le taux d'accroissement entre les points successifs.

On choisit donc de lisser la courbe par une méthode de moyenne mobile, avant la dérivation sur Δn_1 points puis après la dérivation sur Δn_2 points. Les paramètres du lissage ont été sélectionnés à la main pour avoir une bonne lisibilité des résultats en évitant de perdre de l'information, pour choisir finalement $\Delta n_1 = 15$ et $\Delta n_2 = 5$. L'effet de Δn_1 est montré par exemple à la Figure A.2. D'autres techniques de lissages ont été testées, par exemple un algorithme de Savitzky-Golay [182], sans offrir de meilleurs résultats.

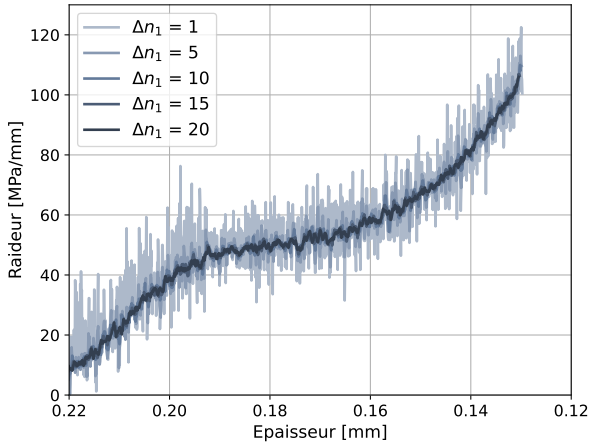
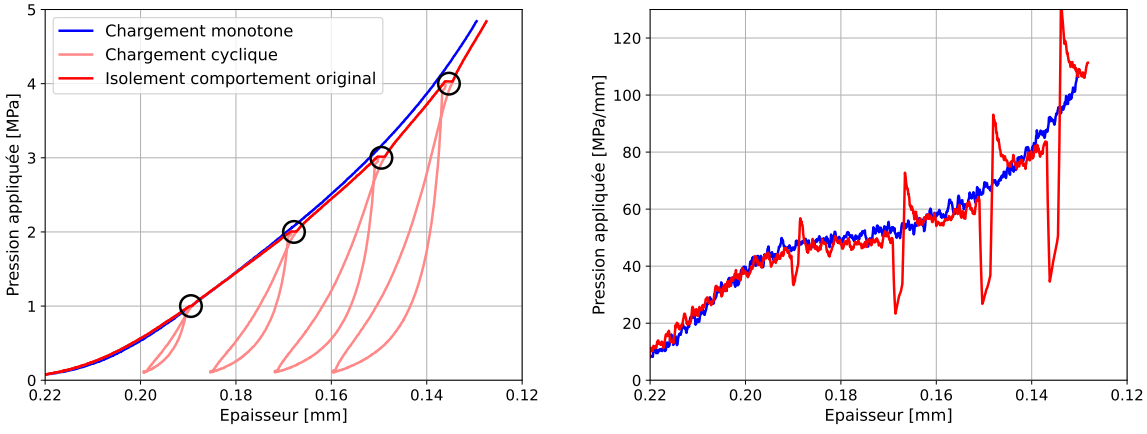


FIGURE A.2 – Influence des paramètres de lissage sur la dérivation des résultats expérimentaux pour $\Delta n_2 = 5$.

Par ailleurs, on souhaite dériver seulement le comportement original. Néanmoins, lorsque l'on isole le comportement original à partir d'un essai en compression cyclique (Fig. A.3a), un artefact apparaît à chaque palier. Cela induit un important bruit sur la courbe dérivée (Fig. A.3b). On préférera donc les essais sous chargement monotone pour appliquer la dérivation.



(a) (b)

FIGURE A.3 – Influence de la dérivation du comportement original de la GDL à partir d'un essai sous chargement cyclique ou monotone. Le chargement cyclique induit un saut d'épaisseur lorsque l'on isole le comportement original (cercles noirs sur a), ce qui induit un important artefact lors de la dérivation (b).

A.3 Définitions de la déformation et de la contrainte

Cette annexe rappelle les différentes définitions de la contrainte et de la déformation qui peuvent être employées. Les définitions sont d'abord données dans le cas général, puis simplifiées dans le cas du chargement de la GDL en compression uniforme.

La notation du système de coordonnées cartésiennes $(\underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z)$ est remplacée par des indices numériques $(\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3)$ pour le formalisme tensoriel.

A.3.1 Définitions dans le cas général

Définition des déformations

Tenseur gradient des déformations :

$$\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u}) \tag{A.3}$$

$$\text{donc } F_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad \forall (i,j) \in \{1,2,3\}^2 \tag{A.4}$$

avec $\underline{u}$ la mesure des déplacements en coordonnées cartésiennes et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

Tenseur des déformations de Green-Lagrange :

$$\underline{\underline{E}} = \frac{1}{2}\left({}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}} - \underline{\underline{1}}\right) \tag{A.5}$$

$$= \frac{1}{2}\left({}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u}) + \underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u}) + {}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u}) \cdot \underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u})\right) \tag{A.6}$$

$$\text{donc } E_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_k}{\partial x_j}\right) \quad \forall (i,j) \in \{1,2,3\}^2 \tag{A.7}$$

avec la convention de sommation d'Einstein sur les indices répétés.

Tenseur des déformations linéarisé :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\left({}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u}) + \underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u})\right) \tag{A.8}$$

$$\text{donc } \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \quad \forall (i,j) \in \{1,2,3\}^2 \tag{A.9}$$

Définition des contraintes

Le tenseur des contraintes a pour but de décrire la répartition tridimensionnelle des forces internes par unité de surface dans le matériau.

Plusieurs définitions peuvent alors être employées [144]. Le **tenseur des contraintes de Cauchy** $\underline{\underline{\sigma}}$ est défini par rapport à la configuration déformée du matériau. A l'inverse, le **second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff** $\underline{\underline{S}}$ est défini par rapport à la configuration initiale du matériau. Cette seconde définition est utilisée par COMSOL Multiphysics lorsque la non linéarité géométrique est considérée.

Ces deux tenseurs sont liés par la relation suivante :

$$\underline{\underline{S}} = J\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot {}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{F}}^{-1} \tag{A.10}$$

avec $\underline{\underline{F}}$ le tenseur gradient des déformations et $J = \det \underline{\underline{F}}$ le jacobien de la transformation.

Sous l'hypothèse des petites déformations, on peut estimer que $\underline{\underline{S}} \approx \underline{\underline{\sigma}}$. Cela n'est toutefois pas valide dans le cas de la GDL qui subit un taux de compression de l'ordre de 30%.

A.3.2 Lien aux mesures expérimentales dans le cas de la compression uniforme

Dans le cas particulier de la GDL en compression uniforme selon la direction $\underline{e}_3$, la déformation et de la contrainte hors plan peuvent être reliées aux mesures expérimentales grâce à la démarche suivante :

- Gradient de déplacement uniforme :

$$\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,(\underline{u}) = \frac{\Delta e}{e_0}\,\underline{e}_3 \otimes \underline{e}_3 \tag{A.11}$$

  avec e_0 l'épaisseur initiale de la GDL et $\Delta e = e - e_0$ la variation d'épaisseur. L'absence de déplacement transverse malgré les bords libres est une conséquence de l'effet Poisson négligeable.

- Gradient de la déformation :

$$\underline{\underline{F}} = \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_1 + \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_2 + \left(1 + \frac{\Delta e}{e_0}\right)\,\underline{e}_3 \otimes \underline{e}_3 \tag{A.12}$$

  Le Jacobien de la transformation est donc $J = 1 + \Delta e/e_0 = e/e_0$.

- Déformation de Green-Lagrange :

$$\underline{\underline{E}} = \left[\frac{\partial u_3}{\partial x_3} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right)^2\right]\,\underline{e}_3 \otimes \underline{e}_3 \tag{A.13}$$

  On a alors en particulier que $E_{33} = \varepsilon_{33} + 0.5{\varepsilon_{33}}^2$, avec $\underline{\underline{\varepsilon}}$ la déformation nominale. L'écart entre les deux définitions en fonction de la variation d'épaisseur est représenté à la Figure A.4.

- Contrainte de Cauchy :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\frac{F}{S}\,\underline{e}_3 \otimes \underline{e}_3 \tag{A.14}$$

  avec F la force appliquée et S la section de l'échantillon. L'absence d'effet Poisson permet de considérer une section invariable malgré les grandes déformations.

- Second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff :

$$\underline{\underline{S}} = -J^{-1}\,\frac{F}{S}\,\underline{e}_3 \otimes \underline{e}_3 \tag{A.15}$$

$$\text{soit } S_{33} = -\frac{e_0}{e} \cdot \frac{F}{S} \tag{A.16}$$

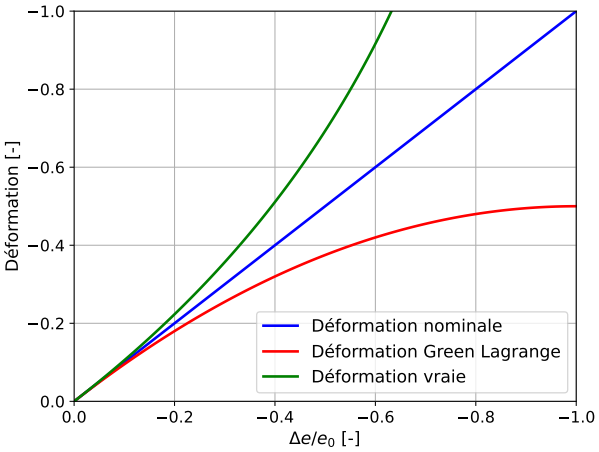


FIGURE A.4 – Illustration de la différence entre les définitions de mesure de déformation en compression : déformation nominale ou linéarisée (eq. A.9), déformation de Green-Lagrange (Eq. A.13) et déformation vraie (Eq. 2.2).

Annexe B

Extension du modèle de matériau fibreux en grandes transformations

Le modèle de GDL défini par Carral et Mele lie la contrainte nominale à la déformation nominale [130]. Pour pouvoir considérer les grandes déformations lors de l'implémentation de ce modèle dans COMSOL sous la forme d'un matériau externe [181], il faut pouvoir déterminer le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff. De plus, il faut calculer les composantes de la matrice jacobienne de la relation entre la contrainte et le gradient de la déformation. Cette annexe détaille les calculs pour réaliser cette extension.

La notation du système de coordonnées cartésiennes $(\underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z)$ est remplacée par des indices numériques $(\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3)$ pour le formalisme tensoriel.

B.1 Calcul de la contrainte hors plan

Le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff et le tenseur des contraintes de Cauchy sont liés par la relation :

$$\underline{\underline{S}} = J\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot {}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{F}}^{-1} \tag{B.1}$$

$$\underline{\underline{S}} = \frac{1}{J} \cdot \underline{\underline{\widetilde{F}}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot {}^{\mathrm{T}}\underline{\underline{\widetilde{F}}} \tag{B.2}$$

où l'on introduit $\underline{\underline{\widetilde{F}}} = J\underline{\underline{F}}^{-1} = {}^{\mathrm{T}}\mathrm{com}(\underline{\underline{F}})$. On peut alors déterminer ses coefficients que l'on note f_{ij} :

$$\begin{cases} f_{ii} = F_{jj}F_{kk} - F_{jk}F_{kj} \\ f_{ij} = F_{ik}F_{kj} - F_{ij}F_{kk} \end{cases} \text{(sans double sommation)}$$

En particulier, on a donc

$$S_{33} = \frac{1}{J}\, f_{3k}\, \sigma_{kl}\, f_{3l} \tag{B.3}$$

$$\text{et } \sigma_{kl} = \frac{1}{J}\, F_{km}\, S_{mn}\, F_{ln} \tag{B.4}$$

Dans l'équation B.3, seule la composante hors plan σ_{33} est connue et donnée par la loi de van Wyk - Toll. Pour les autres directions du chargement, l'équation B.4 lie les composantes inconnues du tenseur des contraintes de Cauchy aux composantes du second tenseur de Piola-Kirchhoff, toutes données par la loi de comportement élastique orthotrope à l'exception de S_{33}.

En combinant les équation B.3 et B.4, on obtient :

$$\underbrace{\left[1 - \frac{1}{J^2} \sum_{\substack{(k,l) \\ \neq (3,3)}} f_{3k} f_{3l} F_{k3} F_{l3}\right]}_{=1-A/J^2} S_{33} = \frac{f_{33}^2}{J}\,\sigma_{33} + \frac{1}{J^2} \sum_{\substack{(k,l) \\ \neq (3,3)}} \sum_{\substack{(m,n) \\ \neq (3,3)}} f_{3k} f_{3l} F_{km} F_{ln} S_{mn} \tag{B.5}$$

En utilisant le fait que, par définition, $\underline{\underline{\widetilde{F}}} \cdot \underline{\underline{F}} = J\underline{\underline{1}}$, le facteur devant S_{33} peut se simplifier avec $A = \left[\underline{\underline{\widetilde{F}F}}\right]_{33}^2 - f_{33}^2 F_{33}^2 = J^2 - f_{33}^2 F_{33}^2$.

On en déduit finalement la relation suivante

$$\boxed{\begin{aligned} S_{33} &= \frac{J}{F_{33}^2}\,\sigma_{33} + \frac{1}{f_{33}^2 F_{33}^2} \sum_{\substack{(m,n) \\ \neq (3,3)}} \alpha_{mn} S_{mn} \\ \text{avec } \alpha_{mn} &= \sum_{\substack{(k,l) \\ \neq (3,3)}} f_{3k} f_{3l} F_{km} F_{ln} \end{aligned}} \tag{B.6}$$

Cette relation est cohérente avec l'expression trouvée en compression uniforme (Hypothèse 1 dans la section 2.2.3.2). En effet, en négligeant la déformation dans les autres directions que hors plan, on retrouve $S_{33} = \sigma_{33}/J$.

Les coefficients α_{mn} peuvent être simplifiés en utilisant à nouveau la définition de $\underline{\underline{\widetilde{F}}}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{mn} &= \sum_{(k,l)} f_{3k} F_{km} f_{3l} F_{ln} - f_{33}^2 F_{3m} F_{3n} \\ &= \left[\underline{\underline{\widetilde{F}F}}\right]_{3m} \cdot \left[\underline{\underline{\widetilde{F}F}}\right]_{3n} - f_{33}^2 F_{3m} F_{3n} \\ &= J^2 \delta_{3m} \delta_{3n} - f_{33}^2 F_{3m} F_{3n} \end{aligned} \tag{B.7}$$

Le premier terme est toujours nul car ce coefficient est calculé pour tous les couples sauf $(3,3)$, et on obtient finalement

$$\boxed{\alpha_{mn} = -\left(F_{11}F_{22} - F_{12}F_{21}\right)^2 F_{3m} F_{3n}} \tag{B.8}$$

Simplification en déformations planes L'équation B.6 permet de déterminer la contrainte hors plan dans le cas général. Cette équation est relativement complexe, d'autant plus que son implémentation dans COMSOL sous la forme d'un matériau externe requiert le calcul de toutes les composantes de la matrice jacobienne de $\underline{\underline{S}}$ par rapport à $\underline{\underline{F}}$.

Pour simplifier ce formalisme, on peut adopter l'hypothèse des déformations planes dans le plan $(O, \underline{e}_1, \underline{e}_3)$. En effet, ce modèle est principalement implémenté pour l'étude en 2D du chargement de la GDL par des motifs dents/canaux, en considérant cette hypothèse.

Cela implique que l'on néglige le déplacement et le gradient de déplacement dans la direction $\underline{e}_2$. On a donc $F_{22} = 1$ et $F_{12} = F_{21} = F_{32} = F_{23} = 0$. Dans ce cas, l'équation B.6 se simplifie donc en :

$$\boxed{S_{33} = \frac{J}{F_{33}^2}\,\sigma_{33} - \frac{F_{31}^2}{F_{33}^2}\,S_{11} - 2\frac{F_{31}}{F_{33}}\,S_{13}} \tag{B.9}$$

avec $J = F_{11}F_{33} - F_{13}F_{31}$.

B.2 Calcul de l'état de contrainte triaxiale

D'après les hypothèses décrites au Chapitre 2, l'état de contrainte multiaxiale dans la GDL est décrit par un modèle élastique orthotrope, avec un traitement particulier pour la contrainte hors plan.

Par ailleurs, plusieurs hypothèses simplificatrices sont adoptées. La GDL est considérée comme isotrope transverse, donc aucune différence n'est faite entre les deux directions dans le plan $\underline{e}_1$ et $\underline{e}_2$. De plus, l'effet Poisson lors d'un chargement hors plan est considéré comme nul, ce qui implique que $\nu_{13} = 0$.

La relation entre la contrainte et la déformation est donc [1] :

$$\begin{bmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{23} \\ S_{13} \\ S_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E_1}{(1-\nu_{12}^2)} & \frac{\nu_{12}\,E_1}{(1-\nu_{12}^2)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{12}\,E_1}{(1-\nu_{12}^2)} & \frac{E_1}{(1-\nu_{12}^2)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f(E_{33}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2G_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2G_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2G_{12} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{11} \\ E_{22} \\ E_{33} \\ E_{23} \\ E_{13} \\ E_{12} \end{bmatrix} \tag{B.10}$$

Pour son implémentation dans COMSOL avec un modèle de matériau externe contrainte - gradient de déformation, une étape préliminaire est le calcul du tenseur des contraintes de Green-Lagrange à partir du tenseur gradient de déformation.

B.3 Calcul des composantes de la matrice jacobienne

Pour l'implémentation du modèle de matériau externe dans COMSOL, il est nécessaire de fournir en sortie la matrice jacobienne de la relation entre la contrainte et le gradient de déformation, suivant la définition choisie.

La matrice jacobienne est définie comme

$$\mathbf{J}_F = \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial \underline{\underline{F}}} \tag{B.11}$$

Pour la déterminer, il faut donc pouvoir dériver chaque composante de la contrainte en fonction des composantes du tenseur gradient de déformation.

Dérivation de la relation élastique orthotrope

Pour dériver la relation élastique orthotrope, le plus direct est de décomposer la relation B.11, en écrivant que

$$\left[\mathbf{J}_F\right]_{ij} = \frac{\partial S_{ij}}{\partial \underline{\underline{F}}} = \sum_{(k,l)} \frac{\partial S_{ij}}{\partial E_{kl}} \cdot \frac{\partial E_{kl}}{\partial \underline{\underline{F}}} \tag{B.12}$$

La dérivation des composantes de contraintes autres que hors plan par rapport aux composantes de la déformation est directe à partir de la relation élastique orthotrope B.10. Par ailleurs, la dérivation des composantes du tenseur des déformations de Green-Lagrange par rapport au gradient de déformation se fait en écrivant les composantes du produit matriciel de la définition (eq. A.5) :

$$E_{ij} = \frac{1}{2}\left(F_{pi}F_{pj} - \delta_{ij}\right) \tag{B.13}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E_{ij}}{\partial F_{kl}} = \frac{1}{2}\left(\delta_{li}F_{kj} + \delta_{lj}F_{ki}\right) \tag{B.14}$$

1. Pour cette équation, la convention utilisée est celle définie par COMSOL, qui n'est pas exactement la notation de Voigt puisqu'il n'y a pas le facteur 2 sur les termes de cisaillement dans l'expression de la déformation.

avec δ_{ij} le symbole de Kronecker.

En appliquant cela à l'ensemble des composantes à partir de la relation (B.10), on a alors :

$$\frac{\partial S_{11}}{\partial \underline{\underline{F}}} = \frac{E_1}{1-\nu_{12}^2}\begin{bmatrix} F_{11} & \nu_{12}F_{12} & 0 \\ F_{21} & \nu_{12}F_{22} & 0 \\ F_{31} & \nu_{12}F_{32} & 0 \end{bmatrix} \qquad \frac{\partial S_{22}}{\partial \underline{\underline{F}}} = \frac{E_1}{1-\nu_{12}^2}\begin{bmatrix} \nu_{12}F_{11} & F_{12} & 0 \\ \nu_{12}F_{21} & F_{22} & 0 \\ \nu_{12}F_{31} & F_{32} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial S_{12}}{\partial \underline{\underline{F}}} = G_{12}\begin{bmatrix} F_{12} & F_{11} & 0 \\ F_{22} & F_{21} & 0 \\ F_{32} & F_{31} & 0 \end{bmatrix} \quad \frac{\partial S_{13}}{\partial \underline{\underline{F}}} = G_{13}\begin{bmatrix} F_{13} & 0 & F_{11} \\ F_{23} & 0 & F_{21} \\ F_{33} & 0 & F_{31} \end{bmatrix} \quad \frac{\partial S_{23}}{\partial \underline{\underline{F}}} = G_{23}\begin{bmatrix} 0 & F_{13} & F_{12} \\ 0 & F_{23} & F_{22} \\ 0 & F_{33} & F_{32} \end{bmatrix}$$

On remarque notamment une cohérence dans ces relations avec la symétrie sur les composantes de contrainte en cisaillement, qui implique bien que $\partial S_{ij}/\partial \underline{\underline{F}} = \partial S_{ji}/\partial \underline{\underline{F}}$.

Dérivation de la contrainte hors plan

Pour la composante hors plan de la contrainte, il faut dériver la relation B.6 par rapport aux composantes de $\underline{\underline{F}}$. On se place sous l'hypothèse des déformations planes, ce qui permet de considérer seulement la dérivation de la relation simplifiée B.9 par rapport aux composantes non nulles du gradient de déformation.

Dans un premier temps, il faut dériver la loi de van Wyk - Toll qui donne l'expression de la contrainte, définie sur les différentes régions par

$$\sigma_{33}^{(i)} \propto -A_i \left(\frac{\rho_1}{\mathrm{tr}\left(\underline{\underline{F}}\right) - 3} \right)^{n_i} \tag{B.15}$$

dans le cas général défini en fonction de la déformation volumique. La dérivée s'écrit donc

$$\frac{\partial \sigma_{33}^{(i)}}{\partial F_{ii}} = \frac{A_i n_i}{\rho_1} \left(\frac{\rho_1}{\mathrm{tr}\left(\underline{\underline{F}}\right) - 3} \right)^{n_i+1} \tag{B.16}$$

Ainsi, la dérivation de l'équation B.9 donne les différentes composantes de la matrice jacobienne :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S_{33}}{\partial F_{33}} &= \frac{F_{11}F_{33} - 2J}{F_{33}^3}\,\sigma_{33} + \frac{J}{F_{33}^2}\,\frac{\partial \sigma_{33}}{\partial F_{33}} + 2\,\frac{F_{31}^2}{F_{33}^3}\,S_{11} + 2\,\frac{F_{31}}{F_{33}^2}\,S_{13} - 2\,\frac{F_{31}}{F_{33}}\,\frac{\partial S_{13}}{\partial F_{33}} \\
\frac{\partial S_{33}}{\partial F_{11}} &= \frac{1}{F_{33}}\,\sigma_{33} + \frac{J}{F_{33}^2}\,\frac{\partial \sigma_{33}}{\partial F_{11}} - \frac{F_{31}^2}{F_{33}^2}\,\frac{\partial S_{11}}{\partial F_{11}} - 2\,\frac{F_{31}}{F_{33}}\,\frac{\partial S_{13}}{\partial F_{11}} \\
\frac{\partial S_{33}}{\partial F_{13}} &= -\frac{F_{31}}{F_{33}^2}\,\sigma_{33} - 2\,\frac{F_{31}}{F_{33}}\,\frac{\partial S_{13}}{\partial F_{13}} \\
\frac{\partial S_{33}}{\partial F_{31}} &= -\frac{F_{13}}{F_{33}^2}\,\sigma_{33} - 2\,\frac{F_{31}}{F_{33}^2}\,S_{11} - \frac{F_{31}^2}{F_{33}^2}\,\frac{\partial S_{11}}{\partial F_{31}} - \frac{2}{F_{33}}\,S_{13} - 2\,\frac{F_{31}}{F_{33}}\,\frac{\partial S_{13}}{\partial F_{31}}
\end{aligned} \tag{B.17}$$

Les différentes relations écrites ci-dessus considèrent le cas où l'on définit la relation de van Wyk - Toll en fonction de la déformation volumique. Lorsque l'on opte pour la définition simplifiée en fonction de la déformation nominale hors plan, σ_{33} ne dépend plus que de F_{33}, sa dérivée en fonction des autres composantes est donc nulle et notamment selon F_{11}.

Annexe C

Etudes de convergence sur les modèles éléments finis

En complément de la section 3.2.1, cette annexe décrit les différentes études de sensibilité réalisées sur les paramètres du modèle élément fini : type d'algorithme, taille de maille t_m, coefficient de cisaillement hors-plan G_{xz}, rayon de congé à l'arête des dents r_C.

Dans chaque cas, un optimum est choisi entre précision de la solution et convergence des modèles. Les critères présentés sont :

- la réponse macroscopique en pression moyenne vs épaisseur mesurée pour chaque modèle, qui est ensuite utilisée pour comparer les résultats numériques aux expériences
- Les profils d'épaisseur de GDL et de pression transmise sur la surface basse (cf. Fig. 3.7b). Ceux ci ne peuvent pas être directement comparés aux essais car non disponibles expérimentralements, mais sont néanmoins employés pour les interprétations et il est donc nécessaire de vérifier leur convergence. On ne présente que les profils obtenus avec le modèle de Carral et Mele (les conclusions sont les mêmes avec le modèle de Kleemann).

Le tableau C.1 indique les différentes valeur de paramètres testés, en mettant évidence la valeur finalement sélectionnée et gardée constante sur les autres études de sensibilité.

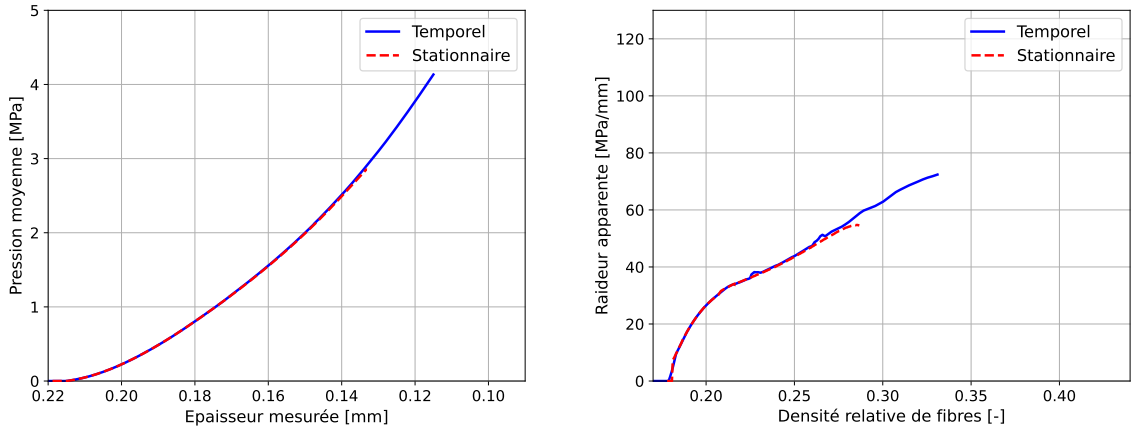
TABLE C.1 – Liste des paramètres testés lors des études de convergence. La valeur finalement sélectionnée est en gras.

Paramètre		**Valeurs testées**
Taille de maille t_m	µm	5 ; 10 ; **25** ; 50
Coefficient de cisaillement hors-plan G_{xz}	MPa	0.5 ; 1 ; 2.5 ; **5** ; 10 ; 20
Rayon de congé r_C	µm	5 ; 10 ; 20 ; **30** ; 50

C.1 Comparaison algorithme stationnaire et temporel avec le modèle de Kleemann

Au cours des simulations avec le modèle de Kleemann, on a pu constater des soucis de convergence avec un algorithme stationnaire. Un algorithme temporel quasi-statique a donc été testé, avec des remaillages adptatifs.

On a pu observer une bonne cohérence entre la solution macroscopique obtenue avec les deux algorithmes (Fig. C.1a). En raison du bruit induit par le remaillage adaptatif, la courbe dérivée apparaît moins précise avec l'algorithme temporel (Fig. C.1b). Cependant, celui ci permet une meilleur convergence et sera donc sélectionné pour la suite.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE C.1 – Impact du type d'algorithme de résolution sur la réponse mécanique macroscopique simulée de la GDL sous la compression hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm.

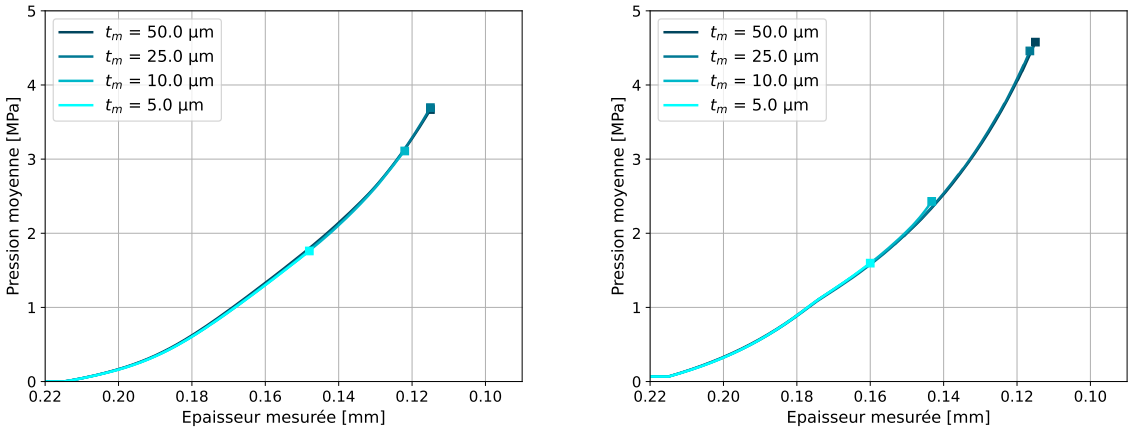
C.2 Sensibilité à la taille de maille

La convergence du maillage dans les simulations réalisées est très bonne. En effet, on obtient les mêmes résultats en terme de réponse macroscopique (Fig. C.2) avec le maillage le plus fin qu'avec les plus larges, malgré des conditions de maillage au contact non respectées pour les mailles les plus larges.

Bien que l'échantillonnage soit logiquement moins bon avec les mailles plus larges, on observe des profils de pression transmise sensiblement identiques avec toutes les tailles de mailles (Fig. C.3b).

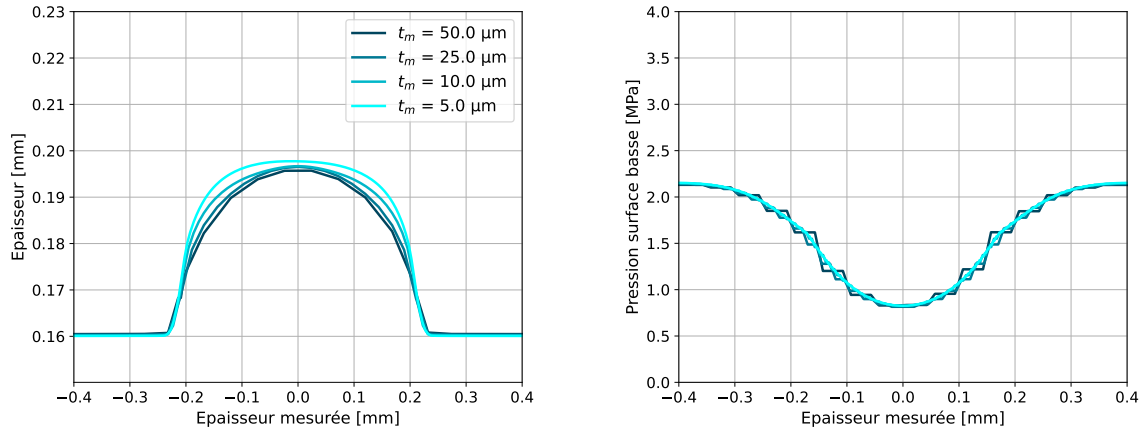
Le profil d'intrusion (Fig. C.3a) semble plus affecté et représente mieux l'hypothèse du Poisson nul du matériau continu. Cela est dû à l'interpénétration moindre au niveau de l'arête avec le maillage plus fins. Néanmoins, cela ne modifie pas les conclusions qui sont tirées lorsque l'on compare les essais.

En revanche, un maillage trop fin subit la singularité liée à l'arête de la dent et induit donc des erreurs de convergence du calcul, d'autant plus tôt que le maillage est fin (Fig. C.2). On sélectionne donc finalement le maillage de 25 µm pour un compromis entre la précision des résultats et la convergence des modèles.



(a) Modèle de Kleemann. (b) Modèle de Carral et Mele.

FIGURE C.2 – Impact de la taille de maille t_m sur la réponse mécanique macroscopique simulée de la GDL sous la compression hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm. Le dernier pas calculé est représenté par le marqueur carré pour chaque courbe.



(a) Profil d'épaisseur de la GDL. (b) Pression transmise sur la surface basse.

FIGURE C.3 – Impact de la taille de maille t_m sur les profils d'épaisseur et de pression transmise pour un déplacement imposé de 55 µm sous des motifs 400 µm/400 µm.

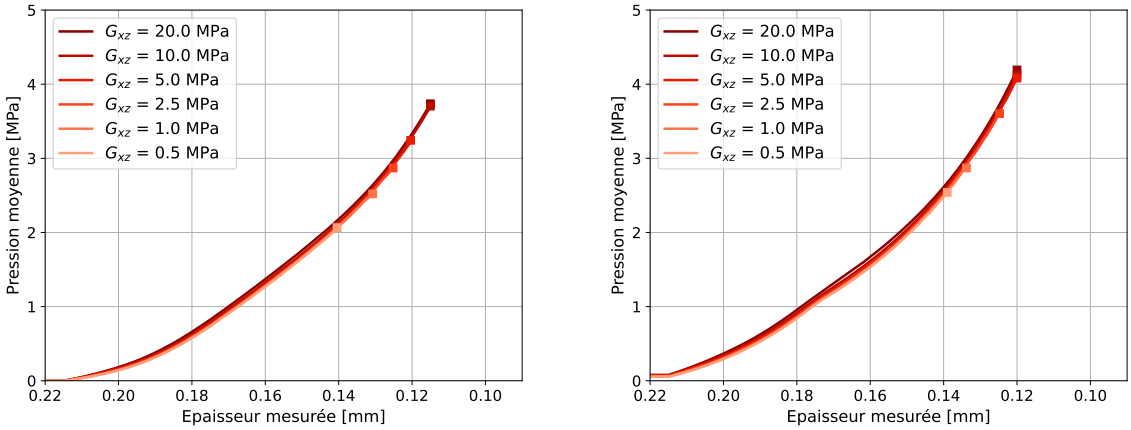
C.3 Sensibilité au coefficient de cisaillement hors-plan

Comme mentionné à la section 3.2.1, le coefficient de cisaillement n'a pas été déterminé expérimentalement. Contrairement au module d'Young transverse, on peut s'attendre à ce qu'il modifie les résultats lors de la compression hétérogène, et on vérifie donc la sensibilité des résultats à ce paramètre.

On observe que la réponse macroscopique est très peu impactée par la valeur du coefficient de cisaillement (Fig. C.4). En revanche, une valeur trop faible limite la convergence des simulations, notamment pour le modèle de Kleemann. Cela peut s'expliquer par une tendance plus grande de l'intrusion de la GDL dans le canal lorsque G_{xz} décroît, ce qui accentue la singularité au niveau de l'arête.

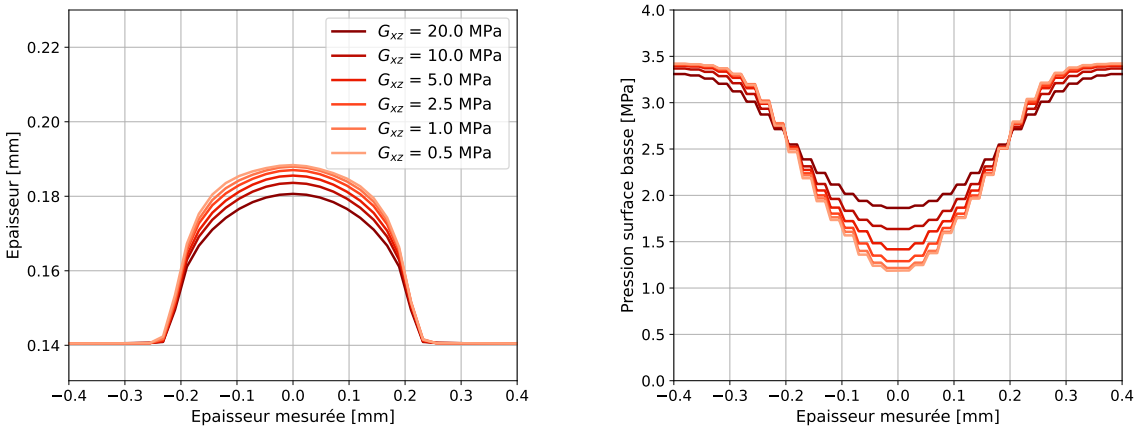
Cet effet se retrouve sur le profil d'intrusion (Fig. C.5a). De plus, un coefficient de cisaillement plus faible induit une moins bonne transmission latérale des contrainte et donc une moins bonne homogénéisation du côté de la surface basse. En effet, lorsque G_{xz} décroît, la pression sous les canaux est plus faible, et celle sous les dents augmente (Fig. C.5b).

Expérimentalement, la valeur mesurée par Ouerghemmi [137] pour la 22BB est de l'ordre de 1 MPa. Pour un optimum entre la précision des profils mesurés et la convergence du modèle, on sélectionne pour les simulations $G_{xz} = 5\,\text{MPa}$. Ce choix ne modifie très peu la réponse macroscopique, et donne une solution acceptable pour comparer les profils exportés pour chaque taille de motif.



(a) Modèle de Kleemann. (b) Modèle de Carral et Mele.

FIGURE C.4 – Impact du coefficient de cisaillement hors-plan G_{xz} sur la réponse mécanique macroscopique simulée de la GDL sous la compression hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm. Le dernier pas calculé est représenté par le marqueur carré pour chaque courbe.



(a) Profil d'épaisseur de la GDL. (b) Pression transmise sur la surface basse.

FIGURE C.5 – Impact du coefficient de cisaillement hors-plan G_{xz} sur les profils d'épaisseur et de pression transmise pour un déplacement imposé de 75 µm sous des motifs 400 µm/400 µm.

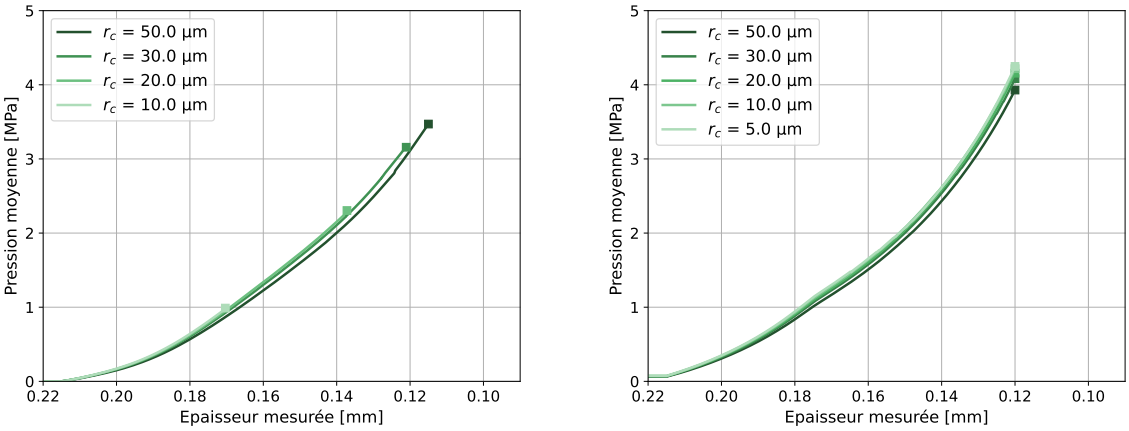
C.4 Sensibilité au congé ajouté aux dents

Les tampons usinés utilisés pour les essais présentent des arêtes vives. Néanmoins, cela induit des erreurs numériques, et on ajoute donc un congé dans le modèle éléments finis.

Comme attendu, les erreurs numériques interviennent d'autant plus tôt que le rayon de congé est faible avec le modèle de Kleemann (Fig. C.6a). En revanche, le modèle de Carral et Mele s'avère beaucoup plus robuste, avec une convergence jusqu'au déplacement maximum imposé indépendamment de la valeur du congé (Fig. C.6b). Cela pourrait être un bénéfice du modèle matériau externe qui présenterait une meilleure convergence grâce à la matrice jacobienne directement fournie au modèle.

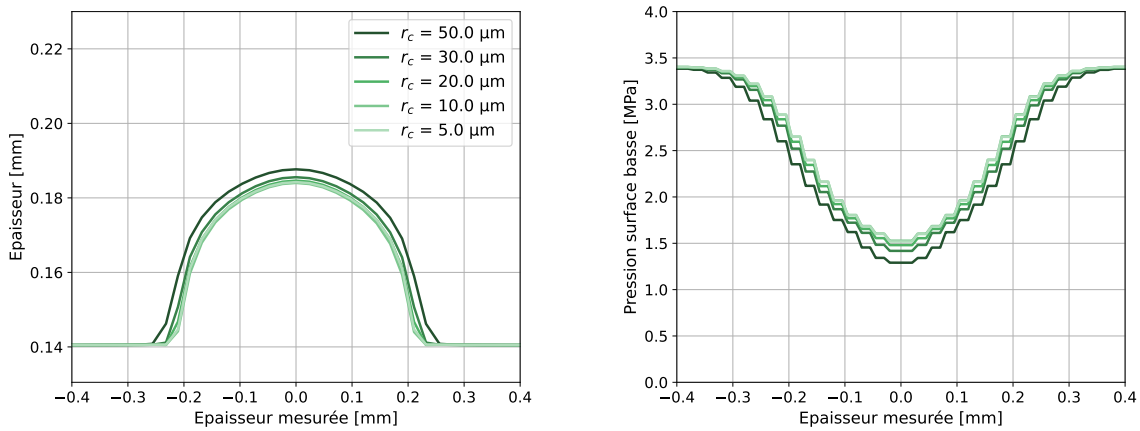
L'influence de ce paramètre sur les profils est prévisible, car le rayon de congé réduit la surface de contact tout en augmentant la largeur du canal. Ainsi, l'intrusion est plus importante avec un rayon de congé croissant, tandis que la pression transmise au centre du canal est plus faible.

A partir de cette étude, on choisit un rayon de congé $r_c = 30\,\mu m$ pour les simulations. Si nous avons vu que le congé est facultatif avec le modèle de Carral et Mele, ce choix est dicté pour avoir des résultats convergés y compris avec le modèle de Kleemann.



(a) Modèle de Kleemann. (b) Modèle de Carral et Mele.

FIGURE C.6 – Impact du rayon de congé r_C à la limite de l'arête sur la réponse mécanique macroscopique simulée de la GDL sous la compression hétérogène par des motifs 400 µm/400 µm. Le dernier pas calculé est représenté par le marqueur carré pour chaque courbe.



(a) Profil d'épaisseur de la GDL. (b) Pression transmise sur la surface basse.

FIGURE C.7 – Impact du rayon de congé r_C à la limite de l'arête sur les profils d'épaisseur et de pression transmise pour un déplacement imposé de 75 µm sous des motifs 400 µm/400 µm.

Annexe D

Compléments sur l'étude de l'impact des motifs

Cette annexe présente différentes figures complémentaires pour l'étude de l'impact des motifs réalisée au Chapitre 3

D.1 Effet des motifs sur la simulation éléments finis avec le modèle de Carral et Mele

Cette annexe vient compléter la section 3.2.3 en présentant l'impact des motifs obtenu numériquement avec le modèle de Carral et Mele. Les Figures D.1 et D.2 représentent la réponse macroscopique obtenue avec ce modèle pour $r_l = 1$ et $r_l = 2$ respectivement.

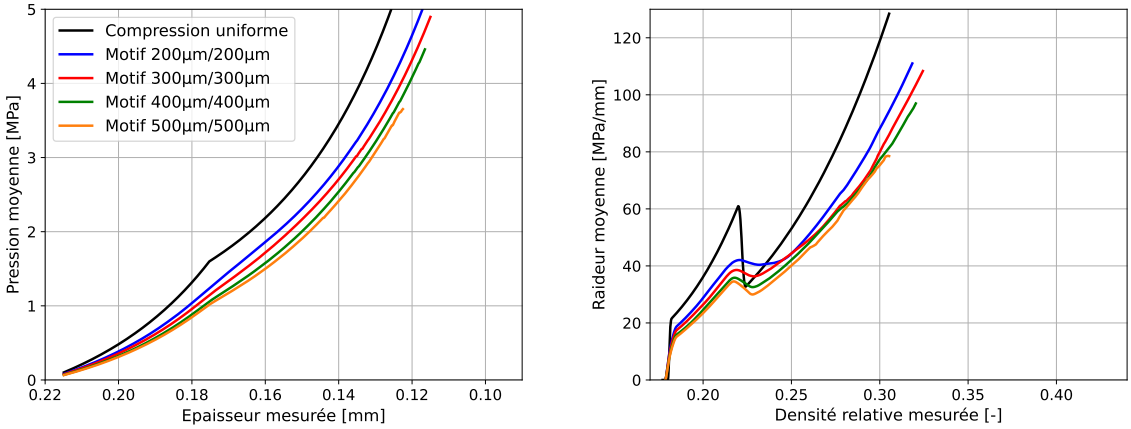
Les conclusions que l'on peut tirer à partir des courbes pression moyenne - épaisseur mesurée (Fig. D.1a et D.2a) sont similaires au modèle de Kleemann. En effet, on reproduit la raideur apparente plus faible lorsque le motif croît (pression à appliquer plus faible pour atteindre la même épaisseur). En revanche, quelle que soit la taille de motif, on ne reproduit pas les inflexions mesurées expérimentalement.

Lorsque l'on s'intéresse aux courbes dérivées (Fig. D.1b et D.2b), les observations sont moins claires que pour le modèle de Kleemann. Cela est lié au saut dans la dérivation de la contrainte, discuté à la section 3.2.2 et nettement visible sur les courbes de références (en noir). Ainsi, cet artefact numérique rend plus difficile la comparaison avec l'expérience et l'inflexion observée.

Pour $r_l = 1$, on observe en effet une inflexion correspondant à cet artefact d'autant plus grande que les motifs sont larges. A l'inverse, pour $r_l = 2$, il semble que ces inflexions soit gommées par une taille de motifs croissante.

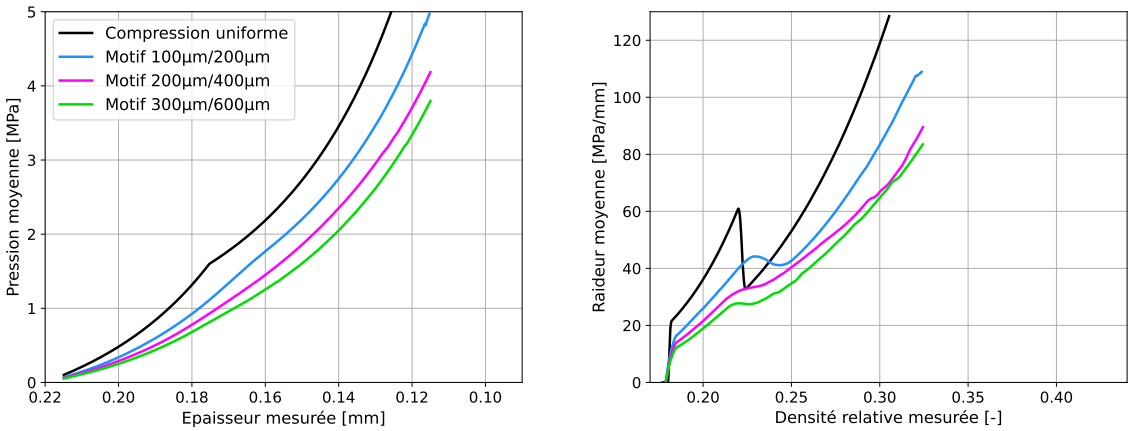
Dans les deux cas, ces inflexions ne semblent pas comparables à ce qui est obtenu expérimentalement, et sont une conséquence directe du saut sur la courbe de référence qui est lissée sous la compression hétérogène des motifs. En particulier, l'écart en abscisse entre les deux extrema numériques est nettement plus réduite que ce qui est obtenu expérimentalement.

En conclusion, le modèle de Carral et Mele ne reproduit pas plus l'impact des motifs mesuré expérimentalement que le modèle de Kleemann. De plus, l'artefact numérique mis en avant semble brouiller le message dans la comparaison avec l'expérience.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE D.1 – Impact des motifs simulé avec le modèle de Carral et Mele pour $r_l = 1$.



(a) Pression moyenne vs épaisseur mesurée. (b) Raideur apparente vs densité relative mesurée.

FIGURE D.2 – Impact des motifs simulé avec le modèle de Carral et Mele pour $r_l = 2$.

D.2 Complément sur la visualisation de l'endommagement de la GDL

Cette section présente des visualisations complémentaires à la section 3.3 de la rupture des fibres et des liens entre les fibres à l'échelle de la microstructure. Ces images sont moins significatives que celles choisies dans le corps du texte mais viennent étayer le propos.

D.2.1 Images MEB de GDL enrobée

La Figure D.3 donne un exemple de visualisation au MEB de GDL dans un enrobage en résine epoxy. Cette technique permet de s'assurer de ne pas dégrader la surface, mais il ne donne qu'une image en coupe du matériau, et ne permet pas de visualiser les déformations de la microstructure.

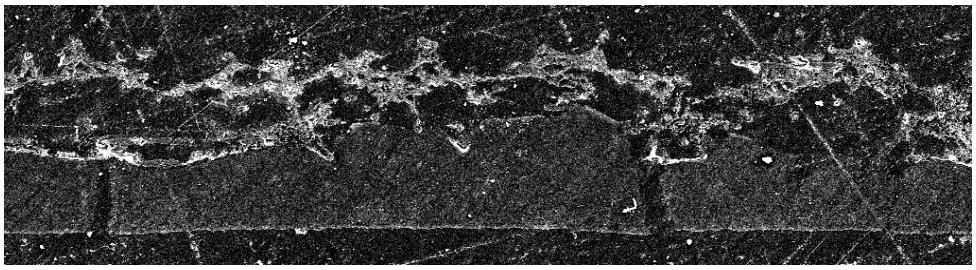


FIGURE D.3 – Observation au MEB d'un échantillon de GDL 22BB sain dans un enrobage en résine epoxy (image réalisée par Bertrand ROUSSILLO).

D.2.2 Rupture de fibres

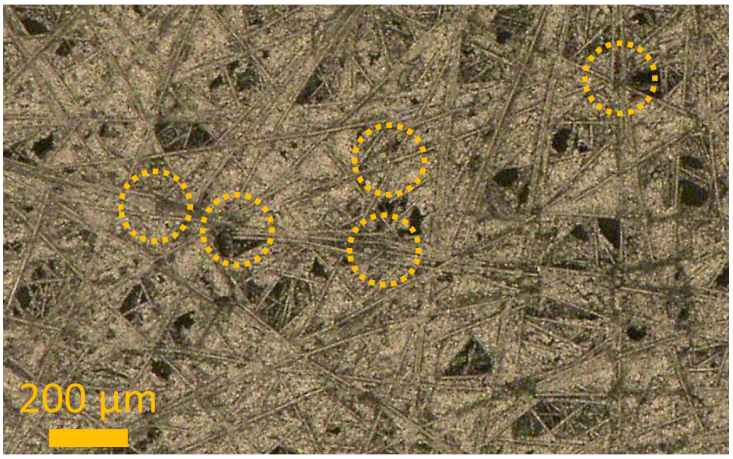


FIGURE D.4 – Rupture de fibres en surface d'un échantillon de 22BB chargé à 5 MPa par des motifs 200 µm/200 µm.

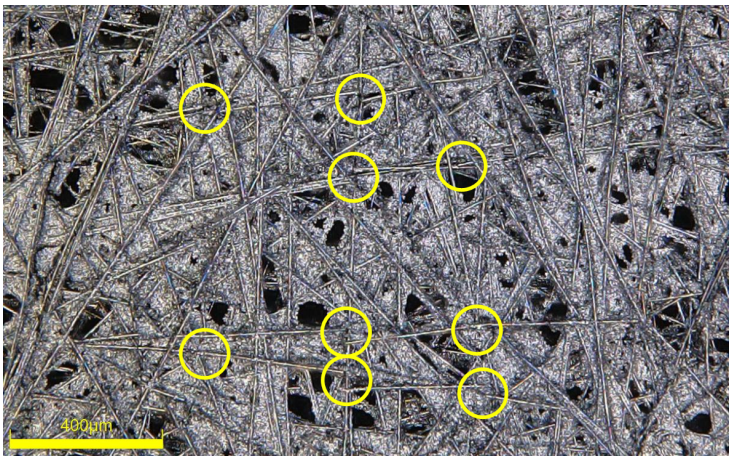
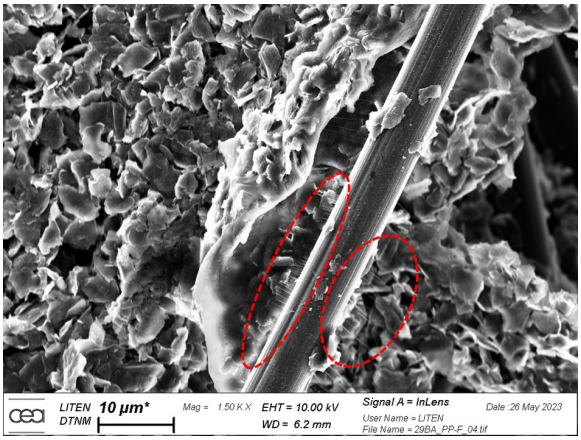
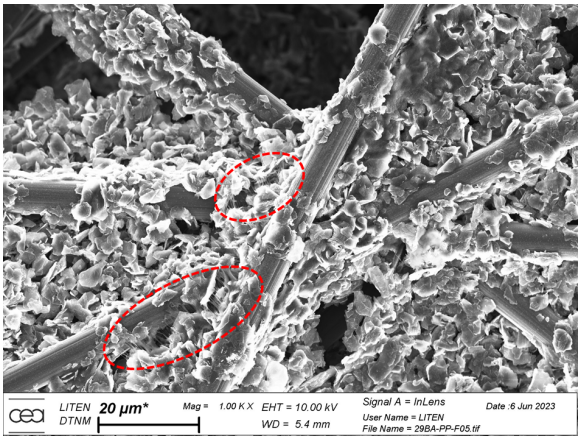


FIGURE D.5 – Rupture de fibres en surface d'un échantillon de 22AA chargé à 5 MPa par des motifs 400 µm/400 µm.

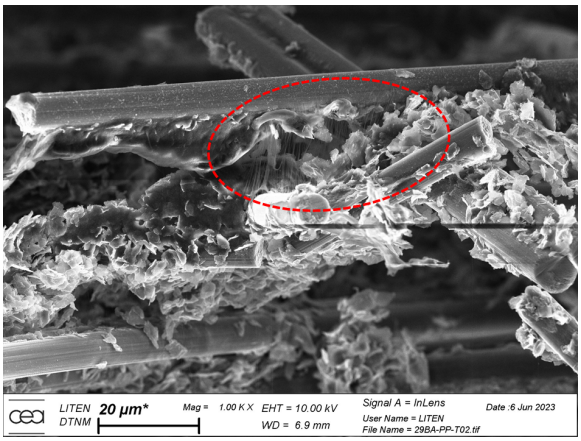
D.2.3 Rupture des liens entre les fibres



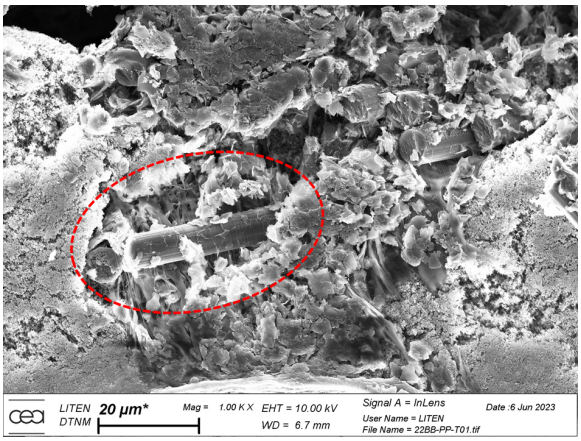
(a) 29BA, vue de surface.



(b) 29BA, vue de surface.



(c) 29BA, vue en tranche.



(d) 22BB, vue en tranche.

FIGURE D.6 – Visualisation MEB du décollement du PTFE (entouré en rouge) dans des échantillons de GDL SGL 29BA et 22BB après un chargement en compression uniforme à 5 MPa, en vue de surface et en tranche.

Annexe E

Synthèse de la littérature sur les propriétés de microstructure de GDL

Cette annexe fournit une synthèse de l'état de l'art concernant les propriétés de microstructure de GDL reconstruite à partir de tomographie ou générées numériquement. Pour chaque étude, on précise :

- le type d'étude : tomographie ou génération numérique,
- la référence de GDL si précisée,
- la dimension du VER,
- la porosité, qui est une cible dans les travaux numériques ou calculée à partir d'images tomographiques,
- le diamètre des fibres d_f,
- l'orientation des fibres, caractérisée par le coefficient β de la donction de densité de Schladitz [160],
- la proportion de liant, exprimée en fraction massique (wt%) ou fraction volumique de la phase solide,
- la proportion de PTFE.

TABLE E.1 – Synthèse des propriétés de microstructure de GDL présentées dans la littérature.

Ref.	**Type d'étude**	**GDL Utilisée**	**Taille VER** $[\mu m^3]$	**Porosité**	$\mathbf{d_f}$ $[\mu m^3]$	**Orientation**	**Liant**	**PTFE**
[166]	Numérique		$300 \times 300 \times (80 - 400)$	81,8% sans PTFE	8	$\beta = +\infty$		0 - 30 wt%
[120]	Numérique	Toray TGP-H-060	$344 \times 344 \times 190$	89%		$\beta = 20$	50 wt%	
[165]	Numérique		$200 \times 200 \times 200$	70%	7	$\beta = +\infty$		
[168]	Numérique	Toray TGP-H-060		79,1%	10			
[74]	Numérique Tomographie	SGL 10BA	$2000 \times 1000 \times 400$	88%	10	$\beta = +\infty$		
[70]	Numérique	TGP-H 120	$325 \times 325 \times 150$ lu		4 lu	$\beta = +\infty$		
[217]	Numérique		$400 \times 400 \times 200$	83-88%	10			
[66]	Numérique	Toray TGP-H-090	$1520 \times 1520 \times 190$	78%	7	$\beta = 10000$		
		SGL 10BA	$3040 \times 3040 \times 380$	88%	7	$\beta = 100$		
[121]	Numérique	Avcarb MGL280	$300 \times 300 \times 280$	78% total	7	$\beta = +\infty$	40% vol. solide	
[111]	Numérique	Avcarb MGL280	$1000 \times 1000 \times 150$	69% total	7	$\beta = +\infty$	45% vol. solide	
[118]	Numérique Tomographie			77.8% final	7	$\beta = +\infty$	22% vol. solide	
[171]	Numérique	Mix littérature	$500 \times 500 \times 232$	78%	8	$\beta = +\infty$		
[162]	Numérique	Toray TGP-H-090	$512 \times 512 \times 512$	Exp. 78% Num. 80%	7	$\beta \in \{1, 5, 100\}$ Optimum : $\beta \geq 10$	20% vol. solide	
[119]	Numérique	Similaire Toray	$512 \times 512 \times 256$	80%	7	$\beta = +\infty$	50 wt%	
[218]	Numérique	Toray TGP-H-060 Toray TGP-H-090 Toray TGP-H-120	$120 \times 120 \times 192$ $\times 283$ $\times 371$	58 - 78 %	8 - 9,75	$\beta = +\infty$		
[219]	Numérique	Toray TGP-H-090	$200 \times 200 \times 200$	76%	7	$\beta = 5$	30 wt%	7wt%
[176]	Numérique		$258 \times 258 \times 258$	84%	8	$\beta = +\infty$		
[220]	Numérique	Toray TGP-H-060	$1000 \times 1000 \times 200$	78%	8		0-50% vol. solide Optimum : $\sim 30\%$	20wt%
[59]	Tomographie	SGL 25BA	$5103 \times 5103 \times 200$	74%	8	$\beta = +\infty$		
[64]	Tomographie	Toray TGP-H-120		72,2% (0% PTFE) 60,2% (30% PTFE)				
[52]	Review	Moyenne			7		50 wt%	
[88]	Numérique		$100 \times 100 \times 100$	78% (avec liant)		$\beta = +\infty$	Etude : 0, 10, 20, 30%	
[122]	Tomographie	SGL					66% vol. solide	

Annexe F

Compléments sur le modèle de compression de la microstructure de GDL

Dans cette annexe sont répertoriés les différents compléments pour la construction du modèle éléments finis de compression de la GDL à l'échelle de la microstructure.

F.1 Discussion sur le modèle explicite

On discute ici des différentes incertitudes liées à l'utilisation du solveur ABAQUS/Explicit pour modéliser le chargement quasi statique de la GDL. Entre autre, il est question de valider l'amplitude de chargement avec une seule étape de calcul. En effet, bien que l'on parte du modèle de Chatti et al., on n'utilise pas les étapes de relaxation qu'ils introduisent [174], qui permettent de stopper le mouvement des éléments et ainsi d'annuler l'énergie cinétique, à plusieurs moments du chargement.

Deux critères sont considérés :

- La comparaison de l'ordre de grandeur des différentes grandeurs énergétiques. Il s'agit de vérifier que l'énergie cinétique reste petite devant le travail des forces extérieures, représentatif du déplacement des plateaux de compression, et l'énergie interne, représentative de la déformation élastiques de la structure.
- L'étude de la différence de force de réaction entre les surfaces supérieures et inférieures. Selon le principe fondamental de la dynamique, on doit vérifier

$$\sum \underline{F}_{ext} = m\underline{a} \tag{F.1}$$

  Ainsi, le résidu entre la force de réaction mesurée sur les faces supérieures et inférieures correspond à des termes d'accélération au sein de la microstructure, et doit être minimisé.

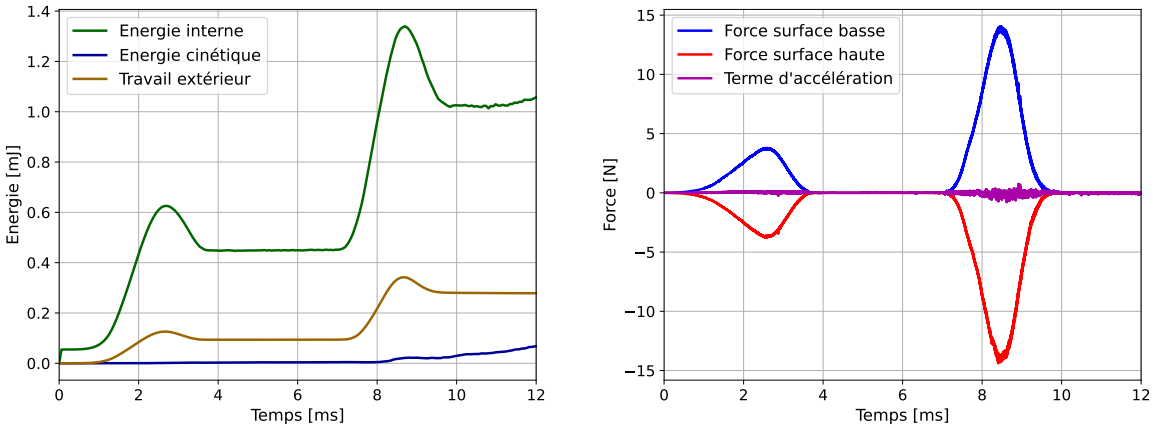
Les Figures F.1 et F.2 montre l'évolution de ces différents critères au cours du chargement, dans le cas de la compression uniforme et par des motifs 500 µm/500 µm respectivement.

On peut faire plusieurs commentaires à partir de ces courbes.

- Le saut d'énergie interne au début du chargement correspond à l'étape de mise en place de la structure, qui retire l'interpénétration entre les fibres et induit donc une déformation initiale des fibres (cf. section 4.2.1.3).
- De manière générale, l'énergie cinétique est très petite devant les autres grandeurs énergétiques. On observe cependant qu'elle croît sur la fin du chargement. Cela apparaît alors que le travail des forces extérieures est constant, et après que l'énergie interne ait commencé par un plateau. On en déduit qu'il s'agit de la phase de décharge après que le contact ait été perdu entre les deux surfaces de compression et la microstructure. Ainsi,

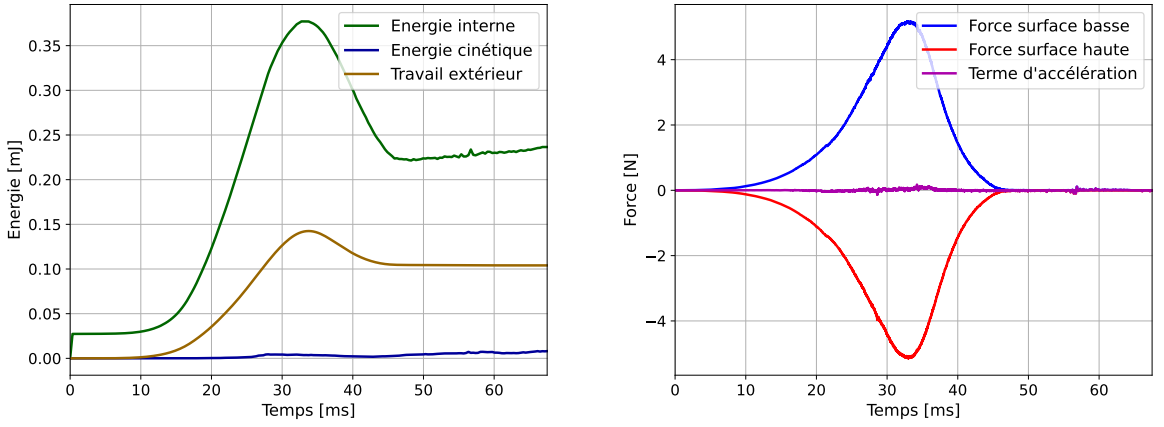
le modèle "vit", des retours élastiques se produisent au niveau des jonctions, et on a une augmentation de l'énergie cinétique. Une étape de relaxation pourrait être pertinente à ce stade, mais il s'agit de la dernière décharge après avoir perdu le contact, donc cela est sans influence sur les interprétation faites dans l'ensemble du chapitre 4.

- Le résidu de force est logiquement plus bruité dans le cas de la compression uniforme (Fig. F.1b) qu'hétérogène (Fig. F.2b), en raison de la vitesse de chargement plus rapide d'un facteur 10. On en déduit qu'il pourrait être intéressant de réaliser quelques simulations sur un temps long, de manière à enregistrer les résultats sans cet effet. Toutefois, ce terme reste négligeable devant la force mesurée, et valide donc le process de chargement.



(a) Evolution des grandeurs énergétiques. (b) Evolution des forces de réaction et écart.

FIGURE F.1 – Etude des grandeurs énergétiques et de l'écart de force de réactions pour la microstructure fibreuse sous compression uniforme.



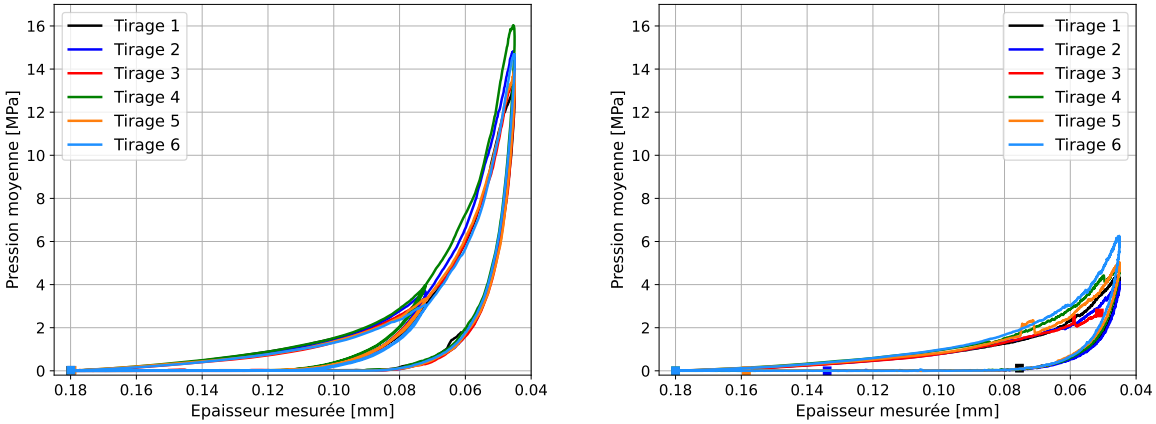
(a) Evolution des grandeurs énergétiques. (b) Evolution des forces de réaction et écart.

FIGURE F.2 – Etude de l'évolution des grandeurs énergétiques et de l'écart de force de réactions pour la microstructure fibreuse sous compression hétérogène par des motifs 500 µm/500 µm.

F.2 Dispersion entre les essais réalisés pour plusieurs tirages de la microstructure

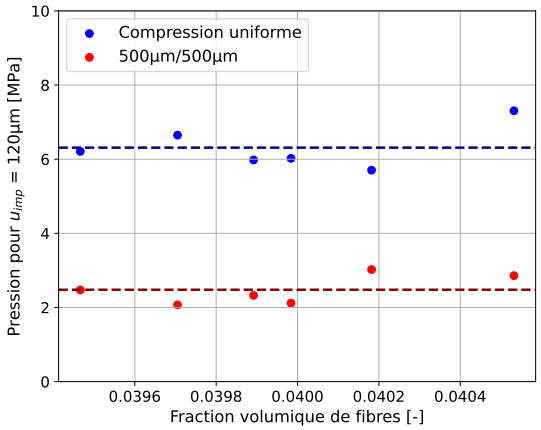
Pour diminuer le temps de calcul, on fait le choix de réaliser les simulations sur un volume de surface $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$. Cela se fait au prix d'une importante dispersion entre le tirage de plusieurs microstructures (Fig. 4.1.3). On évalue dans cette section la dispersion mesurée sur la réponse mécanique.

La Figure F.3 compare la réponse mécanique obtenue sous compression uniforme et hétérogène pour 6 tirages de microstructure (le tirage 1 correspond à ce qui est tracé dans le corps du chapitre 4).



(a) Compression uniforme.

(b) Compression par des motif 500 µm/500 µm.



(c) Synthèse de la pression appliquée pour une épaisseur mesurée de 60 µm en fonction de la fraction volumique de fibre des géométries tirées. Dans chaque cas, la moyenne est représentée en pointillés.

FIGURE F.3 – Dispersion sur la réponse mécanique simulée pour plusieurs tirages aléatoires de la microstructure fibreuse sous compression uniforme et hétérogène.

On observe que l'on a une bonne reproductibilité de la tendance, avec toutefois une dispersion entre les échantillons. Cette dispersion est d'autant plus marquée sous compression hétérogène.

Pour quantifier cette dispersion, on compare le niveau de pression moyenne atteint pour une épaisseur imposée de 60 µm. Les résultats sont représentés graphiquement à la Figure F.3c, tracés en fonction de la fraction volumique de fibre réelle des microstructures. Ils sont également reportés dans la Table F.1.

On remarque que la dispersion entre les essais est effectivement plus marquée pour la compression hétérogène qu'uniforme (14.4% vs 8.4% d'erreur). D'après la Figure F.3c, cette erreur ne semble pas toutefois pas corrélée à fraction volumique de fibres réelle des microstructures, qui présente une dispersion.

La recommandation qui découle de cette étude est de réaliser les différentes études (calibration du modèle de jonctions et effet de la taille des motifs) si possible sur des microstructures identiques, afin que la dispersion des microstructures n'affecte pas l'identification de l'influence des différents paramètres.

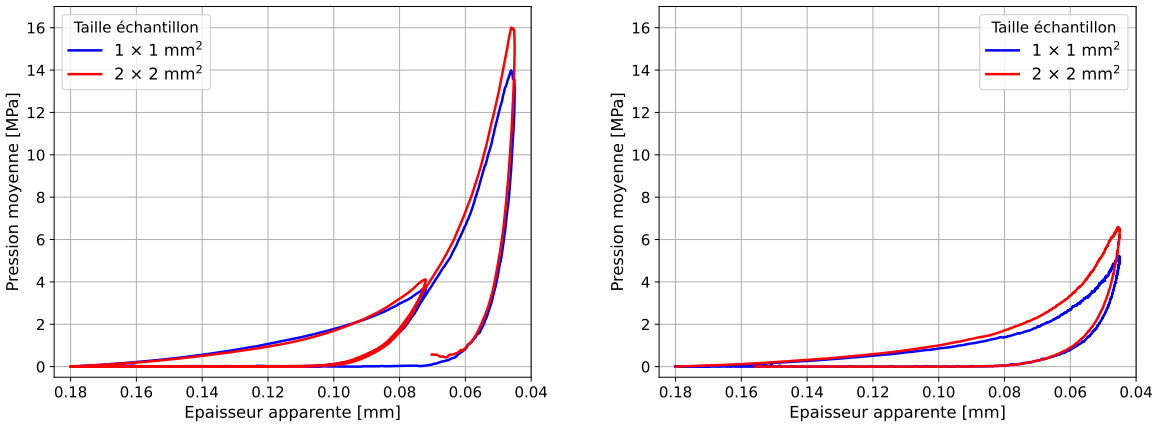
TABLE F.1 – Effet de la taille de l'échantillon sur la pression exportée pour une épaisseur sous les dents de 60 µm.

Géométrie générée		Pression pour $e_m = 60\,\mu m$	
N°	x_f	Compression uniforme	500 µm/500 µm
1	3.99%	5.98 MPa	2.33 MPa
2	3.97%	6.65 MPa	2.07 MPa
3	4.00%	6.02 MPa	2.12 MPa
4	4.05%	7.31 MPa	2.86 MPa
5	3.95%	6.21 MPa	2.47 MPa
6	4.02%	5.70 MPa	3.02 MPa
Moyenne		6.31 MPa	2.48 MPa
Ecart type		8.4%	14.4%

F.3 Effet de la taille du volume généré

Une autre conséquence du choix d'un volume trop petit pour être représentatif est une possible erreur liée à la dimension de l'échantillon.

Cette annexe compare donc la réponse mécanique obtenue pour des microstructures de dimensions $1 \times 1\,mm^2$ et $2 \times 2\,mm^2$, sous compression uniforme et hétérogène (Fig. F.4). Comme pour la dispersion entre plusieurs tirages, on reporte la pression mesurée pour une épaisseur imposée de 60 µm dans le Tableau F.2.



(a) Compression uniforme. (b) Compression par des motif 500 µm/500 µm.

FIGURE F.4 – Effet de la taille du volume généré sur la raideur de l'échantillon.

Dans les deux cas, le volume plus grand se caractérise par une raideur plus élevée, qui induit une pression plus grande pour la même épaisseur imposée. Cela s'explique par le fait que les extrêmités des échantillons induisent des fins de fibres. Ainsi, pour un volume plus grand, on mesure la réponse d'une microstructure constituées de fibres plus longues, qui peut donc apparaître plus rigide.

Pour le chargement uniforme, les effets sont existants mais peu marqués. En revanche, celui ci est nettement plus élevé dans le cas de la compression hétérogène, ce qui indique que l'on commet une erreur plus importante.

Cependant, l'allure entre les courbes reste très proche. De plus, les écarts relevés ne sont pas pires que l'écart type lié à la dispersion entre les essais.

Par ailleurs, la recommandation faite pour éliminer l'effet de la dispersion de réaliser les études de sensibilité à géométrie constante permet à nouveau de négliger ces effets. Il pourrait néanmoins être pertinent de réaliser des simulations sur un volume de la taille du VER morphologique, de manière à retirer ces erreurs de représentativité.

TABLE F.2 – Effet de la taille de l'échantillon sur la pression exportée pour une épaisseur sous les dents de 60 µm.

Taille du volume	Pression pour $e_m = 60\,\mu m$	
	Compression uniforme	500 µm/500 µm
$1 \times 1\,mm^2$	6.69 MPa	2.70 MPa
$2 \times 2\,mm^2$	7.36 MPa	3.35 MPa
Ecart	10%	24%

F.4 Implémentation de la loi de comportement des jonctions

On décrit dans cet annexe le procédé numérique mis en place pour définir la loi de comportement des jonctions.

F.4.1 Loi d'écoulement des jonctions élastoplastiques

L'enjeu lors de l'implémentation de la loi élastoplastique est de définir la loi qui va contrôler la répartition de la plasticité sur les différentes directions. Pour simplifier les notations, la norme des vecteurs sera simplement désignée par la lettre non soulignée, soit par exemple $F = \|\underline{F}\|$.

La zone élastique est définit par le critère scalaire

$$f = F - F_y \leq 0 \tag{F.2}$$

avec F la force appliquée au ressort, et F_y la limite élastique. En présence d'écrouissage isotrope, cette limite élastique dépend de la norme de l'allongement plastique telle que

$$F_y = F_{y_0} + \lambda\, u^p \tag{F.3}$$

Pour résoudre le modèle élastoplastique, l'algorithme fait une première estimation de la force aux bornes du ressort selon l'équation de la zone élastique. La condition de test qui déclenche la plastification et l'écrouissage est alors

$$k_1 \left(u^{(n+1)} - u^{p(n)} \right) \geq F_y \tag{F.4}$$

Dans ce cas, la première estimation de la force aux bornes du ressort dépasse la limite, et on active la plastification du ressort. L'incrément de partie plastique de l'allongement est définit comme une proportion de l'incrément de l'allongement total, soit

$$\mathrm{d}\underline{u}^p = \alpha\, \mathrm{d}\underline{u} \tag{F.5}$$

La force s'appliquant sur le ressort ainsi que la limite élastique doivent également être actualisées, de manière à respecter le critère de plasticité et la loi d'écrouissage (Eq. F.2, F.3).

On a alors :

$$f^{(n+1)} = F^{(n+1)} - F_y^{(n+1)} \tag{F.6}$$

$$= F^{(n)} + \mathrm{d}F - \left(F_{y_0} + \lambda\left(u^p + \mathrm{d}u^p\right)\right) \tag{F.7}$$

$$\text{et } f^{(n+1)} = 0 \quad \text{puisque l'on est sur la frontière du domaine} \tag{F.8}$$

On peut exprimer l'incrément de force en fonction des incréments d'allongement. En effet, la relation élastique implique

$$F = \|F\| = k_1 \|\underline{u} - \underline{u}^p\| \tag{F.9}$$

$$\text{puis } \mathrm{d}F = \frac{\partial F}{\partial \underline{u}}\,\mathrm{d}\underline{u} + \frac{\partial F}{\partial \underline{u}^p}\,\mathrm{d}\underline{u}^p \quad \text{avec} \begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial \underline{u}} = \dfrac{k_1^2}{F^{(n)}}\,(\underline{u} - \underline{u}^p) \\ \dfrac{\partial F}{\partial \underline{u}^p} = -\dfrac{k_1^2}{F^{(n)}}\,(\underline{u} - \underline{u}^p) \end{cases} \tag{F.10}$$

$$\text{ce qui permet d'écrire } \mathrm{d}F = (1-\alpha)\,\frac{\partial F}{\partial \underline{u}} \cdot \underline{u} \tag{F.11}$$

A partir des équations F.7, F.8 et F.9, on obtient finalement

$$\boxed{\alpha = 1 - \frac{\left(\lambda\,\mathrm{d}u + \left(F_y^{(n)} - F^{(n)}\right)\right) F^{(n)}}{\lambda F^{(n)}\,\mathrm{d}u + k_1^2\,(\underline{u} - \underline{u}^p) \cdot \mathrm{d}\underline{u}}} \tag{F.12}$$

Il faut ensuite actualiser la variable d'état de l'allongement plastique, tel que

$$u^{p(n+1)} = u^{p(n)} + \alpha\,\mathrm{d}u \tag{F.13}$$

F.4.2 Critère de rupture de la seconde branche

Pour modéliser l'effet du PTFE, on propose un modèle mécanique avec l'ajout d'une seconde branche (Fig. 4.12a). Dans ce cas, on ajoute une raideur additionnelle à la jonction, avec un critère de rupture exprimé en fonction de l'allongement du ressort. Comme introduit en section 4.2.1.2, le critère différencie la rupture en mode I, qui correspond à la rupture en traction sur la jonction, ainsi que le mode II, correspondant au cisaillement.

Puisque selon le modèle proposé, les deux branches sont mises en parallèle, l'allongement est identique pour chacune des deux branches. La Figure F.5 illustre la projection réalisée pour comparer l'allongement d'une jonction AB aux limites en mode I et II.

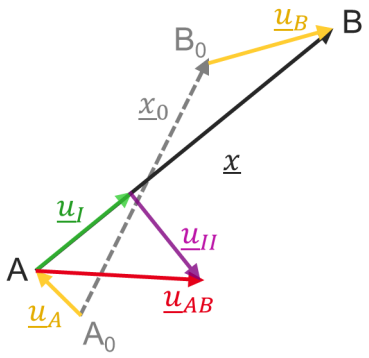


FIGURE F.5 – Illustration de la projection de l'allongement par rapport à l'orientation de la jonction.

Selon les notations sur la figure, on a :

- $\underline{x}_0$ et $\underline{x}$ les vecteurs décrivant la jonction AB en configuration initiale et déformée
- $\underline{u}_A$ et $\underline{u}_B$ le déplacement des points A et B respectivement
- $\underline{u}_{AB} = \underline{u}_B - \underline{u}_A$ l'allongement du vecteur. Il peut également être calculé comme $\underline{x} - \underline{x}_0$.
- u_I et u_{II} la projection du déplacement $\underline{u}_{AB}$ correspondant aux deux modes de rupture évoqués. Il sont calculés comme

$$u_I = \frac{\underline{u} \cdot \underline{x}}{\|x\|} \quad \Rightarrow \begin{cases} u_I \leq 0 & \text{en compression} \\ u_I \geq 0 & \text{en traction} \end{cases} \tag{F.14}$$

$$u_{II} = \left\| \underline{u} - u_I \frac{\underline{x}}{\|x\|} \right\| \geq 0 \tag{F.15}$$

Afin de prendre en compte le critère de rupture, cette seconde branche est donc active tant que $u_I < u_{R_I}$ et $u_{II} < u_{R_{II}}$. Dès que l'une des valeurs est atteinte, le ressort est désactivé pour retrouver le comportement de la première branche seule (Fig. 4.12b). La définition de u_I permet de s'assurer que la rupture en mode I ne peut pas intervenir en compression.

F.5 Effet d'une loi avec plasticité parfaite

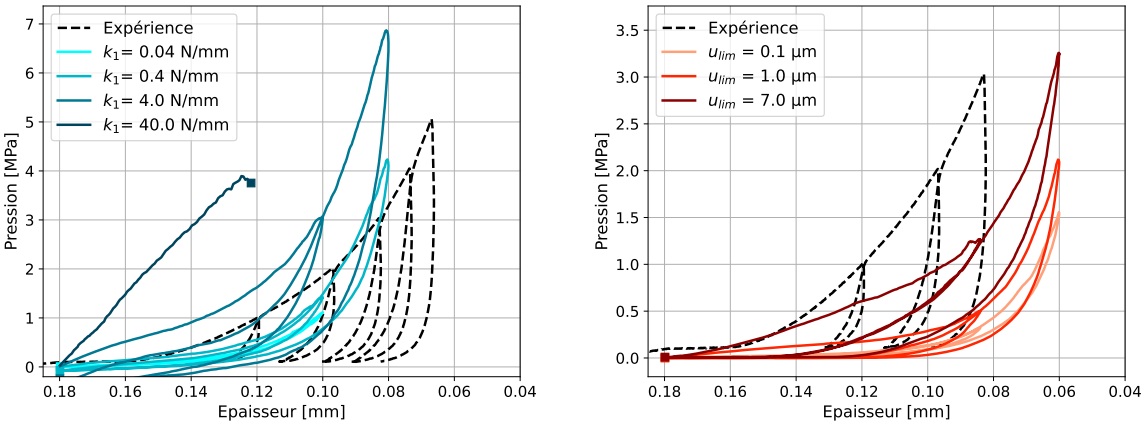
Cette section présente l'influence du choix de représenter les jonctions sans PTFE par une loi de jonction élastoplastique parfaite, avec une limite à rupture variable. Dans ce cas, on doit commenter la sensibilité du modèle face à deux paramètres : la raideur élastique des jonctions k_1 (Fig. F.6a) ainsi que la limite élastique u_{lim} (Fig. F.6b).

La variation de la raideur élastique à limite élastique constante modifie la raideur initiale avant plastification, ainsi que la raideur à la décharge. Quand cette valeur est très faible, on tend vers un comportement qui apparaît réversible, ce qui n'est pas du tout représentatif de la décharge expérimentale. A l'inverse, lorsque la raideur k_1 est plus élevée, la courbe de décharge tend vers ce que l'on cherche.

Par ailleurs, on observe que la limite élastique agit sur l'épaisseur à partir de laquelle la plastification intervient. Après l'inflexion, on retrouve une pente similaire pour toutes les courbes. Ainsi, la limite élastique contrôle une inflexion, qui correspond à la plastification et que l'on n'a pas expérimentalement dans le cas de la 22AA sans traitement hydrophobe.

En l'absence d'écrouissage, on ne dispose pas de variable pour contrôler le comportement des jonctions et donc de la microstructure lors de la charge, après la plastification. De plus, on doit faire le choix entre une limite élastique "haute" (au-delà de 1 µm), qui induit une inflexion au début du chargement que l'on n'a pas expérimentalement, et une limite plus basse, qui induit une replastification à la décharge et donc un comportement qui apparaît réversible.

Suivant ces arguments, il apparaît donc cohérent de considérer la loi élastoplastique avec écrouissage.



(a) Effet de k_1.

(b) Effet de u_{lim}.

FIGURE F.6 – Effet des paramètres des jonctions dans le cas d'une loi élastoplastique parfaite.

Comportement mécanique de la Couche de Diffusion de Gaz sous compression hétérogène dans les assemblages de Piles à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons

Les performances des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont largement impactées par la compression des couches de diffusion des gaz (GDL pour « Gas Diffusion Layer ») appliquée au cours de l'assemblage initial puis contrôlée par le système de serrage. Une GDL est typiquement un papier ou un feutre de fibres de carbone enchevêtrées liées par des contacts adhésifs traité avec un agent hydrophobe (PTFE), d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres. A l'échelle macroscopique, son comportement en compression hors plan est fortement non linéaire et irréversible. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire ce comportement en considérant la GDL comme un matériau continu avec un comportement homogène. Dans l'application PEMFC, la GDL n'est toutefois pas sollicitée en compression uniforme, mais subit d'importantes déformations hétérogènes en étant comprimée sous les motifs des réseaux fluidiques des plaques bipolaires.

L'objectif des travaux de thèse est donc d'identifier l'influence des motifs sur le comportement macroscopique de la GDL. Plusieurs tailles de motifs sont considérées, afin d'estimer leur impact sur la réponse du matériau. Une réponse mécanique complexe a été révélée par rapport à la compression uniforme. Suivant les méthodes à l'état de l'art, deux modèles homogène de GDL ont été implémentés en utilisant des paramètres ajustés à partir d'expériences de compression uniforme. Il est démontré que les résultats numériques ne reproduisent pas l'effet du motif observé expérimentalement. Les hypothèses d'interprétation de ces résultats impliquent des mécanismes à l'échelle microscopique de la fibre, tels que la fracture de la fibre, la rupture des liens et le réarrangement des fibres, qui sont localement exacerbés par la déformation plus importante du matériau causée par la charge hétérogène. Pour aller plus loin dans la compréhension et la validation des différentes hypothèses, un modèle de compression à l'échelle de la microstructure est finalement mis en place. En collaboration avec Christophe Bouvet (ISAE Supaéro – Institut Clément Ader), le modèle de matériau développé dans le cadre de la thèse de F. Chatti est adapté à la GDL. Ce modèle est calibré à partir des données de la microstructure, complétées par des essais-erreur pour identifier les paramètres inconnus. Une attention particulière est accordée aux propriétés des jonctions qui semblent diriger le comportement apparent de la GDL. Il est ensuite confronté à un chargement hétérogène représentatif de l'application PEMFC pour identifier l'influence des différentes propriétés de microstructure sur la réponse macroscopique du matériau.

Mots-clés : Pile à combustible, Couche de diffusion de gaz, Comportement mécanique, Compression hétérogène, Matériau fibreux

Mechanical Behavior of Gas Diffusion Layer under patterned compression in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Assembly

The performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) is largely impacted by the compression of the Gas Diffusion Layer (GDL) applied during initial assembly and then controlled by the clamping system. A GDL is typically a paper or felt of entangled carbon fibers bonded by adhesive contacts and treated with a hydrophobic agent (PTFE), with a thickness of a few hundred micrometers. On a macroscopic scale, its out-of-plane compression behavior is highly non-linear and irreversible. Several models have been proposed in the literature to describe this behavior, considering GDL as a continuous material with homogeneous behavior. In the PEMFC application, however, the GDL is not loaded under uniform compression, but undergoes significant heterogeneous deformation as it is compressed under the fluidic network patterns of the bipolar plates.

The aim of this thesis work is therefore to identify the influence of patterns on the macroscopic behavior of GDL. Several pattern sizes are considered, in order to estimate their impact on the material's response. A complex mechanical response was revealed compared to uniform compression. Following state-of-the-art methods, two homogeneous GDL models have been implemented using parameters fitted from uniform compression experiments. It is shown that the numerical results do not reproduce the effect of the experimentally observed pattern. The hypotheses for interpreting these results involve mechanisms at the microscopic scale of the fiber, such as fiber fracture, bond breakage and fiber rearrangement, which are locally exacerbated by the greater material deformation caused by heterogeneous loading. To further understand and validate the various hypotheses, a microstructure-scale compression model is finally implemented. In collaboration with Christophe Bouvet (ISAE Supaéro - Institut Clément Ader), the material model developed as part of F. Chatti PhD thesis is adapted to GDL. This model is calibrated on the basis of microstructure data, supplemented by trial-and-error tests to identify unknown parameters. Particular attention is paid to junction properties, which appear to drive the apparent behavior of GDL. It is then submitted to heterogeneous loading representative of the PEMFC application to identify the influence of different microstructure properties on the material's macroscopic response.

Keywords : PEMFC, Gas Diffusion Layer, Mechanical Behavior, Patterned compression, Fibrous material