

N° d'ordre : /2014/DM

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



MÉMOIRE

Présenté

AU DEPARTEMENT DE MECANIQUE
FACULTE DE TECHNOLOGIE

Pour l'obtention du diplôme

MAGISTÈRE EN GENIE MECANIQUE

Option: Énergétique

Par

INEZARENE Smail

***Modélisation d'Une Cellule de Piles à Combustible
à Oxyde Solide
« Simulation Numérique du Transfert Thermique »***

Soutenu le 17/12/2014 Devant le jury composé de:

- | | | |
|---------------------|----------------------------|--------------|
| • BOUGRIOU M.Cherif | Pr .Université de Batna | Président |
| • HAROUADI Farid | M.C.A Université de Guelma | Examineur |
| • ZITOUNI Bariza | Pr .Université de Batna | Examineur |
| • BELHAMEL Maiouf | Directeur de recherche | Rapporteur |
| • BEN MOUSSA Hocine | Pr. Université de Batna | Co-encadreur |

ANNEE UNIVERSITAIRE 2014/2015

*« Je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible,
que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, (...)
fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables »*

Jules Verne, L'île Mystérieuse, 1874

Dédicace

Je dédie ce mémoire

*A mes parents qui m'ont toujours poussé et motivé
dans mes études.*

*A ma femme qui m'a toujours encouragé et mes petits
enfants (Abdelghafour, Hammed, Douaa, Ghoufrane).*

A mes frères et sœurs et ses enfants, à toute ma famille.

*A tous mes amis et collègues spécialement mon confrère
Mahmah Bouziane pour m'avoir encouragé et conseillé.*

*A mes enseignants et tous ceux qui m'ont aidé à finir ce
mémoire.*

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements :

- ✓ *Avant tout à dieu tout-puissant qui m'a toujours donné la force de terminer cet humble travail.*
- ✓ *A tous les membres de jury, Pr BOUGRIOU M Cherif autant que président, Dr HAROUADI Farid et Pr. ZITOUNI Bariza et je leurs suis reconnaissant d'avoir pris le temps d'examiner ce mémoire.*
- ✓ *Aux Professeurs BELHAMEL Maiouf et BEN MOUSSA Hocine, pour leurs encadrements.*
- ✓ *Je remercie tous ceux sans qui ce mémoire ne serait pas ce qu'il est. Je pense ici en particulier à mes collègues de l'ONOU.*
- ✓ *Je pense enfin fortement et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Nomenclature	V
Introduction générale	1
Références	5
Chapitre I – L’hydrogène et la pile à combustible	6
I-1. L’hydrogène	7
I-1.1. Présent partout ...mais disponible nul part	7
I-1.2. Hydrogène et énergies fossiles	8
I-1.3. Production de l’hydrogène à partir des énergies fossiles	10
I-1.4. Production de l’hydrogène par décomposition de l’eau	10
I-1.5. Production de l’hydrogène à partir de la biomasse	11
I-1.6. Les réseaux de distribution	11
I-1.7. Le stockage de l’hydrogène	12
I-2. La pile à combustible	13
I-2.1. Son aspect écologique	14
I-2.2. Architecture d’une pile à combustible	15
I-2.3. Les différents types de piles à combustible	17
Références	21
Chapitre II – Les SOFC	22
II-1. Principe de fonctionnement	23
II-2. Les différentes configurations	27
II-2.1. Configuration tubulaire	27
II-2.2. Configuration planaire	28
II-2.3. Configuration monolithique	30
II-2.4. Configuration monochambre	30
II-3. Les différents composants	32
III-3.1. L’interconnecteur	32
III-3.2. Les électrodes	32
III-3.3. L’electrolyte	36
Références	37

Chapitre III – Modélisation de transfert thermique dans Les SOFCs	39
III-1. Introduction	40
III-2. Formulation du problème	41
III-3. Simplification et solution du problème	43
III-4. L'intérêt de présentation du travail	43
Références	49
Chapitre IV – Simulation du transfert thermique dans Les SOFCs	51
IV-1. Introduction	52
IV-2. Equipement et installation	52
IV-3.1. Equipement et installation	52
IV-3.2. Sondes ou commande/acquisition d'équipement requis	53
IV-3.3. Description des conditions de fonctionnement, des entrées et des sorties	54
IV-3. Simulation du transfert thermique	56
IV-4. Résultats	56
IV-5. Interprétation des résultats	63
Références	65
Conclusion et perspectives	66

Liste des Figures

Figure 1 : Financement public de R&D dans le domaine énergétique en France en 2010	3
Figure I.1 : Sir William Robert Grove (1811-1896).	13
Figure I.2 : Pile à combustible H ₂ -O ₂ d'après Grove, 1842.	13
Figure I.3: Empilement de cellules « stack ».	16
Figure I.4: Système de piles à combustible (CEA version 2).	16
Figure I.5 : Schéma général de la mise en œuvre d'un tubulaire de Système de piles à Combustible.	17
Figure I.6 : Types et classification des piles à combustibles.	17
Figure II.1: Représentation schématique du fonctionnement d'une SOFC.	24
Figure II.2: Assemblage et cellule élémentaire tubulaire avec tube support en zircone (Siemens westinghouse).	27
Figure II.3: Différentes agencement de cellules planaires.	28
Figure II.4: Cellule élémentaire planaire en configuration coflow (a) et crossflow (b)	29
Figure II.5: Assemblage de cellules dans la configuration planaire Hexis	29
Figure II.6: Assemblage de cellules dans la configuration monolithique avec flux croisé	30
Figure II.7: schéma de fonctionnement d'une pile mono chambre	31
Figure II.8: Différentes géométries de cellules SOFC monochambre.	31
Figure II.9: Représentation de la structure péovskite idéal ABO ₃	34
Figure II.10: Zone de réaction cathodique pour un conducteur majoritairement électronique (a) et un MIEC (b).	35
Figure III.1: Conception d'une Cellule à combustible tubulaire (a) et de faire sauter de la zone d'intérêt (b)	41
Figure III.2 : Réduction des dimensions du problème.	44
Figure IV.1: Schéma de l'environnement du dispositif de tests d'une pile SOFC.	53

Liste des tableaux

Tableau. I.1: Répartition du marché des piles à combustible pour les applications stationnaires en 2025.	20
Tableau. I.2: Caractéristiques actuelles des différents types des piles à combustible.	20
Tableau. IV.1: Equipement et instruments.	54
Tableau. IV.2: Les entrées d'essais qu'ont été appliquées pendant la mesure de la Courbe de Polarisation.	55
Tableau. IV.3: Les grandeurs de sortie des testes pendant la mesure de la courbe de Polarisation.	55

Nomenclature

Paramètres	Significations	Unités
E_{th}	Potentiel thermodynamique à l'équilibre	V
E°	Potentiel standard	V
R	Constante de Boltzmann	$J/mole.K$
T	Température	K
F	Constante de Faraday	$C/mole$
$E_{cellule}$	Potentiel de cellule	V
E_{th}	Potentiel théorique	V
$\eta_{cathode}$	Surtension cathodique	V
η_{anode}	Surtension anodique	V
$R_{\text{électrolyte}}$	Chute ohmique due à l'électrolyte	Ω
$R_{contact}$	Chute ohmique due aux contacts	Ω
l	Epaisseur	M
S	Surface	m^2
σ	Conductivité ionique de l'électrolyte	$S. cm^{-1}$
$u_z(r)$	La composante de la vitesse de fluide suivant z	m/s
$T_g(r,z)$	Température de gaz	K
$T_c(r,z)$	Température de solide	K
$u(x)$	Vitesse de fluide au position x	m/s
α_f	Diffusivité thermique du fluide	m^2/s
α_s	Diffusivité thermique du solide	m^2/s
$S(z)$	la distribution spatiale des sources de chaleur suivant z	$/$
j	Densité de courant	A/m^2
u_r	Tension thermoneutre voltage	V
r_{eff}	Résistance spécifique effective de la cellule	Ω
r_{ohm}	Résistance ohmique	Ω
r_{na}	Résistance de polarisation à l'anode	Ω
r_{nc}	Résistance de polarisation à la cathode	Ω
$E(x)$	Potentiel au position x	V
K	Constante d'équilibre de réaction	$/$
Q	Chaleur absorbée par le gaz	J
$T_c(z)$	valeur moyenne de la température des cellules	K
$\langle E \rangle$	Dénote moyenne de E(x)	V
m	le débit massique du gaz	Kg/s
C_p	Capacité calorifique de l'air atmosphérique	$J/Kg.K$
d	Diamètre	M
$h(x)$	Coefficient locale de transfert de chaleur	$w/m^2.K$
h_o	Coefficient standard de transfert de chaleur	$w/m^2.K$

Introduction générale

De nos jours, les experts et les politiques sont d'accord pour dire que l'activité humaine, au cours du XX^{ème} siècle, a engendré une pollution importante. Cette pollution a des conséquences sérieuses sur la faune, la flore, le climat mais également sur l'espèce humaine. De nombreux programmes vont dans le sens d'une réduction des émissions des gaz à effet de serre. Malgré cette prise de conscience, la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, de plus de 4 % chaque année. Dans les pays dit "développés" en 2011, cette consommation s'est stabilisée, voire diminuée, - 3 % en France, - 6,6 % au Japon. Cette tendance est fortement contrebalancée par une forte demande en Chine, + 7,7 %, en Inde, + 6,2 %, au Canada, en Corée du Sud et en Russie.

Pour satisfaire cette demande en énergie, la production mondiale provient majoritairement de combustibles fossiles à 63 % (charbon, pétrole, gaz naturel), du nucléaire à 18 % et d'énergies renouvelables à 19 % (hydroélectrique, éolienne, solaire, géothermique, ...) [AIE 2012]. L'augmentation de l'énergie utilisée entre 2010 et 2011 provient à 70 % du charbon, cette ressource étant pourtant particulièrement néfaste pour le climat. La Chine est le premier pays consommateur de charbon avec 3 milliards de tonnes par an, en croissance de plus de 17 % pour ces deux dernières années [Futura-Sciences 2012]. L'utilisation des ressources fossiles pose des problèmes au niveau environnemental, principalement par l'émission de CO₂, et d'autres gaz polluants (SO₂, NO_x, CO, CH₄, ...). L'émission de CO₂ entre 2010 et 2011 a augmenté de 3 %. De plus, ces ressources restent une denrée dont les réserves ne sont pas inépuisables. Selon une prévision de l'Union Européenne [UE 2003], si la situation mondiale actuelle ne change pas rapidement, l'approvisionnement énergétique mondial proviendra essentiellement, à 90 %, de l'utilisation de combustibles fossiles. Le pétrole restera la première source d'énergie avec 34 %, suivi du charbon avec 28 %. Les émissions de CO₂ auront plus que doublé en 2030 par rapport à 1990. Elles auront augmenté de 18 % dans l'Union Européenne et d'environ 50 % aux Etats Unis d'Amérique. Les pays en développement seront à l'origine de plus de 50 % des émissions en 2030, pour 30 % dans les années 1990.

Le vecteur hydrogène est perçu aujourd'hui comme l'une des solutions les plus propres. Le dihydrogène est un gaz non toxique et très énergétique. Cependant, il provient généralement de l'extraction de gaz naturel. Il permet de produire de la chaleur par combustion directe, avec la formation d'eau et d'oxydes d'azote comme seuls résidus, lorsque l'air est utilisé comme comburant. L'utilisation du dihydrogène peut permettre de fournir de l'électricité par réaction électrochimique dans une pile à combustible. Le rendement de conversion d'énergie peut être très élevé, pouvant atteindre 80 % pour les piles à combustible à oxyde solide, qui permettent un fonctionnement en cogénération (production d'électricité et de chaleur) ou avec l'association d'une turbine à gaz. Il existe différents types de piles à combustible caractérisées par leur température de fonctionnement, la nature des matériaux constitutifs et leurs applications potentielles. Il est possible de combiner un système réversible pile à combustible / électrolyseur, à un système de production d'électricité

dépendant du climat, ou qui ne peut pas ajuster sa quantité d'électricité produite en temps réel à la consommation. L'électricité excédentaire produite permettrait de réaliser l'électrolyse de l'eau, pour former de l'hydrogène et de l'oxygène, et ensuite ces gaz seraient combinés au sein d'une pile à combustible pour fournir de l'électricité et de l'eau. Cependant, en France le financement public dans le domaine de l'hydrogène et des piles à combustible reste faible, 5 % en 2010, et est malheureusement inférieur au domaine des énergies fossiles (15 %) (figure1).

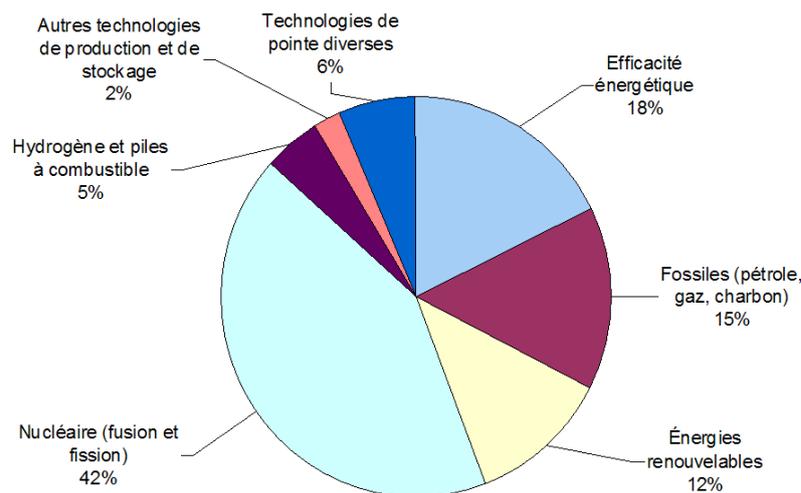


Figure 1 : Financement public de la R&D dans le domaine énergétique en France en 2010 [Sénat 2012]

L'un des problèmes majeurs qui limite le développement des piles à combustible à oxyde solide est la réactivité entre les différents composants d'une monocellule entraînant une diminution de leur durée de vie. Ceci est dû à la haute température d'utilisation de ces systèmes (800 à 1000 °C).

L'objectif de ce mémoire est d'étudier l'effet de transfert thermique d'une cellule de piles à combustible à oxyde solide. Plus particulièrement ce mémoire est concentré sur l'étude de l'influence de la température sur l'efficacité globale du système électrique

Le premier chapitre de ce mémoire présente le contexte global de cette étude. Après un rappel historique sur l'hydrogène, sa production et aussi ses différentes formes de stockage, un historique sur la pile à combustible et les différents types de piles à combustible seront présentés.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des piles à combustible à oxyde solide SOFC, son principe de fonctionnement ainsi des différentes configurations pour les piles à combustible à oxyde solide (tubulaire, planaires, monolithique et monochambre).

La modélisation et discrétisation des équations régissant le phénomène de transfert de chaleur et de masse dans le cœur de la cellule sera présentée dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats de la simulation du transfert de chaleur dans une cellule des piles à combustible à oxyde solide.

Enfin, une conclusion générale permettra de clore ce manuscrit en résumant les travaux de ce mémoire et en donnant quelques perspectives.

Références

[AIE 2012] Agence internationale de l'énergie, Monthly Electricity Statistics, Avril 2012

http://iea.org/stats/surveys/elec_archives.asp

Dernière consultation le 09/08/2012

[Futura-Sciences 2012] Futura-Sciences, Développement durable : bilan 2011 de la demande énergétique mondiale par Q. Maugit, Juin 2012

http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/developpement-durable-1/d/developpementdurable-bilan-2011-de-la-demande-energetique-mondiale_39146/

Dernière consultation le 09/08/2012

[UE 2003] Commission Européenne, World, technology and climate policy outlook, 2003

http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto_final_report.pdf

Dernière consultation le 09/08/2012

[Sénat 2012] Sénat, Electricité : assumer les coûts et préparer la transition énergétique,

Rapport n° 667 (2011-2012) par J. Desessard, Juillet 2012

<http://www.senat.fr/rap/r11-667-1/r11-667-15.html>

Dernière consultation le 09/08/2012

Chapitre I

L'hydrogène et la pile à

combustible

I.1. L'histoire de L'hydrogène et de la pile à combustible

I.1.1 L'hydrogène

De tous les éléments chimiques, l'hydrogène est le plus léger car il possède la structure atomique la plus simple: son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. Il tient donc la première place dans la classification périodique de Mendeleïev.

Chronologiquement, l'hydrogène est d'ailleurs l'ancêtre de tous les autres éléments. Présents dès les premiers instants de l'Univers, les noyaux d'hydrogène ont fusionné pour donner naissance à des noyaux plus lourds et plus complexes.

La molécule d'hydrogène que nous utilisons le plus couramment est composée de deux atomes d'hydrogène (H_2). Incolore, inodore, non corrosive, cette molécule à l'avantage d'être particulièrement énergétique : 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence (soit 120 Millions de Joules/kg contre 45 Millions de Joules /kg pour l'essence).

En revanche, comme l'hydrogène est le plus léger des éléments, il occupe, à poids égal, beaucoup plus de volume qu'un autre gaz. Ainsi, pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence, il faut 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars. Ces volumes importants sont une contrainte pour le transport et le stockage sous forme gazeuse. Comme de nombreux combustibles, l'hydrogène peut s'enflammer ou exploser au contact de l'air. Il doit donc être utilisé avec précaution. Mais la petitesse de ses molécules lui permet de diffuser très rapidement dans l'air (quatre fois plus vite que le gaz naturel), ce qui est un facteur positif pour la sécurité [1].

I.1.1.1. Présent partout... mais disponible nul part

L'hydrogène est extrêmement abondant sur notre planète. Chaque molécule d'eau (H_2O) est le fruit de la combinaison entre un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Or, l'eau couvre 70 % du globe terrestre. On trouve également de l'hydrogène dans les hydrocarbures qui, comme leur nom l'indique, sont issus de la combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène. Enfin, tout organisme vivant, animal ou végétal, est composé d'hydrogène : la biomasse est donc une autre source potentielle d'hydrogène.

Mais bien qu'il soit l'élément le plus abondant de la planète, l'hydrogène n'existe pratiquement pas dans la nature à l'état pur. L'hydrogène pourrait donc être converti en énergie de façon inépuisable... à condition de savoir le produire en quantité suffisante [1].

I.1.1.2. Hydrogène et énergies fossiles

À la fin du XIXe siècle, l'hydrogène était un combustible incontournable. Il était employé dans les lampes afin de fournir de l'éclairage et également dans le "gaz de ville", où il était mélangé à de l'oxyde de carbone. Au cours du XXe siècle, avec l'apparition du gaz naturel et surtout du pétrole, l'hydrogène n'a plus guère été utilisé pour fournir de l'énergie, si ce n'est dans le domaine de la propulsion des fusées. En effet, pétrole et gaz naturel peuvent être utilisés directement puisqu'ils se trouvent déjà dans la nature ; leur utilisation est donc plus simple. Mais l'épuisement progressif des réserves est inévitable. D'où un regain d'intérêt pour l'hydrogène. Il n'est pas pour autant un simple pis-aller, car contrairement aux énergies fossiles, sa combustion ne rejette pas de gaz à effet de serre. La filière hydrogène de demain ne sera pas celle d'hier. À l'avenir, il permettra de produire de la chaleur mais également de l'électricité, grâce à la pile à combustible.

Mais pourquoi avoir recours à l'hydrogène pour produire de l'électricité ? Pourquoi ne pas produire directement de l'électricité ? En fait, l'hydrogène apporte à l'électricité la souplesse d'utilisation qui lui fait défaut. En effet, si l'on sait produire de l'électricité de multiples façons, on ne sait pas la stocker efficacement.

Les batteries sont coûteuses et n'offrent qu'une autonomie très limitée. L'hydrogène, lui, peut être stocké. Ainsi, avec une réserve d'hydrogène et une pile à combustible, il devient possible de produire de l'électricité n'importe où et n'importe quand, sans être relié au réseau électrique. Grâce à l'hydrogène et à la pile à combustible, électricité et mobilité deviennent plus aisément compatibles.

Dans le secteur des transports, des véhicules électriques alimentés par une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène pourront remplacer avantageusement nos véhicules actuels : de nos voitures, ne s'échappera plus que de l'eau. Les enjeux sont immenses car le secteur automobile dépend aujourd'hui exclusivement des énergies fossiles. Trouver une alternative est donc indispensable.

À plus petite échelle, la pile à combustible peut s'adapter aux appareils portables (téléphones, ordinateurs...). Par rapport au système actuel, elle multipliera par 5 leur autonomie et sera rechargeable en un instant et n'importe où. Les applications stationnaires de la pile à combustible sont également intéressantes. Dans les habitations, l'hydrogène sera tout à la fois source de chaleur et d'électricité. Il permettra, de plus, d'alimenter en électricité les relais isolés qui ne peuvent être raccordés au réseau (sites montagneux, mer...).

Sur ce terrain, il peut devenir le parfait complément des énergies renouvelables. En effet, les énergies solaire ou éolienne ont l'inconvénient d'être intermittentes. Grâce à l'hydrogène, il devient possible de gérer ces aléas: en cas de surproduction, l'électricité excédentaire peut servir à produire de l'hydrogène; lorsque la production est insuffisante, l'hydrogène peut à son tour être converti en électricité [1].

Les potentialités de l'hydrogène ne se limitent pas à la production d'électricité. L'hydrogène peut également fournir de l'énergie par combustion. C'est déjà le cas dans le domaine spatial, où il sert à la propulsion des fusées. Il pourrait entrer également dans la composition de gaz de synthèse, ce qui permettrait d'obtenir des carburants plus énergétiques que les carburants actuels. Inépuisable, respectueux de l'environnement, souple dans son utilisation, l'hydrogène offre de nombreux avantages. Combiné à l'électricité, il devrait permettre de satisfaire les principaux besoins en énergie de l'homme. Face à la pénurie des énergies fossiles qui se profile, l'intérêt de la filière hydrogène est incontestable [1].

Mais avant que l'hydrogène n'entre dans notre vie quotidienne, des progrès doivent être faits à chaque étape de la filière: production, transport, stockage, utilisation.

Nous l'avons vu, l'hydrogène n'est pas directement disponible dans la nature. Il a cependant l'avantage de pouvoir être produit à partir des trois grandes sources que sont les énergies fossiles, nucléaire et renouvelables. Mais pour être économiquement et écologiquement viable, la production d'hydrogène doit répondre à trois critères :

- ✓ la compétitivité : les coûts de production ne doivent pas être trop élevés ;
- ✓ le rendement énergétique: la production d'hydrogène ne doit pas nécessiter trop d'énergie ;
- ✓ la propreté : le processus de fabrication doit être non polluant sous peine d'annuler l'un des principaux atouts de l'hydrogène.

Plusieurs méthodes sont aujourd'hui opérationnelles, mais aucune ne répond pour l'instant parfaitement à ces trois critères. Les coûts de production restent notamment très élevés, ce qui est un obstacle pour des utilisations massives. De nouvelles voies prometteuses sont en cours d'élaboration.

Si l'hydrogène n'est quasiment pas utilisé dans le domaine de l'énergie, il est une des matières de base de l'industrie chimique et pétrochimique. Il est utilisé notamment pour la production d'ammoniac et de méthanol, pour le raffinage du pétrole; il est également employé dans les secteurs de la métallurgie, de l'électronique, de la pharmacologie ainsi que dans le traitement de produits alimentaires. Pour couvrir ces besoins, 50 millions de tonnes d'hydrogène sont déjà produits chaque année. Mais si ces 50 millions de tonnes devaient servir à la production d'énergie, elles ne représenteraient qu'1,5 % de la demande mondiale d'énergie primaire. Utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique suppose donc d'augmenter radicalement sa production [1].

I.1.1.3. Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles

Aujourd'hui, 95 % de l'hydrogène est produit à partir des combustibles fossiles par reformage: cette réaction chimique casse les molécules d'hydrocarbure sous l'action de la chaleur pour en libérer l'hydrogène. Le vaporeformage du gaz naturel est le procédé le plus courant : le gaz naturel est exposé à de la vapeur d'eau très chaude, et libère ainsi l'hydrogène qu'il contient. Mais la production d'hydrogène par reformage a l'inconvénient de rejeter du gaz carbonique (CO_2) dans l'atmosphère, principal responsable de l'effet de serre. Pour éviter cela, la production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles supposerait donc d'emprisonner le gaz carbonique par des techniques qui doivent faire l'objet de développements (on envisage, par exemple, de réinjecter le gaz carbonique dans les puits de pétrole épuisés).

L'hydrogène produit à partir du gaz naturel est le procédé le moins cher. Mais son prix de revient reste le triple de celui du gaz naturel. Comme ce mode de production est polluant et comme les ressources en énergies fossiles sont appelées à décroître, diversifier les modes de production s'avère indispensable [1].

I.1.1.4. Production de l'hydrogène par décomposition de l'eau

Une voie possible consiste à dissocier les atomes d'oxygène et d'hydrogène combinés dans les molécules d'eau (selon la réaction $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$). Cette solution est la plus intéressante en terme d'émission de gaz à effet de serre... à condition toutefois d'opérer cette dissociation à partir de sources d'énergie elles mêmes non émettrices de CO_2 . Parmi les procédés envisageables, deux sont actuellement à l'étude : l'électrolyse et la dissociation de la molécule d'eau par cycles thermochimiques.

L'électrolyse permet de décomposer chimiquement l'eau en oxygène et hydrogène sous l'action d'un courant électrique. La production d'hydrogène par électrolyse peut se faire dans de petites unités réparties sur le territoire national. Pour être rentable, ce procédé exige de pouvoir disposer de courant électrique à très faible coût. Actuellement, la production d'hydrogène par électrolyse coûte 3 à 4 fois plus chères que la production par reformage du gaz naturel. Elle souffre de plus d'un mauvais rendement global. L'électrolyse à haute température, qui est une amélioration de l'électrolyse classique, permettrait d'obtenir de meilleurs rendements.

L'autre procédé de décomposition de la molécule d'eau par cycles thermochimiques permet d'opérer la dissociation de la molécule à des températures de l'ordre de 800° à 1000 °C. De telles températures pourraient être obtenues par le biais de réacteurs nucléaires à haute température de nouvelle génération, actuellement à l'étude, ou de centrales solaires [1].

I.1.1.5. Production directe à partir de la biomasse

La biomasse est une source de production d'hydrogène potentiellement très importante. Elle est constituée de tous les végétaux (bois, paille, etc.) qui se renouvellent à la surface de la Terre. L'hydrogène est produit par gazéification, laquelle permet l'obtention d'un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$). Après purification, celui-ci donne de l'hydrogène. Cette solution est attrayante car la quantité de CO_2 émise au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près équivalente à celle qu'absorbent les plantes au cours de leur croissance ; l'écobilan est donc nul.

Un jour, il sera peut-être possible de produire de l'hydrogène à partir de bactéries et de microalgues. On a en effet découvert récemment que certains de ces organismes avaient la particularité de produire de l'hydrogène sous l'action de la lumière. Mais ce procédé n'en est aujourd'hui qu'au stade du laboratoire. Pour que l'hydrogène puisse réellement devenir le vecteur énergétique de demain, il faut qu'il soit disponible à tout moment, et en tout point du territoire. Mettre au point des modes de transport, de stockage et de distribution efficaces représente donc un enjeu crucial [1].

I.1.1.6. Les réseaux de distribution

La logique de distribution industrielle est en général la suivante: l'hydrogène est produit dans des unités centralisées, puis utilisé sur site ou transporté par pipelines. Le transport gazeux par pipelines permet de connecter les principales sources de production aux principaux points de son utilisation. Des réseaux de distribution d'hydrogène par pipelines existent déjà dans différents pays pour approvisionner les industries chimiques et pétrochimiques (environ 1050km en France, en Allemagne et au Bénélux sont exploités par Air Liquide). La réalisation de ces infrastructures industrielles démontre que l'on dispose d'une bonne maîtrise de la génération et du transport d'hydrogène. Un bémol cependant: le coût du transport est environ 50% plus cher que celui du gaz naturel et une unité de volume d'hydrogène transporte trois fois moins d'énergie qu'une unité de volume de gaz naturel. Pour distribuer l'hydrogène, des infrastructures de ravitaillement devront être développées. La mise au point de stations-service ne semble pas poser de problèmes techniques particuliers. Une quarantaine de stations pilotes existent d'ailleurs déjà dans le monde, en particulier aux États-Unis, au Japon, en Allemagne et en Islande. Il faudra cependant du temps pour que ces stations-service couvrent tout le territoire, ce qui risque de freiner le développement de l'hydrogène dans les transports. Pour pallier cette difficulté, certains constructeurs automobiles envisagent d'utiliser des carburants qui contiennent de l'hydrogène plutôt que l'hydrogène lui-même.

Dans ce cas, l'étape de reformage a lieu à bord du véhicule. L'intérêt du procédé est alors réduit puisque le reformage produit du dioxyde de carbone, principal responsable de l'effet de serre [1].

I.1.1.7. Le stockage de l'hydrogène

Concevoir des réservoirs à la fois compacts, légers, sûrs et peu coûteux est déterminant puisque c'est précisément cette possibilité de stockage qui rend l'hydrogène particulièrement attractif par rapport à l'électricité.

a. Stockage sous forme liquide

Conditionner l'hydrogène sous forme liquide est une solution a priori attrayante. C'est d'ailleurs sous cette forme qu'il est utilisé dans le domaine spatial. Mais l'hydrogène est, après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier. Cette solution entraîne une dépense énergétique importante et des coûts élevés qui rendent son application plus difficile pour le grand public [1].

b. Stockage gazeux sous haute pression

Le conditionnement de l'hydrogène sous forme gazeuse est une option prometteuse. Les contraintes sont toutefois nombreuses. Léger et volumineux, l'hydrogène doit être comprimé au maximum pour réduire l'encombrement des réservoirs. Des progrès ont été faits: de 200 bars, pression des bouteilles distribuées dans l'industrie, la pression est passée à 350 bars aujourd'hui, et les développements concernent maintenant des réservoirs pouvant résister à des pressions de 700 bars. Mais cette compression a un coût. De plus, même comprimés à 700 bars, 4,6 litres d'hydrogène sont encore nécessaires pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence.

Le risque de fuite d'hydrogène doit être également pris en considération compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Or, en raison de la petite taille de sa molécule, l'hydrogène est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. Il en fragilise, de plus, certains en les rendant cassants. L'étude du stockage haute pression consiste donc, pour l'essentiel, à éprouver la résistance des matériaux à l'hydrogène sous pression. Ces matériaux doivent être résistants mais relativement légers (mobilité oblige).

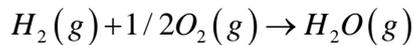
Les réservoirs métalliques, utilisés actuellement, se révèlent encore coûteux et lourds au regard de la quantité de gaz qu'ils peuvent emporter. Des réservoirs non plus métalliques mais en matériaux polymères sont en cours d'élaboration pour répondre à ces contraintes [1].

c. Stockage sous basse pression

Une alternative à l'utilisation de réservoirs sous pression gazeuse consisterait à stocker l'hydrogène dans certains matériaux carbonés ou dans certains alliages métalliques capables d'absorber l'hydrogène et de le restituer lorsque cela est nécessaire. Ce mode de stockage fait actuellement l'objet de nombreuses études [1].

I.2. La pile à combustible

Le principe de base de la pile à combustible, a été décrit pour la première fois par Christian Friedrich Schönbein en 1839, Sir William Robert Grove (figure I.1), [2] a mis en œuvre la première pile à combustible en 1842 (figure I.2), Cette dernière utilisait de l'oxygène et de l'hydrogène gazeux, avec des électrodes de zinc et de platine, réagissant dans l'acide sulfurique selon l'équation suivante :



Equation I.1



Figure I.1: Sir William Robert Grove (1811-1896).

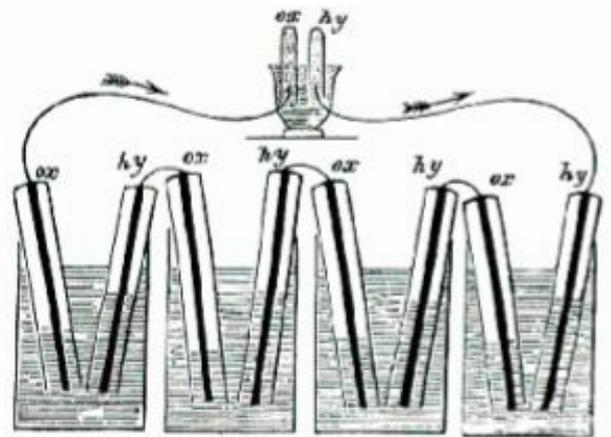


Figure I.2 : Pile à combustible H₂-O₂ d'après Grove, 1842 [Grove 1842].

Le terme de pile à combustible fut suggéré en 1889 par Ludwig Mond et Charles Langer, qui ont travaillé sur la réalisation d'un prototype fonctionnant avec du gaz de charbon industriel. Ils introduisirent les catalyseurs (platine) et perfectionnèrent l'électrolyte. La première pile à combustible céramique, fabriquée par Baur et Preis en 1937, a vu le jour à la suite de la découverte des oxydes électrolytes solides par W.C.Heraeus et W. H. Nernst en 1899[3].

Malgré quelques tentatives de développement à la fin du XIX^{ème} siècle, la première application concrète fut apportée par Francis Thomas Bacon en 1932. Cet ingénieur britannique réalisa la première pile à combustible opérationnelle, type alcaline. Il présentera vingt ans plus tard un prototype de 1 kW en 1953 puis un autre de 5 kW en 1959. La firme d'aviation américaine Pratt et Withney acheta les brevets de F. T. Bacon, et produisit les piles à combustible ayant équipé les modules spatiaux des missions Américaines Gemini et Apollo, respectivement en 1963 et 1968. Les systèmes fournirent l'électricité et l'eau aux occupants des engins. Elles sont d'ailleurs toujours utilisées dans les navettes spatiales de la NASA. Malgré son succès en terme de performance, la pile à combustible connaît des difficultés de développement pour les applications ordinaires.

Le premier choc pétrolier de 1973 a modifié la vision de la communauté internationale sur la pile à combustible. Les Etats-Unis d'Amérique, l'Europe, et le Japon prennent conscience de l'importance d'une énergie simple et peu coûteuse. La course au développement est lancée. Dans les années 80, en Europe les recherches diminuent (excepté en Allemagne) à cause d'un coût trop important des prototypes, et d'une faible durée de vie. Les progrès technologiques effectués depuis par les autres pays et les préoccupations environnementales grandissantes ont tout de même relancé les recherches sur le sujet en France dans les années 90. Aujourd'hui de nombreux systèmes de piles à combustible, quel que soit le domaine d'application (stationnaire, mobile, ...), sont testés ou commercialisés. Les recherches en cours sont fortement axées sur la baisse des coûts, en remplaçant les matériaux chers et en diminuant la température de fonctionnement, sur l'amélioration des performances ainsi que sur l'augmentation significative de la durée de vie des systèmes. En août 2010, un appel à projet européen (25 projets) lié aux technologies de l'hydrogène a été lancé par un partenariat public-privé, offrant 180 M€ pour encourager l'utilisation des piles à combustible et de l'hydrogène dans les voitures, le transport public urbain ou les centrales [4].

I.2.1. Son aspect écologique

Les piles à combustible permettent, par un moyen radicalement différent des systèmes conventionnels, de produire de l'électricité à partir du gaz naturel. Elles ne rejettent théoriquement que de l'eau et de la chaleur. Aujourd'hui, les produits pétroliers constituent les sources d'énergie les plus utilisées dans le monde (environ 80 %) et font parti des moins coûteuses. Cependant, elles ne sont pas intarissables et sont en partie responsables de la dégradation de notre cadre de vie, la pollution atmosphérique étant le symptôme le plus palpable.

Des sources énergétiques alternatives sont donc envisageables comme par exemple les sources d'énergie géothermiques, éoliennes, hydrauliques ou encore solaires. Ces techniques, souvent utilisées à petite échelle, présentent un inconvénient commun : elles nécessitent un environnement spécifique pour pouvoir fonctionner. Au contraire, la pile à combustible s'adapte à tous les environnements : du milieu citadin jusqu'au désert.

La pile SOFC fonctionnant au gaz naturel est la machine qui rejette le moins de polluants avec ce combustible (moins de 5 ppm d'oxydes d'azotes ou de monoxyde de carbone). La configuration idéale en matière de pollution atmosphérique serait une pile fonctionnant à l'hydrogène pur. Mais alimenter les piles à combustible de la sorte pose surtout des problèmes de stockage, de distribution et de ravitaillement. De plus l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Il faut donc le produire, ce qui revient à déplacer le problème de la pollution vers l'usine d'hydrogène.

Dans l'immédiat, on cherche donc à utiliser un combustible plus pratique, en extrayant les molécules d'hydrogène qu'il contient dans un reformeur. L'idéal serait l'essence ou le gasoil, mais ils sont difficiles à reformer et ils contiennent beaucoup de carbone qui risque de polluer. Le compromis généralement accepté aujourd'hui est le méthanol, un combustible liquide facile à reformer. Mais sa production actuelle est faible (moins de 30 millions de tonnes par an dans le monde). De plus, il faudrait adapter le réseau de distribution. Branchée sur le réseau du gaz de ville, la pile SOFC semble être, avec ses hauts rendements (60%), et ses faibles rejets, la meilleure solution pour la production d'électricité d'appoint ou dans des zones éloignées des réseaux électriques [5].

I.2.2. Architecture d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et de courant voulues.

a. Cellule élémentaire

La cellule élémentaire d'une pile à combustible est composée d'une chambre anodique (alimentée en combustible) et une chambre cathodique (alimentée en comburant), séparées par deux électrodes (qui canalisent les électrons), et un électrolyte intermédiaire, solide ou liquide suivant le type de pile. Donc, elle met en jeu, sans les mélanger un combustible (hydrogène, méthanol, monoxyde de carbone ...) et un comburant (généralement de l'oxygène pris dans l'air) [6].

b. Module

Les cellules individuelles sont électriquement interconnectées entre elles par des plaques bipolaires pour former le module d'une pile à combustible qui est composé d'un assemblage de cellules élémentaires, cet assemblage porte aussi le nom de « stack ». La nature modulaire des piles à combustible en fait une approche séduisante pour alimenter en électricité les collectivités isolées et non reliées au réseau [6].

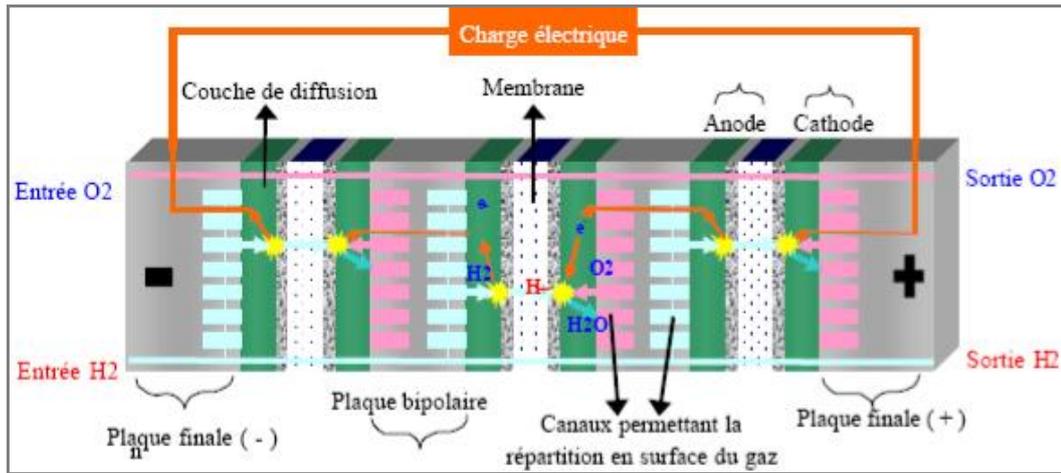


Figure I-3 : Empilement de cellules « stack » [6].

c. Le système :

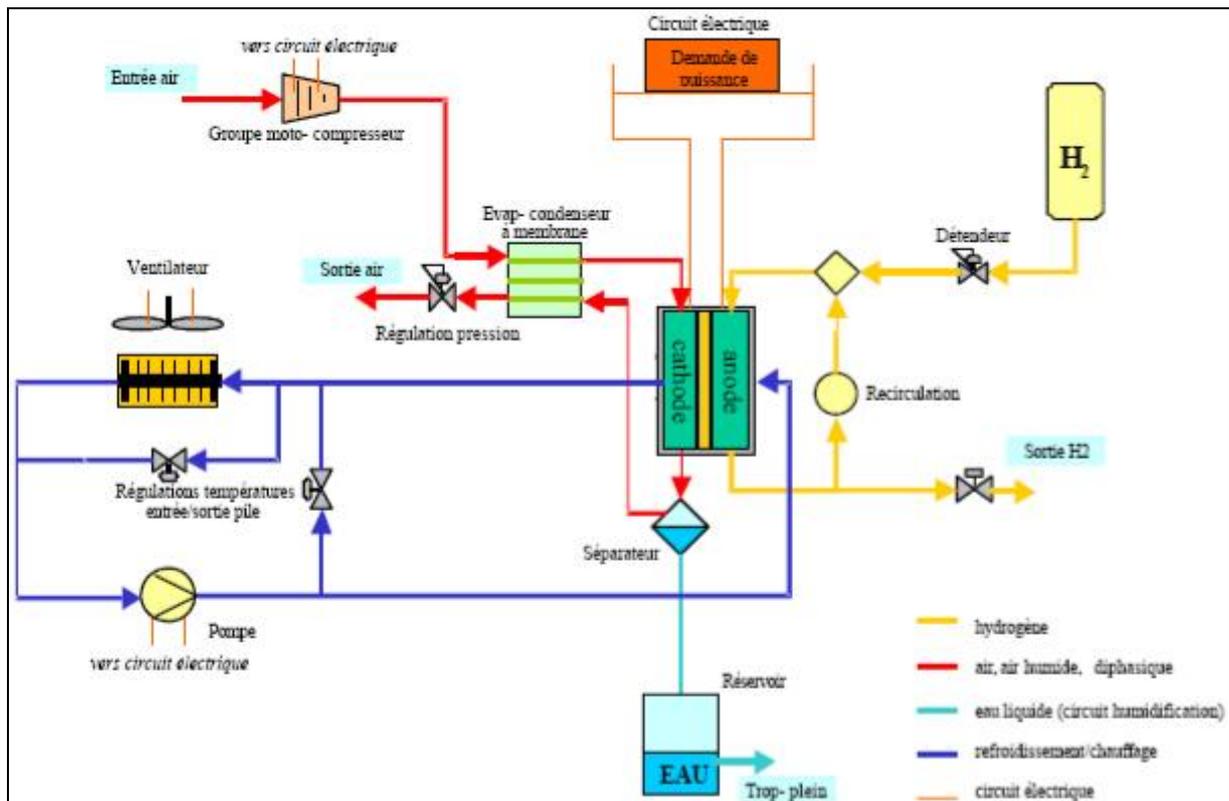


Figure I-4 : Système de piles à combustible (CEA version 2) [6].

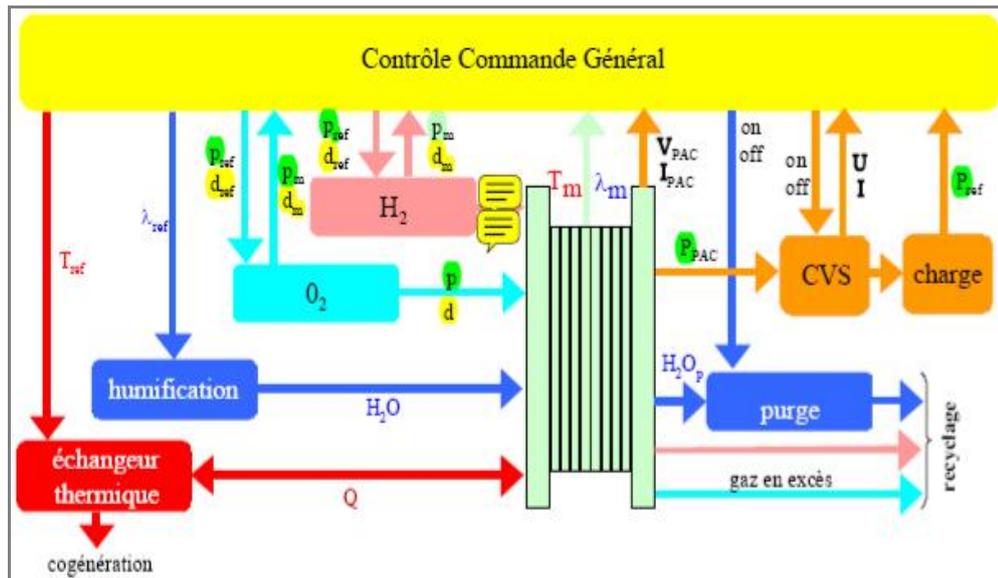


Figure I-5 : Schéma général de la mise en œuvre d'un système de pile à combustible [5].

I.3. Les différents types de piles à combustible.

Les piles à combustible sont couramment classées selon la nature de l'électrolyte qui détermine la température de fonctionnement optimale.

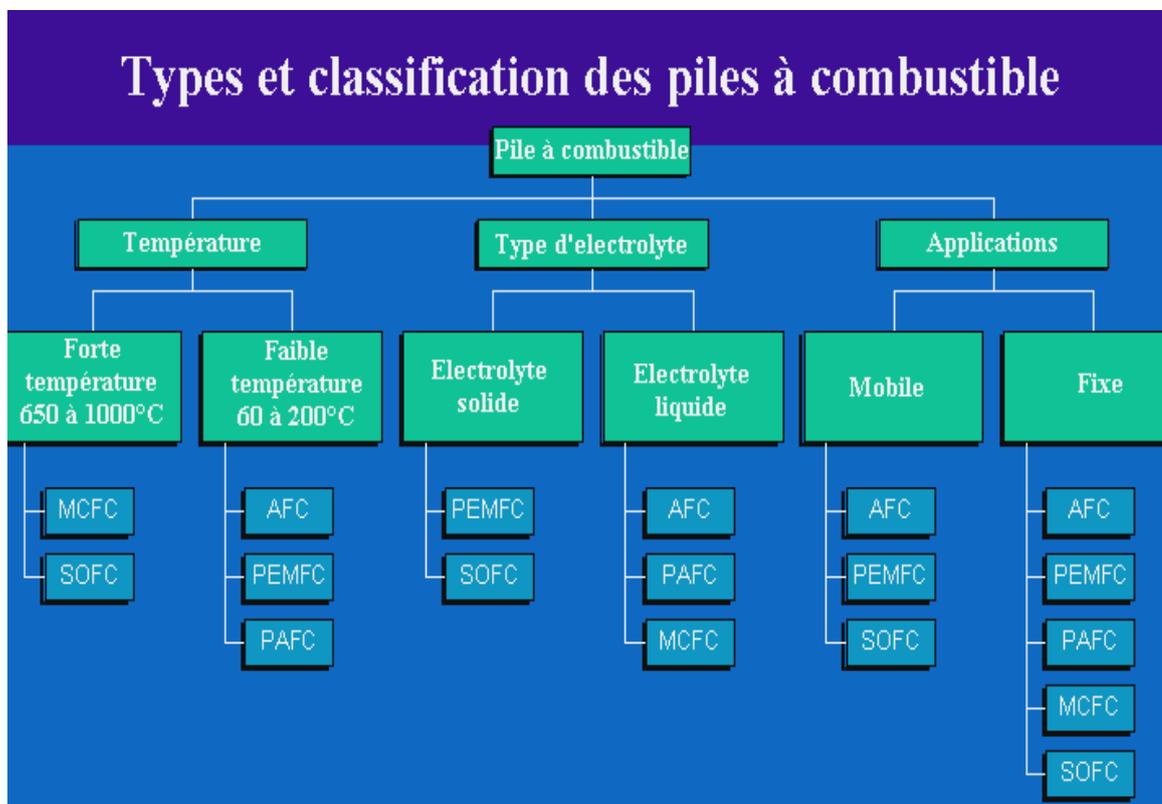


Figure I-6: Types et classification des piles à combustible

I.3.1. La pile alcaline (AFC).

Cette pile est la plus anciennement développée, elle a été utilisée pour les programmes spatiaux de la NASA. Elle travaille à basse température (60 à 80 °C), à pression atmosphérique et elle nécessite la présence de catalyseurs « nobles » à la cathode, mais peuvent s'en passer à l'anode. L'électrolyte est composée de potasse sous forme aqueuse et la pile doit être alimentée en gaz réactifs ne contenant ni CO (qui empoisonne les catalyseurs à base de platine), ni CO₂, pour éviter toute consommation de l'électrolyte par précipitation des carbonates. Cependant, son coût et son poids plus faibles que ceux des solutions acides laissent présager de bonnes potentialités pour les applications statiques [5].

I.3.2. Les piles à carbonate fondu (MCFC).

Ces piles ont pour électrolyte des carbonates de lithium et de potassium fondus. Elles fonctionnent à haute température (entre 600 et 700 °C sous 1 à 6 atmosphères) et elles ont l'avantage d'avoir des rendements théoriques élevés, et de pouvoir transformer directement un composé hydrogéné (reformage interne) tel qu'un hydrocarbure. Elles sont insensibles aux polluants, et peuvent même consommer du CO comme carburant. Elles permettent de récupérer de la chaleur à un haut niveau de température, pour des applications industrielles. Leurs principaux inconvénients sont aussi liés à la température et se répertorient suivant des critères qui sont la tenue et le coût des matériaux. La longue montée en température est assurée par des moyens auxiliaires [5].

I.3.3. Les piles à oxyde solides (SOFC).

Ce sont celles qui travaillent à la plus haute température (de 850 °C à 1000 °C). Cette température est obligatoire pour permettre à l'électrolyte composé d'oxyde de zirconium ZrO₂ et d'Ytterbium Y₂O₃ de posséder une conductivité protonique suffisante. Actuellement, les efforts de développement se concentrent sur la baisse de température de fonctionnement en dopant l'électrolyte d'autres composés. Les catalyseurs utilisés sont à base de nickel et d'oxydes et les combustibles admis sont très variés avec possibilité ou non de reformage interne. Les plus gros efforts de recherche sont destinés à cette pile car il est envisageable d'avoir des densités de puissance élevées et des rendements proches de 60 % en génération d'électricité. De plus, la chaleur dégagée peut être récupérée à un niveau de température suffisant pour envisager des utilisations industrielles et domestiques suffisantes. Les prototypes les plus puissants sont actuellement de 250 kW mais des projets à 2 MW sont à l'étude [5].

I.3.4. Les piles à acide phosphorique (PAFC).

Avec un électrolyte sous forme gélifiée, elles fonctionnent à une température égale à 210 °C, pour des pressions allant jusqu'à 6 atmosphères. La PAFC est peu

sensible au CO : la pile admet jusqu'à 1% en volume. Le combustible le plus souvent utilisé est un mélange riche en hydrogène, issu du reformage du gaz naturel, au moyen de techniques conventionnelles. Cette pile apparaît comme la plus utilisée pour des applications commerciales, et près de 200 installations de ce type (d'environ 200 kW) sont en fonctionnement dans diverses parties du monde (USA : 70 unités, Japon : 100 unités, Europe : 23 unités) [5].

I.3.5. Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC).

Ce sont des piles à électrolyte polymère solide, parfois appelées SPFC (Solid Polymer Fuel Cell), fonctionnant dès la température ambiante, mais avec des conditions optimales autour de 80 °C pour des pressions de 1 à 4 atmosphères. Elles sont très sensibles à la présence de CO qui doit être limitée à quelques ppm. De nombreux prototypes pour le domaine des transports ont été développés, et il commence à y avoir des installations de cogénération basées sur des PEMFC, jusqu'à 250 kW. Leurs principaux avantages sont des temps de démarrage quasiment instantanés avec, à température ambiante, près des deux tiers de la puissance nominale en quelques secondes, ce qui les rend compatibles avec les besoins des véhicules de transport. De plus, elles mettent en œuvre des technologies moins délicates et faciles à développer dans le cadre des séries industrielles. Le combustible le plus utilisé est l'hydrogène, sous une forme très pure, nécessitant un reformage externe très poussé des carburants classiques (gaz naturel, méthanol...) [5].

I.3.6. Les piles à méthanol direct (DMFC).

Ces piles ont fait office de recherches afin qu'elles soient adaptables au méthanol (sans reformage). Si de telles piles s'avéraient techniquement réalisables, elles seraient économiquement viables pour les applications embarquées sur un véhicule. Pour ces raisons, ces piles pourraient être utilisables pour la traction automobile, mais pour l'instant, les densités de courant obtenues restent faibles [5].

I.3.7. Le marché des piles SOFC

Au sein de la grande famille des piles à combustible, la technologie à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) semble faire l'unanimité quant à ses potentialités techniques et en termes d'applications. Cette filière est pourtant l'une des moins avancées techniquement et économiquement. Il s'agit donc d'expliquer les avantages du paradoxe entre les promesses et l'état d'avancement réel de cette technique.

Sur le marché des applications de génération électrique ou de cogénération, la filière des piles à combustible SOFC a jusqu'à présent capitalisé pour la recherche et le développement une somme inférieure d'un facteur 2 à 3 à ses concurrentes. En effet, la filière PAFC, déjà au stade commercial, et la filière MCFC cumulent en investissement de démonstrateurs et en subventions l'équivalent de plus d'un milliard d'euros. Par ailleurs, l'énorme investissement de certains constructeurs automobiles pour la technologie PEMFC fait également de cette dernière une alternative crédible pour le marché « stationnaire ».

Pourtant la filière SOFC apparaît comme un sérieux outsider. Une étude du cabinet Décision effectuée en août 1999 a évalué les parts de marché de chaque filière en 2025.

Filière	Etat actuel d'avancement	Part de marché en 2025 (en %)
PAFC	Stade commercial	10
MCFC	Développement/Prototypes	25
SOFC	R&D (techno plane) Développement/Prototypes (techno tubulaire)	40
PEMFC	R&D	25

Tableau I.1. Répartition du marché des piles à combustible pour les applications stationnaires en 2025 [5].

I.3.8. Synthèse.

Le tableau ci dessous résume l'ensemble des caractéristiques des différentes piles à combustible actuellement en développement.

Type	SOFC	MCFC	PAFC	PEMFC	AFC	DMFC
Electrolyte	ZrO_2 / Y_2O_3	$Li_2(K_2)CO_3$	H_3PO_4	Membrane	KOH	H_2SO_4
Température °C	800-1000	650	160-210	50-100	70-100	70
Combustibles possibles	CH_4, H_2, CO	H_2, CO, CH_4	H_2, CO	H_2	H_2	Méthanol
Puissances	10 kW	100 kW	250 kW	10 kW	100 kW	5 kW
Applications actuelles ou envisagées	Statiques	Statiques, bateaux	Statiques, bateaux, trains	Statiques, transport, spatial	Statiques, transport, spatial	Statiques, transport
Etat	recherche	recherche	Marché	Développement	Marché	Recherche

Tableau I.2. Caractéristiques actuelles des différents types de piles à combustibles. Source [5].

Références

- [1] Rapport de la Commissariat à l'Energie Atomique « de l'hydrogène à la production d'énergie », 2004, 1-27.
- [2] W.R. Grove, Philosophical Magazine, 21 (1842), 417-420.
- [3] W.C. Heraeus, Zeitschrift für Elektrochemie, 6 (1899), 41-43.
- [4] News Alerts on EU Research 02 08 2010 Fuel Cells and Hydrogen public-private partnership devotes €180 million to research and demonstration
<http://ec.europa.eu/research/index.cfm?pg=newsalert&lg=en&year=2010&na=na-020810-fch>
Dernière consultation le 15/03/2012
- [5] Chassaguette Nicolas et Pujelte Pierre «Etude de procédé de la pile à combustible SOFC destinée à la cogénération » Ecole de Mines D'ALBI (France) 2002.
- [6] Mahmah Bouziane. « Simulation numérique unidimensionnelle du phénomènes de transfert de chaleur et de transfert de masse et de charge dans une pile à combustible à membrane échangeuse de produit ». Thèse de Magistère en génie mécanique option : métallurgie physique. Université de Batna (Algérie) 2008.

Chapitre II

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

II.1. Principe de fonctionnement

La pile à combustible à oxyde solide est un générateur électrochimique permettant la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, et fonctionnant à haute température, entre 800 et 1000 °C. Cette température est nécessaire à l'activation énergétique des processus de transport de charge et catalytique requis pour que les matériaux utilisés atteignent les valeurs souhaitées. La pile à combustible est constituée d'un assemblage de monocellules montées en série et/ou en parallèle en utilisant des plaques bipolaires, suivant la puissance envisagée du système final. Cet assemblage est appelé « stack ». La figure II.1 représente le schéma d'une monocellule de SOFC, elle est formée de trois composants céramiques : deux électrodes, une cathode et une anode, séparées par un électrolyte.

La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait de façon continue par la circulation ininterrompue d'un gaz combustible (hydrogène pur ou réformé) dans le compartiment anodique et d'un gaz comburant (oxygène de l'air) dans le compartiment cathodique. L'étanchéité entre ces deux compartiments est assurée par l'électrolyte solide. Celui-ci doit être un bon conducteur par les ions oxygène et doit être également isolant électronique. Les ions oxygène sont formés par réduction de l'oxygène de l'air côté cathodique (équation II.2). Puis ils traversent l'électrolyte solide via les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin et rejoignent l'anode où l'hydrogène est oxydé (équation II.3) pour former de l'eau avec libération d'électrons. Ces derniers sont collectés à l'anode et alimentent un circuit électrique extérieur et participent ensuite à la réduction de l'oxygène de l'air à la cathode.

En conclusion, la réaction globale engendre la production d'énergie électrique et thermique ainsi que la formation de vapeur d'eau, à partir de l'oxygène de l'air et d'hydrogène gazeux (équation II.1).



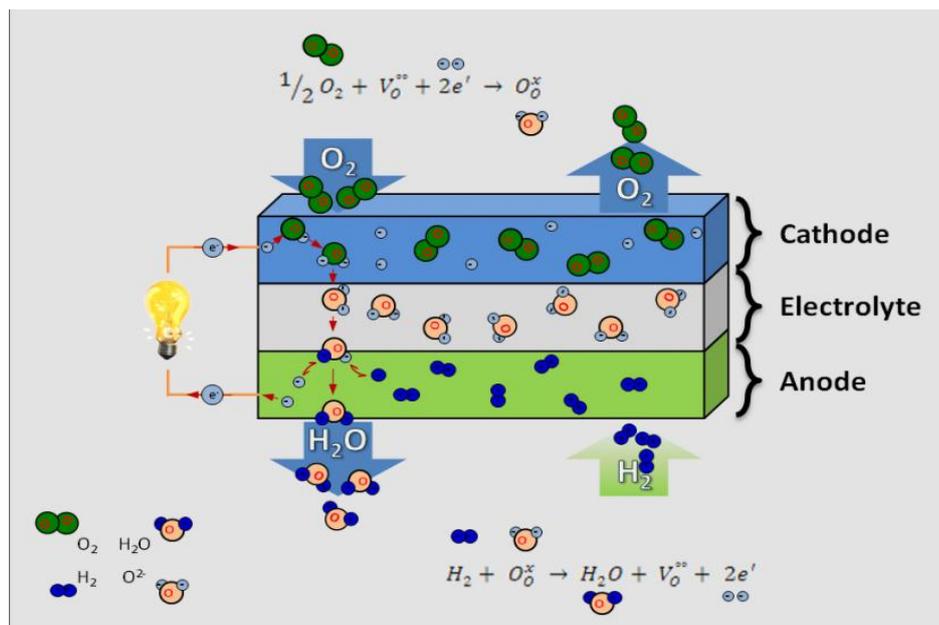
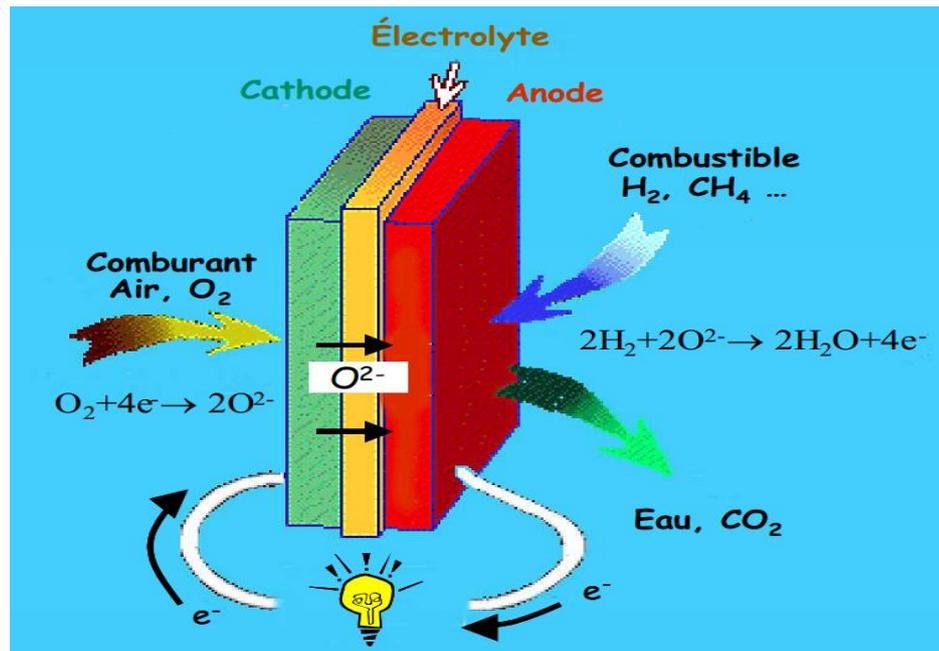


Figure II.1 : Représentation schématique du fonctionnement d'une SOFC

La pile à combustible peut être considérée comme un système permettant la production d'électricité de façon non polluante car dans cette configuration, elle ne produit que de l'eau. Ce bilan environnemental dépendra bien évidemment du mode d'obtention de l'hydrogène pur. D'autres configurations, permettant l'utilisation de méthane, d'alcool ou d'hydrocarbures, entraînent également un dégagement de monoxyde de carbone. Néanmoins, ces systèmes possèdent un bilan positif au niveau environnemental par rapport à d'autres systèmes utilisant des hydrocarbures comme

les moteurs à combustion actuels. En outre, la chaleur produite pendant le fonctionnement peut être utilisée pour la cogénération par combinaison avec une turbine à gaz, augmentant ainsi le rendement du système (80 %).

Les performances de la pile à combustible sont liées au potentiel de Nernst selon la relation suivante :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (II.4)$$

Où

E_{th} est le potentiel thermodynamique à l'équilibre,

E^0 est le potentiel standard,

R est la constante de Boltzmann,

T est la température,

2 est le nombre d'électrons échangés lors des réactions,

et F est la constante de Faraday.

Selon la pression des gaz dans les deux compartiments et la température, la force électromotrice d'une cellule élémentaire à l'abandon (OCV pour Open Circuit Voltage) est de 1 à 1,2 V. Le potentiel aux bornes de la pile ($E_{cellule}$) en fonctionnement est inférieur au potentiel théorique à cause des pertes irréversibles, sous l'effet de la polarisation. Le potentiel de cellule en est ainsi modifié :

$$E_{cellule} = E_{th} - |\eta_{cathode}| - \eta_{anode} - IR \quad (II.5)$$

$$\text{avec } R = R_{\text{électrolyte}} + R_{\text{contact}}$$

avec $\eta_{cathode}$ (< 0) la surtension cathodique,

η_{anode} (> 0) la surtension anodique,

I. $R_{\text{électrolyte}}$ chute ohmique due à l'électrolyte et aux contacts.

Il apparaît donc deux types de contributions qui conduisent à la diminution des performances de la pile. La première provient des surtensions aux électrodes (η_{anode} et $\eta_{cathode}$). Cet effet est augmenté par une diminution de la température. Ces surtensions sont liées aux cinétiques de réactions qui sont activées thermiquement. La surtension qui contribue le plus aux pertes est la surtension cathodique, à cause de la cinétique des réactions électrochimiques mise en jeu. Pour limiter ces surtensions, il est nécessaire d'améliorer les interfaces électrodes / électrolytes et/ou par l'élaboration d'électrodes possédant une plus grande surface active pour les réactions électrochimiques.

La seconde contribution est attribuée à la résistance au déplacement des ions au sein de l'électrolyte, appelée chute ohmique de l'électrolyte. Cet effet est également augmenté par une diminution de la température. Son expression est la suivante :

$$R_{\text{électrolyte}} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad (\text{II.6})$$

avec

σ est la conductivité ionique de l'électrolyte ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$),
 l l'épaisseur (cm),
 et S la surface (cm^2).

Les températures typiques de fonctionnement des SOFCs se situent entre 800 et 1000 °C. Ces températures élevées nécessitent l'emploi de matériaux onéreux ainsi que l'utilisation de technologies complexes de mise en forme. De plus, cela induit des contraintes thermomécaniques élevées au sein de la monocellule pouvant entraîner la décohésion des éléments et ainsi une détérioration importante des performances. Une telle température génère également des problèmes de stabilité chimique entre les composants du système. Par exemple, des phases isolantes de type pyrochlore (SrZrO_3 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) peuvent se former au niveau de l'interface cathode ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ LSM) / électrolyte (YSZ). Cette température élevée de fonctionnement peut conduire aussi à l'apparition de dégradations induites par une modification de la microstructure des éléments (électrolyte : agglomération de précipités, électrodes : diminution de la porosité).

La solution privilégiée est la diminution de la température de fonctionnement aux alentours de 700 °C. Ces piles à combustible fonctionnant à une température abaissée sont appelées Intermédiaire Température - Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC). Cette température permet :

- ✓ l'utilisation d'un choix plus large de matériaux, comme des interconnecteurs tels que les aciers inoxydables ;
- ✓ de diminuer les contraintes thermomécaniques, suite à une réduction de la différence de coefficient d'expansion thermique ;
- ✓ d'augmenter la durée de vie de la monocellule par une plus faible réactivité entre les composants.

En revanche, cet abaissement de température de fonctionnement conduit à une augmentation des surtensions aux électrodes ainsi que de la chute ohmique au sein de l'électrolyte. Pour limiter ces surtensions, il est nécessaire d'améliorer les interfaces électrodes / électrolytes ou d'élaborer des électrodes possédant une plus grande surface active vis-à-vis des réactions électrochimiques. Des solutions sont envisagées pour diminuer cette chute ohmique soit par la réduction de l'épaisseur de la couche électrolytique (dépôt de couche mince) [Huijsmans 1998] [Singhal 2002] [Ivers-Tiffée 2001] [Steele 2000] [Minh 1993] et/ou par la synthèse de nouveaux matériaux stables sous atmosphère oxydante et réductrice et possédant une conductivité ionique supérieure à celle des matériaux actuels à 700 °C [Huijsmans 1998] [Singhal 2002] [Ivers-Tiffée 2001] [Cassir 2001] [Steele 2000].

II.2. Les différentes configurations

Il existe plusieurs types de configurations pour les SOFC qui peuvent être classées principalement en quatre catégories : la configuration tubulaire, planaire, monolithique et monochambre.

II.2.1. Configuration tubulaire

La configuration tubulaire présente la technologie la plus avancée de nos jours. Les cellules, développées par Siemens-Westinghouse, sont des tubes de l'ordre de 22 mm de diamètre et de 150 cm de long. La monocellule est composée d'un substrat cylindrique poreux sur lequel la cathode est déposée. L'électrolyte est ensuite déposé sur l'ensemble de la cathode à l'exception d'une bande présente sur la totalité de la longueur du tube. L'électrolyte est recouvert par le matériau d'anode. Le matériau d'interconnexion est déposé sur la bande restante puis il est recouvert de nickel. Le flux d'oxygène est injecté à l'intérieur du tube et le combustible circule à l'extérieur de celui-ci. Les tubes sont ensuite reliés en série à l'aide d'un feutre de nickel (figure II.2).

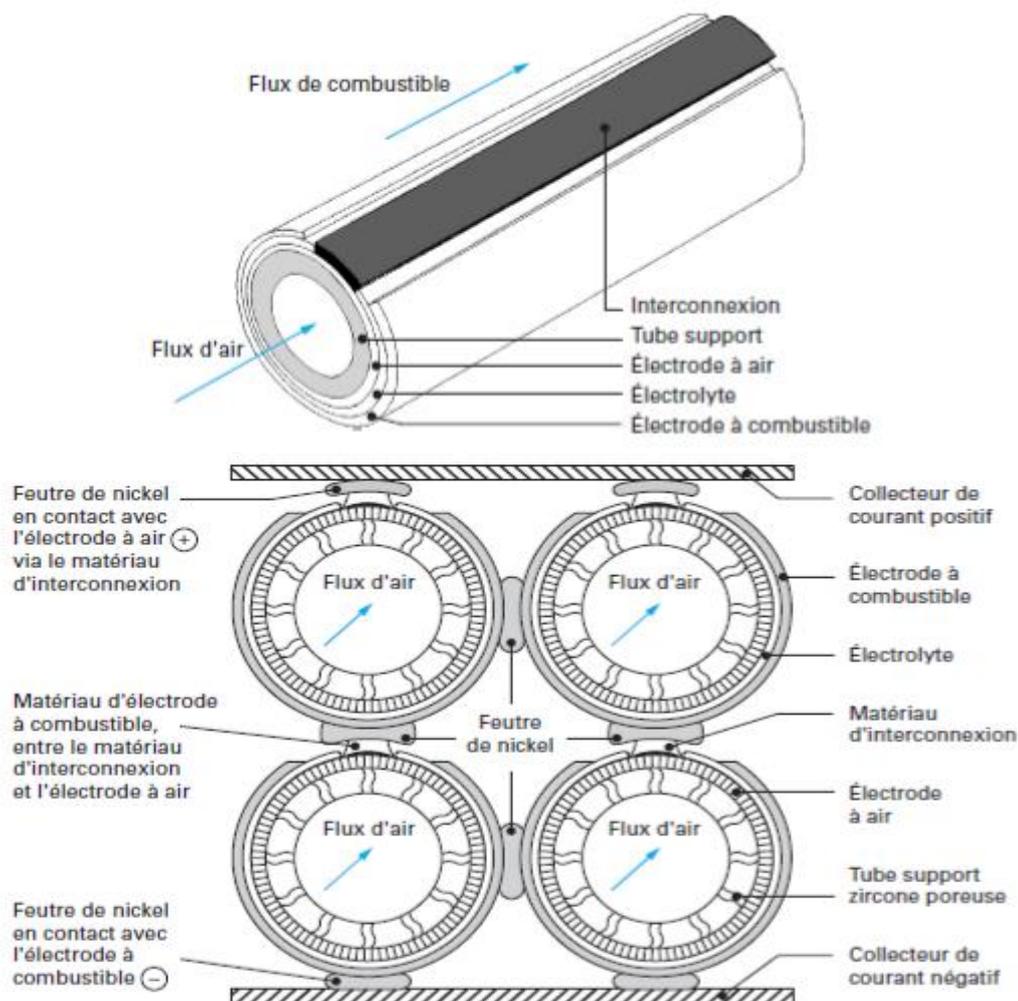


Figure II.2 : Assemblage et cellule élémentaire tubulaire avec tube support en zircone stabilisée (Siemens-Westinghouse)

L'intérêt de cette configuration réside dans la facilité d'assurer une bonne étanchéité entre les différents compartiments d'électrodes. Cette configuration permet également d'assurer une bonne tenue mécanique du système et elle ne nécessite pas de scellement. Pour limiter l'apparition d'un gradient thermique le long du tube et assurer une densité de courant uniforme (pression partielle de gaz uniforme), l'introduction d'un fort débit de gaz est nécessaire. L'utilisation de cette suralimentation en gaz conduit à la diminution du rendement due à une faible consommation de gaz et nécessite donc le recyclage des gaz en sortie. Dans la configuration tubulaire, le faible rapport surface active / volume ($\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) entraîne une faible densité de puissance, d'environ $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ [Singhal 2002] qui est nettement inférieure à celle obtenue dans les configurations planaires, d'environ $2 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ [Singhal 2002]. De plus, cette géométrie nécessite l'utilisation de techniques de dépôt relativement onéreuses.

III.2.2. Configuration planaire

La configuration planaire est une configuration plus récente, qui a été développée pour remédier aux défauts évoqués précédemment. Chaque élément composant une monocellule est de forme plate et de faible épaisseur. La différenciation des différents types de géométrie se fait par l'élément assurant le support mécanique (figure II.3). Ces évolutions de géométrie sont associées à la diminution de la température de fonctionnement. Cette température pour les systèmes à électrolyte support est de l'ordre de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La configuration à électrode support (anode ou cathode) permettrait l'utilisation de température de fonctionnement vers $600 \text{ }^\circ\text{C}$, ceci est engendré par l'utilisation d'un électrolyte mince. La configuration à interconnecteur support permet une meilleure résistance au cycle thermique, aux contraintes mécaniques, liée à la ductibilité du substrat métallique et permet également une diminution des coûts du système.

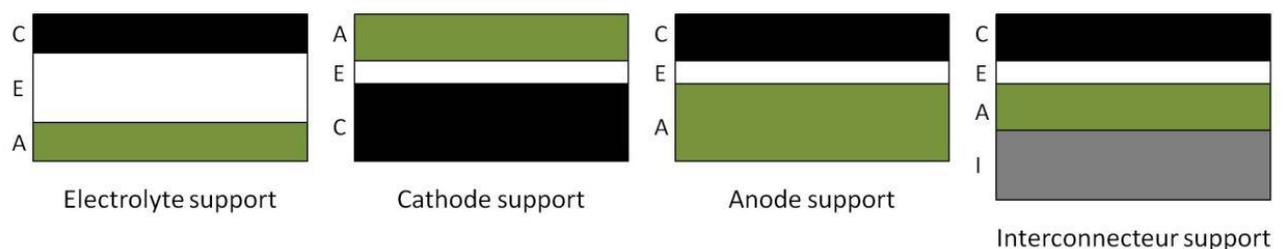
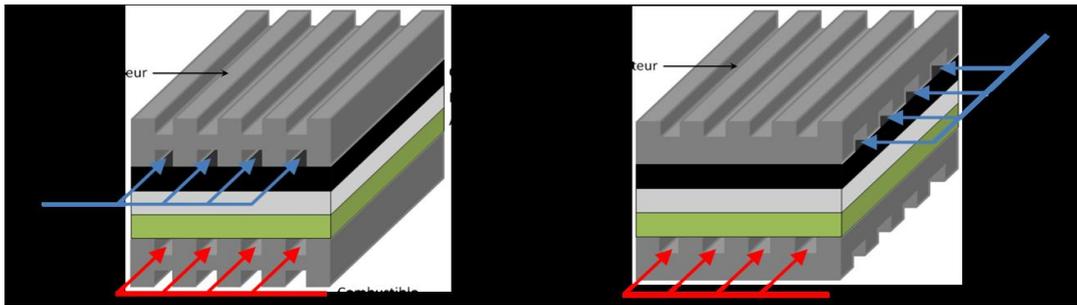


Figure II.3 : Différents agencement de cellules planaires.

Il existe également deux types de configurations liées au sens de circulation des gaz. Dans la configuration crossflow, les flux gazeux des deux compartiments anodique et cathodique, forment un angle droit. Dans la configuration coflow, les flux sont parallèles (figure II.4).



II.4 : Cellule élémentaire planaire en configuration coflow (a) et crossflow (b).

La configuration planaire permet, contrairement à la configuration tubulaire, l'obtention de fortes densités de puissance due à la limitation des pertes résistives. Cette configuration permet l'utilisation de techniques d'élaborations moins onéreuses. Les limitations liées à l'utilisation de la configuration planaire résident dans les contraintes thermiques engendrées par la différence des coefficients de dilatation des éléments. Ces contraintes entraînent la limitation de la hauteur des stacks (empilement de monocellules). De plus, il est complexe d'assurer une bonne étanchéité aux gaz. Il est nécessaire d'utiliser des produits de scellement pour réaliser l'assemblage des cellules élémentaires. Le groupe Hexis Ltd [Hexis 2012] a trouvé une solution intéressante, en se servant des plaques d'interconnexion comme joint d'étanchéité. Il s'agit d'une configuration planaire avec une mise en forme circulaire des éléments (figure II.5). Le combustible arrive par le centre de la monocellule et l'air provient de l'extérieur.

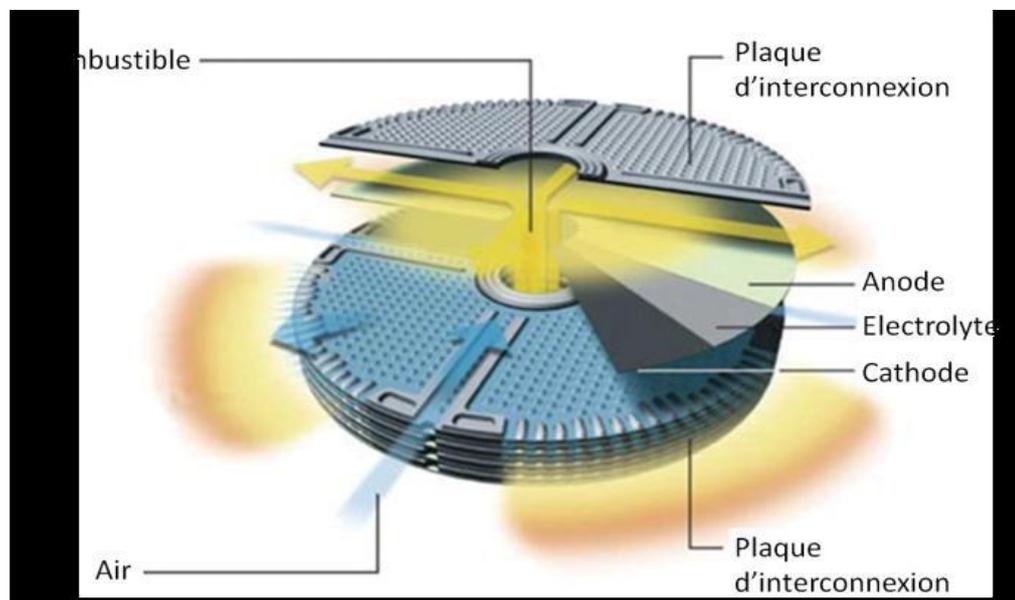


Figure II.5 : Assemblage de cellules dans la configuration planaire Hexis [Hexis 2012].

III.2.3. Configuration monolithique

La configuration monolithique est formée d'une partie plane et d'une partie ondulée. Dans le cas crossflow (figure II.8), la partie ondulée forme les canaux de gaz oxydant et combustible composée de matériaux de cathode et d'anode respectivement. La partie plane permet la séparation des canaux, elle est composée alternativement d'un empilement de séquence cathode / électrolyte / anode puis la séquence anode / interconnecteur / cathode. Dans le cas coflow, la partie ondulée est composée d'un empilement anode / électrolyte / cathode et la partie plane d'un empilement anode / interconnecteur / cathode. Les cellules ont une épaisseur d'environ 100 μm et la distance entre les cellules est de 1 à 2 mm.

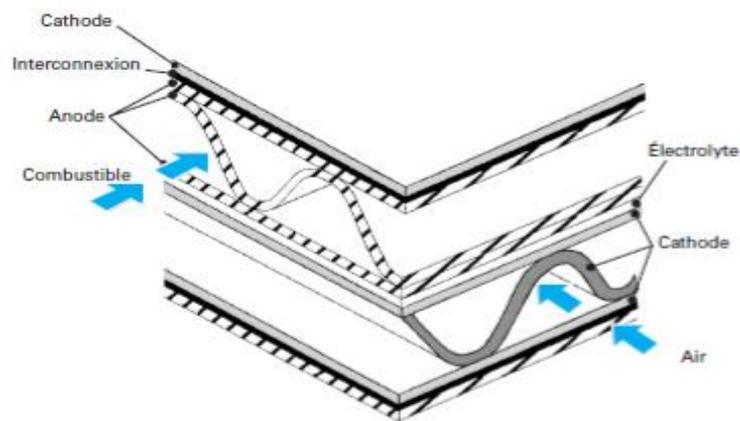


Figure II.6 : Assemblage de cellules dans la configuration monolithique avec flux croisé.

La géométrie monolithique présente de faibles dimensions, une grande surface active ainsi qu'une forte densité de courant conduisant à l'obtention de fortes densités de puissance (rapport surface active / volume $\sim 10 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$). La mise en forme ondulée permet également de s'affranchir des éléments porteurs inactifs, conduisant à la diminution importante de la masse du système et de son encombrement. La configuration monolithique peut être envisagée dans le domaine spatial ou celui des énergies mobiles. Elle nécessite néanmoins l'utilisation de techniques onéreuses et complexes de mise en forme.

III.2.4. Configuration monochambre

La configuration monochambre (ou chambre unique) (figure II.7), SCFC (Single Chamber Fuel Cell), comme son nom le laisse deviner, est une configuration fonctionnant directement sous mélange combustible / air. Cela permet, contrairement aux autres configurations, de s'affranchir de la séparation entre le compartiment anodique et cathodique, donc des problèmes de scellement. L'hydrogène ne pourra pas être utilisé comme combustible dans cette configuration, son domaine d'explosivité étant particulièrement large de 4,0 à 75 % dans l'air [INRS 2012] [Air liquide 2012]. Les combustibles utilisables sont donc les hydrocarbures ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, ...) et les alcools ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, ...).

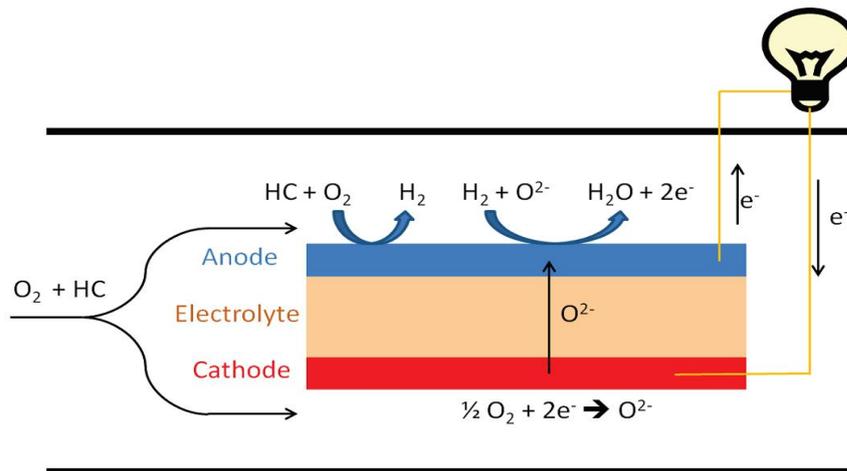


Figure III-7 : Schéma de fonctionnement d'une pile monocambre

Il existe deux géométries possibles pour les piles monocambres, la géométrie planaire et coplanaire (figure II.8). Dans la géométrie planaire, il existe deux variantes dues à l'acheminement du mélange gazeux. La première consiste à envoyer le mélange gazeux tout d'abord à la cathode où a lieu la réduction de l'oxygène puis le mélange passe à l'anode, pour l'oxydation du combustible. La seconde variante, consiste à envoyer le mélange gazeux simultanément aux différentes électrodes. Enfin, dans la géométrie coplanaire, les électrodes sont déposées du même côté de l'électrolyte. La migration des ions oxygène au sein de l'électrolyte est dans ce cas une migration de surface.

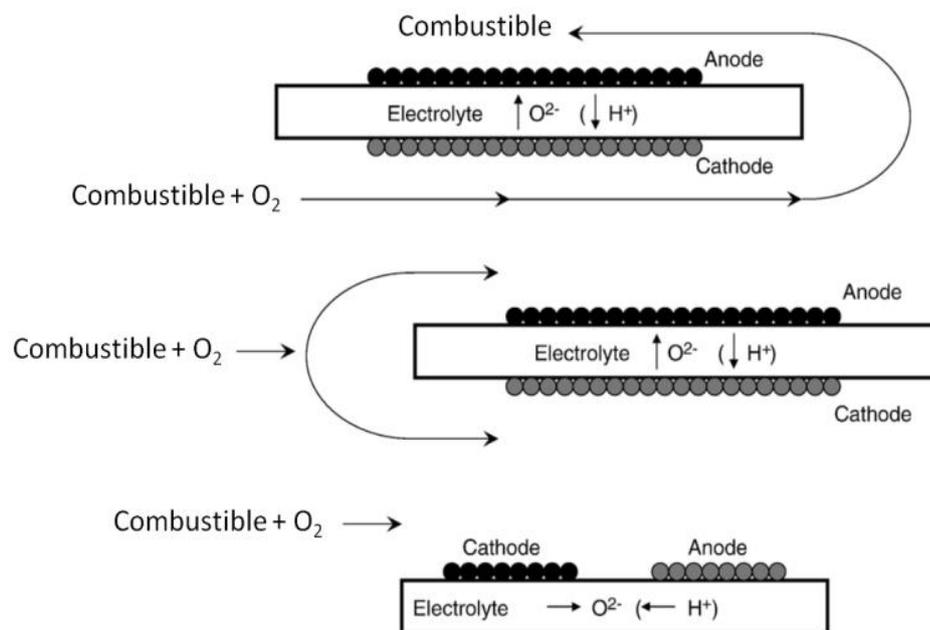


Figure II.8 : Différentes géométries de cellules SOFC monocambres.

L'absence de séparation entre le compartiment anodique et cathodique permet de simplifier les systèmes et ainsi le coût de fabrication. En configuration « double

chambre », l'électrolyte doit être dense et présenter une bonne tenue mécanique, pour assurer une bonne étanchéité et faire face aux gradients de température et de pression qui peuvent apparaître entre les chambres. Ces limitations ne sont plus impératives dans la configuration monochambre. L'électrolyte pourra donc être poreux rendant possible l'utilisation de techniques plus simples et donc de diminuer les coûts.

Les piles monochambres offrent des perspectives de miniaturisation plus larges que les piles double chambres. Cependant, les électrodes doivent présenter en plus d'une activité importante pour leur réaction respective, une différence de sélectivité élevée pour l'oxygène et le combustible. Un manque de sélectivité de l'une des électrodes (par exemple oxydation du combustible sur le matériau de cathode) entraînera une diminution du potentiel mixte pour la réaction d'électrode et donc une diminution de la force électromotrice du système. Il faudra également éviter la réaction chimique directe du combustible avec l'oxydant en phase gazeuse ou sur la surface des électrodes, qui conduit à une perte de rendement. Les matériaux d'électrodes doivent être stables dans cette atmosphère à la fois réductrice et oxydante, le matériau de cathode devant être également stable en milieu réducteur et le matériau d'anode en milieu oxydant.

III.3. Les différents composants

III.3.1. L'interconnecteur

Le rôle de l'interconnecteur est multiple. Il doit réaliser la connexion électrique entre l'anode et la cathode des différentes cellules empilées. Il permet également la séparation des différents gaz au sein de l'empilement, mais aussi d'assurer une distribution homogène des gaz et de la température. Deux différentes classes de matériaux sont envisageables, les céramiques et les métaux, qui présentent une conductivité électrique élevée à haute température. Aujourd'hui, c'est l'interconnecteur de type métallique (acier à base de chrome) qui est le plus utilisé. En effet, ce type de matériau présente de nombreux avantages par rapport aux céramiques. Il possède un coût réduit, une mise en œuvre plus simple (facilement usinable) et possède surtout une meilleure conductivité thermique et électrique qu'une céramique [Yang 2003] [Fergus 2005]. Cependant, l'utilisation de chrome entraîne un empoisonnement des électrodes (vaporisation des oxydes de chrome Cr_2O_3) [Hilpert 1996] [Gindorf 2005], conduisant à une diminution importante des performances. Pour éviter cela, la solution envisagée est le dépôt d'une couche barrière de diffusion sur l'interconnecteur [Stanislawski 2007] [Yang 2006].

III.3.2. Les électrodes

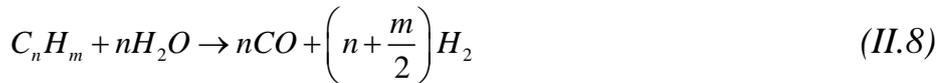
Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques que sont la réduction de l'oxygène (équation II.2) à la cathode et l'oxydation du combustible (équation II.3) à l'anode. Les électrodes doivent présenter une conductivité

électronique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$), une bonne stabilité chimique sous atmosphère réductrice (anode) ou oxydante (cathode). Elles doivent présenter une forte activité catalytique vis-à-vis de la réaction mise en jeu, ainsi qu'un coefficient d'expansion thermique (CET) compatible avec les autres éléments de la pile. En effet, les réactions électrochimiques ont lieu où le gaz (le combustible ou l'oxygène), l'électrolyte et les électrons se rencontrent, appelé point triple (TPB pour Triple Phase Boundary). Pour augmenter cette densité de TPB, les matériaux d'électrodes doivent présenter une microstructure poreuse, afin de permettre une bonne diffusion des gaz.

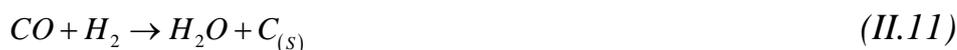
III.3.2.1. L'anode

Le composite céramique – métal (CERMET) de nickel et de zirconie yttrée (Ni-YSZ avec YSZ = $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$) est le matériau anodique, introduit depuis 1960 [Spacil 1970], qui est encore le plus utilisé actuellement dans les SOFCs. En effet, le nickel est l'un des matériaux non nobles qui présente la meilleure activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du combustible (oxydation partielle, équation I.7, et vaporeformage, équation I.8) [Setoguchi 1992].

Il possède également une bonne stabilité en milieu réducteur.



La présence de YSZ permet d'éviter l'agglomération des particules de Ni et apporte une compatibilité chimique et thermomécanique (CET $12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 30 et 1000 °C) [Tietz 1999] avec l'électrolyte YSZ (CET de 10 à $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 30 et 1000 °C) [Tietz 1999]. Elle permet également d'augmenter la densité des TPB par introduction d'une conductivité ionique. Le CERMET doit comporter 40 % en volume de Ni pour assurer une percolation du réseau métallique et une porosité d'environ 30 % en volume permettant une bonne diffusion du combustible (augmentation de la surface active). Cependant, le CERMET Ni-YSZ est un très bon catalyseur vis-à-vis de la formation de carbone à partir d'hydrocarbures :



Ce dépôt de carbone recouvre les sites réactionnels du matériau d'anode qui deviennent inactifs. Ceci entraîne une chute importante des performances et la durée de vie de la pile est limitée à quelques heures. J.-M. Klein et al. ont développé une architecture de cellules originales et innovantes. En effet, ils ont montré que l'ajout

d'une couche de catalyseur (Ir-CGO) sur le CERMET permet d'éviter ce dépôt de carbone. L'ajout de cette couche conduit au découplage des réactions électrocatalytiques, la formation de H₂ au niveau de la couche catalytique, et électrochimique, la formation de H₂O au niveau de la couche anodique. Ils utilisent également le système de reformage interne progressif (RIP). Ce système permet la délocalisation de la réaction de vaporeformage sur toute la surface de la monocellule, ce qui permet d'atténuer les contraintes thermomécaniques.

III.3.2.2. La cathode

Pour une température de fonctionnement de l'ordre de 1000 °C, les oxydes métalliques de type LaMnO₃ de structure pérovskite ABO₃ (figure II.9), présentent les meilleures caractéristiques. La structure pérovskite est représentée par un empilement d'octaèdres réguliers d'ions oxygène aux centres desquels se trouvent les cations B, les cations A occupant les centres des cavités situées entre les octaèdres. Un dopage au strontium sur les sites du lanthane, La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM généralement 0,2 ≤ x ≤ 0,3), permet d'améliorer les propriétés de conduction, [Hammouche 1989] [Singhal 2000]. Le dopage des sites A de LSM par Sr²⁺ entraîne une augmentation du taux de Mn⁴⁺, donc de la conductivité électronique [Ishihara1995]. La stabilité chimique, la compatibilité thermomécanique avec les autres constituants (CET 10-12 x 10⁻⁶ K⁻¹ entre 30 et 1000 °C) [Minh 1995], et la bonne conduction électronique ont permis de faire de LSM le choix optimum.

La surtension cathodique due à la diminution de la température de fonctionnement (IT-SOFC) peut être réduite par l'utilisation d'un conducteur mixte, ionique et électronique (MIEC) ou d'une composite cathode / électrolyte, sous air, comme matériau de cathode. L'utilisation d'un MIEC par rapport à un conducteur majoritairement électronique, comme LSM, permet à la réaction d'avoir lieu sur toute la surface en contact avec la phase gaz (figure II.10). L'ajout d'une conductivité ionique au matériau de cathode permet de délocaliser la surface active de la réaction d'électrode sur toute la surface de la cathode en contact avec la phase gazeuse.

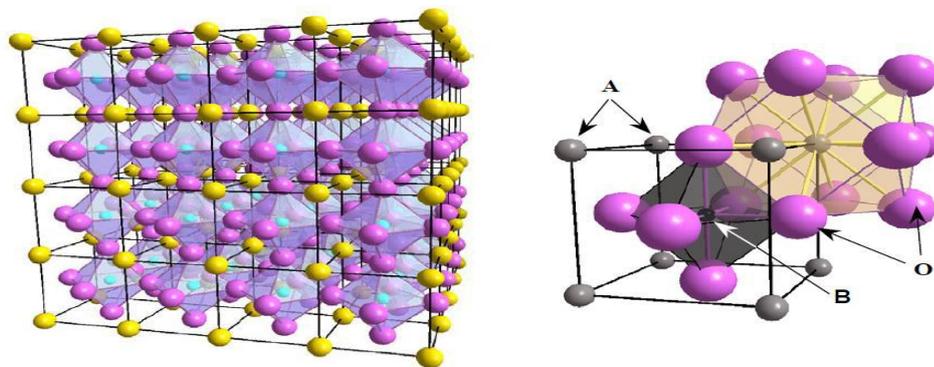


Figure II.9 : Représentation de la structure pérovskite idéale ABO₃.

Les matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) ont montré de meilleures conductivités électronique et ionique à faible température ($T = 550\text{ }^\circ\text{C}$) [Adler 1997] ainsi qu'une meilleure activité catalytique due aux lacunes d'oxygène introduites par le dopage des sites A par Sr^{2+} (SrO) [Tai 1995] [Tai 1995-2]. La différence des coefficients d'expansion thermique (CET $20\text{-}26 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ entre 30 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$) [Petric 2000] [Ullmann 2000] reste cependant trop importante et entraîne de fortes contraintes mécaniques à l'interface avec l'électrolyte. Le dopage du site B par du fer permet une diminution du CET [Tai 1995], donnant lieu à des matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Cependant, ce dopage conduit à une diminution de la conduction électronique. La quantité du dopant introduit est donc un compromis entre la compatibilité thermique et la conductivité de la cathode. Une conductivité totale à $600\text{ }^\circ\text{C}$ de 300 à 450 S.cm^{-1} [Tai 1995-2] [Kostogloudis 1999], une conductivité ionique de $10\text{-}2\text{ S.cm}^{-1}$ à $800\text{ }^\circ\text{C}$ ainsi qu'un CET de $17\text{-}18 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ entre 30 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [Tai 1995-2] [Ullmann 2000] ont été obtenus pour un dopage de Sr de 40% mol. en site A et de 80% mol. de Fe en site B, soit la composition suivante $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

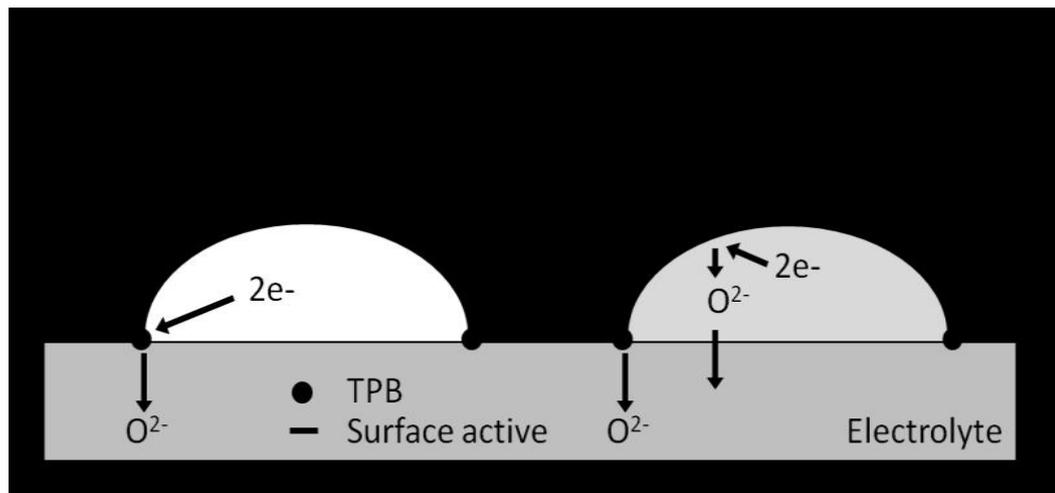


Figure II.10 : Zone de réaction cathodique pour un conducteur majoritairement électronique (a) et un MIEC (b).

D'autres matériaux de cathode de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, possédant une surstoéchiométrie en oxygène, suscitent actuellement un engouement grandissant tel que $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [Kharton 2001] [Kilner 2002], pour leurs propriétés remarquables de transport et de mobilité de l'oxygène. Par exemple, le coefficient de diffusion de l'oxygène, D^* , de $6,5 \times 10^{-8}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, pour $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ est plus important que celui de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, de $0,2 \times 10^{-8}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, à $700\text{ }^\circ\text{C}$ [Brisse 2006]. En effet, le réseau d'ions oxygène dans la structure $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ est un réseau interstitiel, facilitant l'intercalation et la désintercalation de l'ion oxygène, contrairement à la structure pérovskite dans laquelle la mobilité des ions oxygène est assurée par un mécanisme lacunaire. Le coefficient d'expansion thermique de cette famille de matériau (CET $10\text{-}15 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ entre 30 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$) [Daroukh 2003] [Boehm 2005] est plus faible que celui de la famille des pérovskites. Néanmoins, ces matériaux possèdent une conductivité

majoritairement électronique et inférieure à celle des pérovskites, de 100-150 S.cm⁻¹ et 1000 S.cm⁻¹ à 700 °C, respectivement.

III.3.3. L'électrolyte

L'électrolyte d'une SOFC est une membrane étanche au gaz, où le transport est assuré par les ions oxyde de la cathode vers l'anode. L'électrolyte doit être donc le plus dense possible pour assurer cette étanchéité. Il doit également permettre la migration des ions oxydes nécessaires aux réactions chimiques dans un domaine vaste de température et de pression partielle d'oxygène, entre 1 et 10⁻¹⁸ atm à la cathode et à l'anode respectivement. Sa conductivité électronique doit être négligeable dans ce domaine de pression partielle. L'électrolyte doit conserver ses propriétés de stabilité chimique vis-à-vis des deux atmosphères et des matériaux d'électrode. Enfin, il doit posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques pour résister aux chocs, aux cycles de température et au fluage.

Références

- [Adler 1997] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997), 1884-1890.
- [Brisse 2006] A. Brisse, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2006).
- [Cassir 2001] M. Cassir, E. Gourba, *Annale de Chimie Science des Matériaux*, **26** (2001), 49-58.
- [Daroukh 2003] M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, *Solid State Ionics*, **158** (2003), 141-150.
- [Fergus 2005] J.W. Fergus, *Materials Science and Engineering*, **A 397** (2005), 271-283.
- [Gindorf 2005] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005), 384-387.
- [Hexis 2012] Hexis Ltd, <http://www.hexis.com>
Dernière consultation le 24/07/2012
- [Hilpert 1996] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, R. Weiss, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996), 3642-3647.
- [Huijsmans 1998] J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, G.M. Christie, *Journal of Power Sources*, **71** (1998), 107-110.
- [Ivers-Tiffée 2001] E. Ivers-Tiffée, A. Wéber, D. Herbristrit, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2001), 1805-1811.
- [Kharton 2001] V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, *Solid State Ionics*, **143** (2001), 337-353.
- [Kilner 2002] J.A. Kilner, C.K.M. Shaw, *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 523-527.
- [Kostogloudis 1999] G.C. Kostogloudis, C. Ftikos, *Solid State Ionics*, **126** (1999), 143-151.
- [Minh 1993] N.Q. Minh, *Journal of American Ceramic Society*, **76** (1993), 563-588.
- [Minh 1995] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, (1995), 117-146.
- [Petric 2000] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 719-725.
- [Setoguchi 1992] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Electrochemical Society*, **139** (1992), 2875-2880.
- [Singhal 2002] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, **152-153** (2002), 405-410.
- [Spacil 1970] H.S. Spacil, US Patent 3 558 (1970) 360.
- [Stanislawski 2007] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (2007), A295-A306.
- [Steele 2000] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **134** (2000), 3-20.
- [Steele 2000-2] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **129** (2000), 95-110.
- [Tai 1995] L.W. Tai, M.N. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics*, **76** (1995), 259-271.

[Tai 1995-2] L.W. Tai, M.N. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics*, **76** (1995), 273-283.

[Tietz 1999] F. Tietz, *Ionics*, **5** (1999), 129-139.

[Tsoga 2000] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Materialia*, **48** (2000), 4709-4714.

[Ullmann 2000] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138** (2000), 79-90.

[Yang 2003] Z. Yang, K.S. Weil, D.M. Paxton, J.W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003), A1188-A1201.

[Yang 2006] Z. Yang, G.-G. Xia, G.D. Maupin, J.W. Stevenson, *Surface & Coatings Technology*, **201** (2006), 4476-4483.

Chapitre III

Modélisation du transfert thermique dans les piles SOFC

III.1. Introduction

Un certain nombre d'études concernant la modélisation mathématique ont été réalisés par plusieurs auteurs afin de simuler correctement le transfert de chaleur dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). La majorité des modèles thermiques se rapportent à la conception plane et monolithique [Minh et Takahashi, 1995 et Ahmed, S et al., 1991] et suppose un écoulement laminaire complètement développé avec un Nusselt de valeur 3 pour le transfert de chaleur convectif. [Bassette et al., 1995] ont également présenté un modèle thermique d'une conception de SOFC tubulaire ayant une validation limitée à une donnée expérimentale et [Kanamura et al., 1989 et Hirano et al., 1992] ont présenté également des modèles thermiques et des simulations, mais de validation électrochimique limitée.

Parmi les différentes configurations des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) on trouve des cellules à électrolyte céramique actuellement en exploitation qui peuvent résister à des températures élevées et ont un intérêt particulier en raison de la flexibilité dans le choix de carburant due à la température de fonctionnement élevée [Virkar et al., 1997]. Une pile SOFC se compose de plusieurs cellules connectées, la modélisation d'une pile peut être faite sur une cellule afin d'obtenir les équations de bilan de chaleur classiques, et un examen plus approfondi de la réaction électrochimique et ses conséquences devraient être également pris en compte. Les modèles de la pile nécessitent un examen de l'écoulement de gaz, le transfert de chaleur, le transfert de masse, et la relation tension-courant. Certains modèles mathématiques (approche de la dynamique moléculaire, par exemple, des modèles stochastiques, etc.) ont besoin de plusieurs paramètres géométriques et électrochimiques, qui sont fonction de la température et de la composition du gaz [Dutta et al., 2001; Koh et al., 2001]. La prédiction théorique de la répartition de la température est importante pour la conception de la pile SOFC et son fonctionnement stable, et elle doit être réalisée par la résolution d'un modèle mathématique rigoureux.

Dans la littérature on a trouvé un modèle analytique intéressant établi par [F.A.Coutelieris et al., 2005] relatif aux phénomènes de transfert de chaleur qui peuvent se produire dans une pile SOFC tout en prenant en compte la conduction – convection. L'équation complète de transfert de chaleur le long de la cellule, les expressions analytiques pour la répartition spatiale à la fois du gaz et les températures de la chambre, ainsi que pour le coefficient de transfert de chaleur local et global sont obtenues en utilisant une technique de moyenne. Comme la pile à combustible modélisée est une conception cylindrique réelle et l'électrochimie considérée est tout à fait complète, les barrières de bases mentionnées ci-dessus sont surmontées et l'utilisation de ces formules analytiques peut être très utile dans la conception.

A cet effet sa présentation et d'une grande utilité dans la perspective de la continuité de ce travail où on va s'intéresser au transfert de masse et aux écoulements.

III.2. Présentation du modèle

Une pile typique de pile à combustible est constituée de l'anode et de la cathode entre les deux existe une couche qui est un catalyseur (électrolyte). Le flux d'air atmosphérique circule dans la «zone» de cathode (canal de gaz), tandis que l'anode est exposée à l'hydrogène. Les auteurs de ce présent travail examinent la conception de piles à combustible cylindrique Siemens -Westinghouse [George et Bassette, 1998; Hirschen Hofer et al., 1998] comme il est illustré dans la figure III. En considérant la réaction la plus simple et la plus étudiée de l'oxydation de l'hydrogène en présence d'oxygène (air), on peut avoir la formation de l'eau avec production de chaleur et d'électricité, comme suit [Koh et al. 2001] :



La zone d'intérêt est le cylindre ABCD de la **Fig.III.1.a**, qui est présenté en détail à la **Fig.III.1.b**.

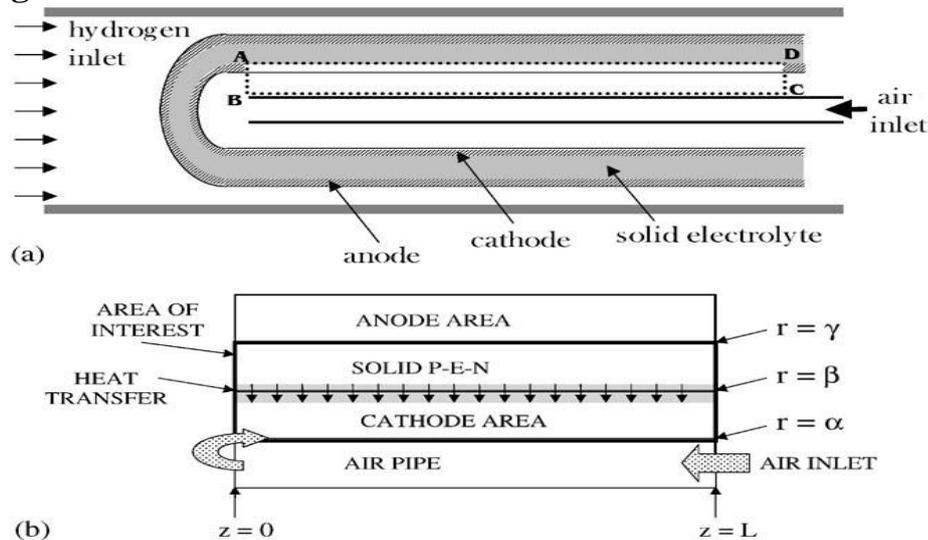


Figure III.1 : Conception d'une Cellule à combustible tubulaire (a) et visualisation de la zone d'intérêt (b)

En supposant une symétrie axiale et un écoulement laminaire entièrement développé incompressible et en ignorant le transfert de chaleur par rayonnement, les équations de transfert de chaleur par conduction-convection peuvent être écrites comme suit:

$$u_z(r) \frac{\partial T_g(r, z)}{\partial z} = \alpha_f \left(\frac{\partial^2 T_g(r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_g(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_g(r, z)}{\partial z^2} \right) \quad (III.2a)$$

$$s(z) = \alpha_s \left(\frac{\partial^2 T_c(r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_c(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_c(r, z)}{\partial z^2} \right) \quad (III.2b)$$

Où $T_g(r, z)$ et $T_c(r, z)$ sont les températures de gaz et de solide, respectivement, $u_z(r)$ est la composante de la vitesse du fluide suivant z et α_f et α_s sont les diffusivités thermiques du fluide et la phase solide, respectivement.

L'équation ci-dessus peut être intégrée avec les conditions limites suivantes :

$$T_g(r, 0) = \text{const.}, \quad \alpha \leq r \leq \beta \quad (III.3.a)$$

$$\left[\frac{\partial T_g(r, z)}{\partial z} \right]_{z=L} = 0, \quad \alpha \leq r \leq \beta \quad (III.3.b)$$

$$\left[\frac{\partial T_g(r, z)}{\partial r} \right]_{r=\alpha} = 0, \quad 0 \leq z \leq L \quad (III.3.c)$$

$$\left[\frac{k(z)}{\rho c_p} \frac{\partial T_g(r, z)}{\partial r} \right]_{r=\beta} = s(z), \quad 0 \leq z \leq L \quad (III.3.d)$$

$$T_g(r, 0) = \text{const.}, \quad \beta \leq r \leq \gamma \quad (III.3.e)$$

$$\left[\frac{\partial T_c(r, z)}{\partial z} \right]_{z=L} = 0, \quad \beta \leq r \leq \gamma \quad (III.3.f)$$

$$\left[\frac{\partial T_c(r, z)}{\partial r} \right]_{r=\gamma} = 0, \quad 0 \leq z \leq L \quad (III.3.g)$$

et

$$T_g(\beta, z) = T_c(\beta, z) \quad 0 \leq z \leq L \quad (III.3.h)$$

Les conditions aux limites (III.3.a) et (III.3.e) assurent un profil constant pour les températures de gaz et de solide à l'entrée tandis que les équations (III.3.b) et (III.3.f) imposent des conditions de types Von Newman pour la température de sortie. Les Équations (III.3.c) et (III.3.g) sont proposées afin d'assurer la continuité de la température sur les limites extérieures de la zone d'intérêt et l'équation (III.3.h) impose la continuité de la température de l'interface solide-gaz. Enfin, l'équation (III.3.d) exprime le transfert de la chaleur produite de gaz de la cathode sur la surface du matériau d'électrolyte due à une réaction électrochimique [1].

$s(z)$ dans l'équation (III.2.b) désigne la distribution spatiale des sources de chaleur le long de la cellule de la section transversale z , définie comme

$$s(z) = j(U_t + jr_{eff} - E(z)) \quad (III.4)$$

Où j est la densité de courant, qui est supposée être constante, comme les études antérieures ont montré qu'elle présente une faible variabilité des conditions considérées ici [Koh et al., 2001, Djilali et Lu , 2002] . Et U_t désigne la tension :

$$U_t = \frac{-\Delta H_{H_2}}{2F} \approx 1.29V \quad (III.5)$$

Enfin, la résistance spécifique effective de la cellule, r_{eff} , comprend la résistance ohmique, la polarisation anodique et les résistances de polarisation cathodique, selon la relation [Haynes et Wepfer, 2000] :

$$r_{eff} = r_{ohm}L + r_{\eta a} + r_{\eta c} \quad (III.6)$$

Bien que la formulation ci-dessus soit assez évidente pour le transfert de chaleur, la solution du problème par conséquent est difficile. Cette difficulté est la principale raison de l'absence de solutions analytiques et / ou numériques de ce type de formulations. Des manœuvres mathématiques sont utilisés dans la littérature [Dutta et al., 1997; Yuan et al., 2001; Haynes et Wepfer, 2001; Yuan et Sunden, 2004].

III.3. Simplification et solution

En considérant un anneau circulaire du domaine d'étude, il est facile de définir une procédure de calcul de moyenne dans une section transversale z , tel qu'il est présenté dans la Fig. III.2. Dans ce cas, les températures du gaz à deux dimensions d'origine, $T_g(r,z)$ et $T_c(r,z)$, deviennent

$$T_g(z) = \frac{1}{\beta - \alpha} \int_{\alpha}^{\beta} T_g(r,z) 2\pi r dr \quad (III.7.a)$$

$$T_c(z) = \frac{1}{\gamma - \beta} \int_{\beta}^{\gamma} T_c(r,z) 2\pi r dr \quad (III.7.b)$$

Cette procédure de calcul de moyenne doit être appliquée séparément à la matière solide et la phase gazeuse, afin d'éviter de manquer d'informations sur les sources de chaleur lors de l'interface solide- gaz. Par conséquent, il est nécessaire que l'équation de transfert de chaleur à prendre en considération est à la fois pour les deux phases de rétraction différentes.

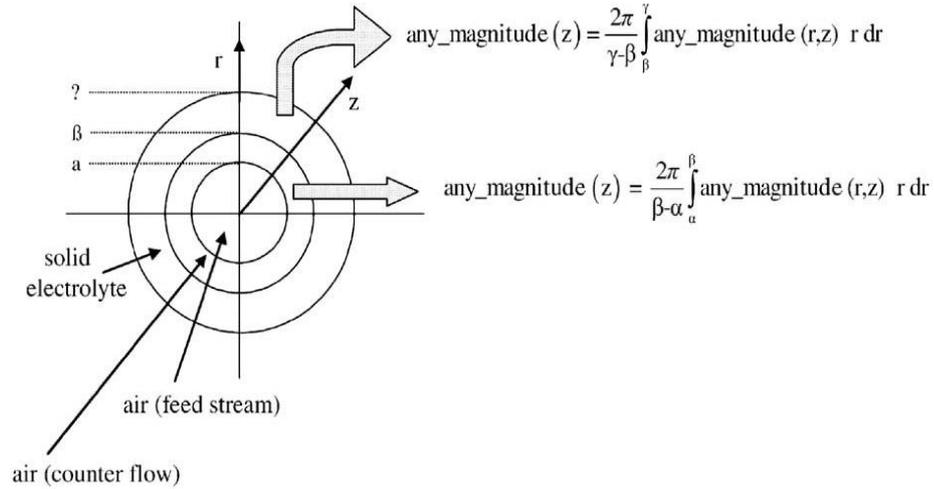


Figure III.2 : Réduction des dimensions du problème.

• **Phase solide**

Comme la conduction est le seul mécanisme disponible pour le transfert de chaleur au sein des solides, le transfert de chaleur dans la phase solide de la cellule est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$-\alpha_s \frac{d^2 T_c(z)}{dz^2} = s(z) \tag{III.8}$$

Où α_s représente la diffusivité thermique dans la phase solide. La force électromotrice à la position z pour une valeur moyenne de la température des cellules $T_c(z)$, en moyenne le long de la longueur de la cellule, est donnée par [Tsiakaras et Demin ,2001]

$$E(z) = \frac{R \langle T_c(z) \rangle}{4F} \ln \frac{0.209}{[\gamma_{H_2O} / \gamma_{H_2} K]^2} \tag{III.9}$$

Où

$$\langle T_c(z) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L T_c(z) dz \tag{III.10}$$

Où, en utilisant des quantités sans dimension,

$$\langle T_c(x) \rangle = \int_0^1 T_c(x) dx \tag{III.11}$$

Où $x = z / L$.

K dans l'équation. (III.9) désigne la constante d'équilibre de la réaction [1].

Le facteur d'utilisation de (l'étendue de la réaction), η_f , est définie comme

$$\eta_f = \frac{p_{H_2}(0) - p_{H_2}(1)}{p_{H_2}(0)} \quad (III.12)$$

Comme le combustible est de l'hydrogène pratiquement pur, il peut être très utilisé et par conséquent, η_f est définie à 0,85 en tant que $p_{H_2}(0) = 0.98$ et $p_{H_2}(1) = 0.15$ [Demin et Tsiakaras , 2001] . Après avoir introduit le facteur d'utilisation, une expression appropriée pour la force électromotrice peut être obtenue :

$$E(x) = \frac{R \langle T_c(x) \rangle}{4F} \left(\ln 0.209 K^2 - 2 \ln \frac{p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)}{1-p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)} \right) \quad (III.13)$$

Après quelques manipulations mathématiques simples, Eq.(III.8) peut être écrite comme

$$\frac{d^2 T_c(x)}{dx^2} = a_0 + a_1 \ln \left(\frac{p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)}{1-p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)} \right) \quad (III.14)$$

où

$$a_0(\langle T_c(x) \rangle) = -\frac{j}{\alpha_s} \left[U_i + jr_{eff} - \frac{R \langle T_c(x) \rangle}{4F} \ln 0.209 K^2 \right] \quad (III.15.a)$$

et

$$a_1(\langle T_c(x) \rangle) = \frac{jR \langle T_c(x) \rangle}{2\alpha_s F} \quad (III.15.b)$$

La solution générale de l'équation.(III.14), qui contient deux constantes réelles arbitraires $C1$ et $C2$, est de la forme :

$$T_c(x) = a_0 x^2 + a_1 \frac{(1-2\eta_f x)}{2\eta_f^2} \ln [p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)] - a_1 \frac{(1-p_{H_2}(0))^2 (1-\eta_f x)}{2[p_{H_2}(0)]^2 \eta_f^2} \ln [1-p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)] \\ + \frac{a_1}{2} x^2 \ln \left[\frac{p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)}{1-p_{H_2}(0)(1-\eta_f x)} \right] + c_1 x + c_2 \quad (III.16)$$

La surface de la cellule est considérée comme quasi-isotherme [Haynes et Wepfer, 2001 ; Yuan et al., 2001]:

$$T_c(1) = T_c(0) \quad (III.17.a)$$

Alors une condition de Dirichlet standard est utilisée pour décrire le profil de température à l'entrée [Murugesamoorti et al., 1993]:

$$T_c(0) = \text{constante.} \quad (III.17.b)$$

En ce qui concerne les conditions aux limites ci-dessus, les constantes arbitraires de Eq.(III.16) sont identifiées comme suit :

$$\begin{aligned} C_1 = & \frac{a_1 \ln[p_{H_2}(0)]}{2\eta_f^2} - \frac{a_1(1-2\eta_f)}{2\eta_f^2} \ln[p_{H_2}(0)(1-\eta_f)] \\ & - a_0 - a_1 \frac{(1-p_{H_2}(0))^2(1-\eta_f)}{2[p_{H_2}(0)]^2 \eta_f^2} \ln[1-p_{H_2}(0)(1-\eta_f)] \\ & - \frac{a_1}{2} \ln \left[\frac{p_{H_2}(0)(1-\eta_f)}{1-p_{H_2}(0)(1-\eta_f)} \right] \end{aligned} \quad (III.18.a)$$

$$C_2 = T_c(0) - \frac{a_1 \ln[p_{H_2}(0)]}{2\eta_f^2} + \frac{a_1(1-p_{H_2}(0))^2}{2[p_{H_2}(0)]^2 \eta_f^2} \ln[1-p_{H_2}(0)] \quad (III.18.b)$$

• Phase gazeuse

Dans la phase gazeuse, l'équation différentielle régissant le transfert de chaleur est

$$u(x) \frac{dT_g(x)}{dx} = \alpha_f \frac{d^2 T_g(x)}{dx^2} \quad (III.19)$$

En faisant intervenir le taux de débit massique constant du gaz, m , par l'intermédiaire d'une surface circulaire de diamètre d , et en supposant que l'air atmosphérique se comporte comme un gaz parfait dans des conditions d'écoulement laminaire incompressible complètement développées, la vitesse $u(x)$ peut être exprimée par l'écoulement de Hagen-Poiseuille bien connu que [Bird et al., 1960]

$$u(x) = \frac{4m}{\pi d^2} \quad (III.20)$$

Il convient de noter que la viscosité de l'air atmosphérique (mélange de gaz) est nécessaire pour être constante afin d'utiliser l'équation. (III.20), mais la viscosité est en général une fonction inconnue de la température du gaz. Cependant, il a été présenté que la variation de la viscosité de l'air est inférieure à 4% par 25K [Perry et Green, 1997] et, par conséquent, il peut être considérée comme constant pendant la variation de la température du gaz jusqu'à 100K. D'autre part, les différences à haute température peuvent détruire le matériau de l'électrolyte solide et c'est une autre raison pour garder les différences de température jusqu'à 100K.

L'équation différentielle décrivant le transfert de chaleur dans la phase gazeuse devient

$$\frac{4m}{\pi d^2} \frac{dT_g(x)}{dx} = \alpha_f \frac{d^2T_g(x)}{dx^2} \quad (III.21)$$

La solution générale de l'équation ci-dessus peut être obtenue facilement et est de la forme :

$$T_g(x) = C_3 \frac{\pi d^2 \alpha_f}{4m} e^{(4m/\pi d^2 \alpha_f)x} + C_4 \quad (III.22)$$

En utilisant les conditions aux limites :

$$T_g(1) - T_g(2) = \Delta T_g \quad (III.23.a)$$

et [Demin et Tsiakaras , 2001]

$$T_g(0) = \text{constante et proche de } T_c(0) \quad (III.23.b)$$

Les constants arbitraires mentionnés ci-dessus sont identifiées comme étant

$$C_3 = \frac{4\Delta T_g m}{\pi d^2 \alpha_f \left(1 - e^{(4m/\pi d^2 \alpha_f)}\right)} \quad (III.24.a)$$

$$C_4 = T_g(0) - \frac{\Delta T_g}{1 - e^{(4m/\pi d^2 \alpha_f)}} \quad (III.24.b)$$

En utilisant le flux spécifique de la chaleur absorbée par le gaz de cathode, la température de la cellule, $T_c(x)$, est liée à la température du gaz de la manière suivante

$$j(U_t + jr_{eff} - E(x)) = h(x)(T_c(x) - T_g(x)) \quad (III.25)$$

et, par conséquent, le coefficient de transfert de chaleur local, $k(x)$, peut être calculée. Le coefficient de transfert thermique k_0 global peut être estimé comme

$$h_0 = \int_0^1 h(x) dx = j \int \frac{U_t + jr_{eff} - E(x)}{T_c(x) - T_g(x)} dx \quad (III.26)$$

Enfin, le débit massique peut être calculé à l'aide du bilan macroscopique de la chaleur absorbée par le gaz :

$$m = \frac{Q}{c_p \Delta T_g} = \frac{\pi d j (U_t + jr_{eff} - \langle E \rangle)}{c_p \Delta T_g} \quad (III.27)$$

Où Q est la chaleur absorbée globale, $\langle E \rangle$ dénote moyenne de $E(x)$ donnée par l'équation. (III.13) le long de x , et C_p est la capacité calorifique de l'air atmosphérique.

En supposant que la composition de l'environnement standard, C_p varie dans une plage d'environ 31 à 34 J / mol de l'air atmosphérique à une plage de température donnée de 800 à 1200 K.

- **Méthode de calcul itératif**

Un schéma itératif généralisé est nécessaire pour la solution du problème, comme suit

- Etape 1 : Deviner une valeur initiale pour $\langle T_c(x) \rangle^{(previous)}$;
- Etape 2 : Calculer a_0 et a_1 des équations. (III.15.a) et (III.15.b) ;
- Etape 3 : Estimation $T_c(x)$ des équations. (III.16), (III.18.a) et (III.18.b) ;
- Etape 4 : Trouver $\langle T_c(x) \rangle^{(next)} = \int_0^1 T_c(x) dx$;
- Etape 5 : Si $\langle T_c(x) \rangle^{(next)} = \langle T_c(x) \rangle^{(previous)}$ arrêter la procédure et la solution est $T_c(x)$ estimé à Etape 3 ; mention contraire $\langle T_c(x) \rangle^{(previous)} = \langle T_c(x) \rangle^{(next)}$ répéter Etape 3 à Etape 5 ;
- calculer $T_g(x)$ des équations. (III.22), (III.24.a) et (III.24.b) ;
- estimation h_0 de l'équation. (III.26).

III.4. L'intérêt de la présentation du travail

L'intérêt de la présentation du travail de [F.A.Coutelieris et al., 2005] et la méthode du calcul employée par ce dernier va nous raster comme référence, car l'outil numérique qu'on va employer sera différente et les résultats obtenus seront comparés aux travaux de ce dernier.

Références

- Ahmed, S., McPheeters, C., Kumar, R., 1991. Modèle thermohydraulique d'une pile à combustible à oxyde solide. *Journal de la Société électrochimique* 138, 2712.
- Appleby, A.J., Foulkes, F.R. 1989. Manuel de piles à combustible. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Bassette, N.F., Wepfer, W.J., Winnick, J., 1995. Un modèle mathématique d'une pile à combustible à oxyde solide. *Journal de la Société électrochimique* 142, 3792-3800.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. 1960. *Transport Phenomena*. Wiley, New York.
- Demin, A., Tsiakaras, P., 2001. Analyse thermodynamique d'un atome d'hydrogène alimenté pile à combustible à oxyde solide à base d'un conducteur de protons. *international Journal de l'énergie d'hydrogène* 26, 1103-1108.
- Djilali, N., Lu, D., 2002. Influence de transfert de chaleur sur le gaz et l'eau de transport dans les piles à combustible. *International Journal of Thermal Science* 41, 29-40.
- Dutta, S., Morehouse, J.H., Khan, J.A. 1997. Analyse numérique de l'écoulement laminaire et le transfert de chaleur dans un électrolyseur à haute température. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 883-895.
- Dutta, S., Shimpalee, S., Van Zee, J.W. 2001. Prévission numérique de masse - échange entre cathode et anode canaux dans un combustible PEM cellule. *Journal International de Chaleur et de transfert de masse* 44, 2029-2042.
- George, R.A., Bassette, N.F. 1998. La réduction du coût de fabrication de la technologie des SOFC tubulaire. *Journal of Power Sources* 71, 131-137.
- Haynes, C.L., Wepfer, W.J. 2000. Conception de puissance d'une pile à combustible à oxyde solide tubulaire de qualité commerciale. *Conversion de l'énergie et de gestion* 41, 1123-1139.
- Haynes, C.L., Wepfer, W.J. 2001. Caractériser le transfert de chaleur dans une pile à combustible à oxyde solide tubulaire de qualité commerciale pour une meilleure thermique gestion. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 369-379.
- Hirano, A., Suzuki, M., Ippommatsu, M., 1992. L'évaluation d'un nouveau système de pile à combustible à oxyde solide par modélisation non isotherme. *Journal de l'Electrochemical Society* 139, 2744-2751.
- Hirschenhofer, JH, Stauffer, DB, Engelman, RR, 1998. Piles à combustible : Manuel (rév. 3). US DOE Bureau de l'énergie fossile, Morgantown.
- Kanamura, K., Shoji, Y., Zen-ichiro, T., 1989. Actes du premier colloque international sur les SOFC. *Electrochemical Society, Pennigton*.
- Koh, J.-H., Seo, H.-K., Yoo, Y.-S., Lim, HC, 2001. Examen des paramètres de simulation numérique et des modèles de transfert de chaleur pour un fondu Empilement de piles à combustible de carbonate. *Génie chimique Journal* 3913, 1-13.
- Kordesh, J.H., Simander, G., 1996. Piles à combustible et leurs éditeurs Applications. VCH, New York.
- Minh, T.Q., Takahashi, T., 1995. La science et de la technologie de piles à combustible en céramique. Elsevier, Amsterdam
- Murugesamoorti, KA, Srinivasan, S., Appleby, AJ, 1993. Développement de la recherche et la démonstration de systèmes SOFC. Dans : Blomen, L.J.M.J., Mugerwa, M.N. (Eds.), systèmes de piles à combustible. Plenum Press, New York.
- Perry, humidité relative, vert, D.W. 1997. Manuel Chemical Engineers. Septième éd. McGraw-Hill, New York

Tsiakaras , P. , Demin , A. , 2001. Analyse thermodynamique d'un système de pile à combustible à oxyde solide alimentée par de l'éthanol. *Journal of Power Sources* 102 ,210-217

Virkar , A.V. , Fung , K. , Singhal , S.C. 1997 . DOE rapport, DOE/GETC/C- 98/7303, Etats-Unis.

Yuan, J., Rokni, M., Sunden , B. , 2001. Simulation du transfert de chaleur et de masse laminaire entièrement développé dans les conduits de piles à combustible avec différentes sections transversales. *Journal International de Chaleur et de transfert de masse* 44, 4047-4058.

Yuan, J., Sunden , B. , 2004. L'analyse de l'écoulement diphasique dans un conduit de cathode de PEFCs. *Electrochimica Acta* 50, 673-679.

Coutelieris, F.A., Douvartzides ,S.L. , Tsiakaras, P.E. , 2005. Heat transfer phenomena in a solid oxide fuel cell : An analytical approach 60, 4423-4430.

Chapitre IV

Simulation du transfert thermique dans une pile (SOFC)

IV.1. Introduction

Ce travail de simulation a été effectué en collaboration entre le Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER, Algérie) et L'université El Hadj Lakhdar (BATNA, Algérie).

IV.2. Equipement et installation de la simulation

Pour avoir une idée sur les travaux expérimentaux effectués dans les labos français (Laboratoire Systèmes et Transports –SET–, France) et (Institut FC.LAB Systèmes Piles à combustible et Automobile, France)[1,2] , une description des équipements, de l'installation et des résultats est nécessaire.

Pour l'exécution des essais de simulation de la caractérisation d'une cellule de piles à combustible de type SOFC et donc, de tracer la courbe de polarisation (I-V), nous avons besoin d'une installation d'essais équipée des sondes, exposées ou énumérées dans ce qui suit, afin d'appliquer des contrôles et des calculs sur les entrées et les sorties du dispositif mis en place pour l'étude du transfert de chaleur dans cette pile.

Le dispositif de calculs d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est constitué de sous-systèmes:

- Un sous-système pour fournir le combustible et le comburant à la cellule d'une façon bien définie (débit, pression, température, humidité),
- Une charge électronique pour absorber l'énergie électrique fournie par la cellule,
- Un sous-système de chauffage (possibilité de **chauffage/refroidissement**) **pour contrôler la température de la cellule.**

Le dispositif est commandé par un ordinateur, qui peut également agir en tant qu'unité d'acquisition de données.

Un schéma de l'environnement de ce dispositif de tests d'une pile à combustible à oxyde solide est montré sur Figure IV.1

IV.2.1. Sondes ou commande/acquisition d'équipement requis

Les équipements nécessaires, comme moyen de calcul, sont décrits dans le Tableau IV.1, suivant avec leurs caractéristiques principales.

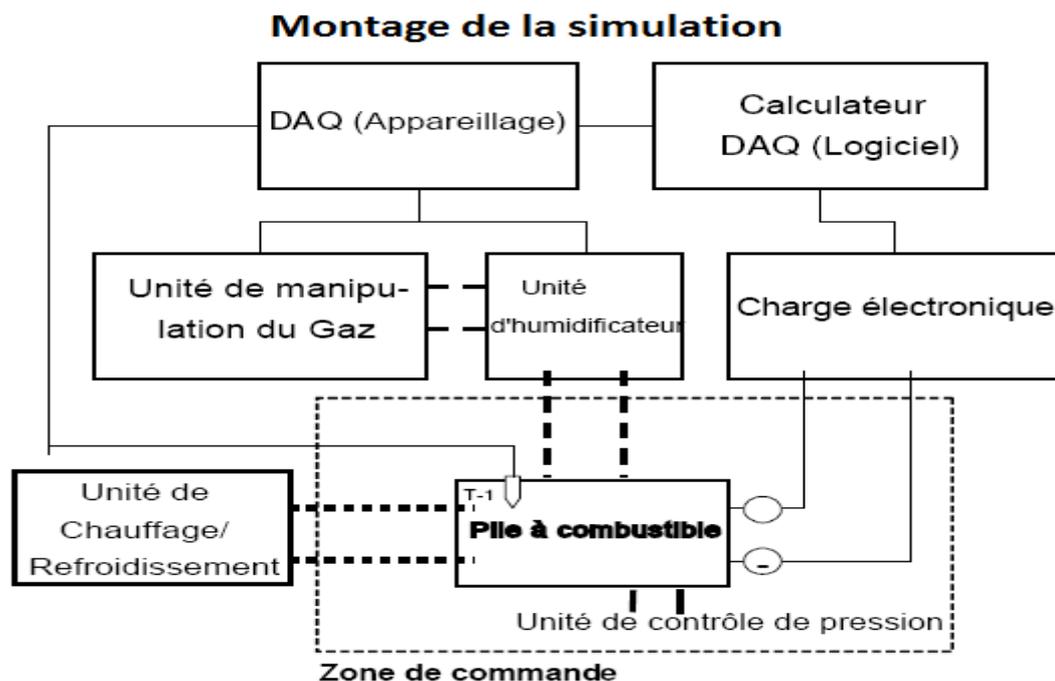


Figure IV.1: Schéma de l'environnement du dispositif de calcul d'une pile SOFC.

Description	Caractéristiques	Quantité
Sonde de contre-pression du gaz (oxydant)	pression ambiante à 4bar pour la gamme considérée des débits d'oxydant	1
Sonde de contre-pression du gaz (carburant)	pression ambiante à 4bar pour la gamme considérée des débits de combustible	1
Débitmètre de gaz (oxydant)	Débits pour la gamme considérée du courant	1
Débitmètre de gaz (carburant)	Débits pour la gamme considérée du courant	1
Dispositif d'humidification de gaz (oxydant) *	Température de point de rosée (température ambiante - 90°C)	1*
Dispositif d'humidification de gaz (carburant) *	Température de point de rosée (température ambiante - 90°C)	1*
Sonde de température de cellule	De la température ambiante à 1050°C	1 minimum
Dispositifs de Chauffage / Refroidissement de la cellule	De la température ambiante à 1050°C	1 minimum
Charge électronique	Accessible courant maximum à 1,2 > U > 0 V – Mode galvanostatique possible	1
Dispositif de commande et de mesure (matériel DAQ, logiciel et ordinateur)	La capacité du système d'acquisition de données est suffisante pour enregistrer toutes les variables d'essai avec les vitesses d'échantillon définis	1
* Note 1 : un dispositif inclut les sondes et l'équipement adaptés aux gammes spécifiques de la température et d'humidité relative. Par exemple : barboteurs + lignes d'échauffement équipées des sondes de température ou des débitmètres d'eau en cas d'injection de l'eau.		

Tableau IV.1: Equipements et instruments de calcul

IV.2.3. Description des conditions de fonctionnement, des entrées et des sorties

Dans les deux tableaux ci-dessous (IV.2 et IV.3), nous avons listés toutes les entrées et les sorties d'essais et les paramètres de fonctionnement qui correspondent aux conditions de cette expérimentation, avec les incertitudes de mesure et les taux d'échantillonnage.

Tableau IV.2 : Les entrées d'essai qui ont été appliquées pendant la mesure de la courbe de polarisation

Entrée	Description	Gamme/valeur (unité)	Incertitude	Taux d'échant. (Hz)
i	Densité de courant (i = courant appliqué / surface géométrique active)	0,8 (A/cm ²)	± 2% FS for $i < 0,1 \text{ A/cm}^2 \pm 1\% \text{ FS}$ for $i \geq 0,1 \text{ A/cm}^2$	≥ 1 Hz
T_c	Température de cellule	600 – 1000 (°C)	± 5 °C	≥ 1 Hz
X_{fuel}	Composition en combustible	H ₂ [10,7 ÷ 17,4 ml.min ⁻¹ .cm ⁻²] H ₂ O [0,3 ÷ 11,6 ml.min ⁻¹ .cm ⁻²]	± 5% (rel) / ± 10% (rel)	-
X_{ox}	Composition en oxydant	O ₂ [6,7 ÷ 8,7 ml. min ⁻¹ .cm ⁻²] N ₂ [25,2 ÷ 32,8 ml. min ⁻¹ .cm ⁻²]	± 5% (rel) / ± 10% (rel)	-
P_{ox}	Pression d'oxydant à l'arrivée de la cellule ou l'orifice de sortie	1 – 400 (kPa)	± 5% (rel)	
P_{fuel}	Contre-pression du combustible à l'arrivée de la cellule ou l'orifice de sortie	1 – 400 (kPa)	± 5% (rel)	
Q_{fuel}	vitesse d'écoulement de combustible (NTP)	Maximum ($Q_{\text{fuel,min}}$) ou valeur constante (Nl/min)	± 2% (rel)	
Q_{ox}	Débit d'oxydant (NTP)	Maximum ($Q_{\text{ox,min}}$) ou valeur constante (Nl/min)	± 2% (rel)	
T_{ox}	Point de rosée d'oxydant	600 – 1000 (°C)	± ?°C	
T_{fuel}	Point de rosée de combustible	600 – 1000 (°C)	± 4°C	
Tb_{ox}	Température de barbotement d'oxydant	(°C)	± 4°C	
Tb_{fuel}	Température de barbotement de combustible	(°C)	± 4°C	
Tl_{ox}	Oxidant line temperature	(°C)	± 4°C	
Tl_{fuel}	Fuel line temperature	(°C)	± 4°C	

Tableau IV.3 : les grandeurs de sortie des testes pendant la mesure de la courbe de polarisation

+

Grandeurs de sortie	Description	Gamme/valeur (unité)	Incertitude de mesure	Exactitude de commande
V	Tension de cellule	? V	± 10 mV	≥ 1 Hz
P	Puissance de cellule	? W	Calculée	

Graphiques : les résultats principaux pour tracer la courbe de polarisation sont : i , V , T_c , p_{ox} , p_{fuel} = $f(\text{temps})$

IV. 3. Simulation du transfert thermique de pile SOFC

Pour simuler le transfert thermique dans ce type de pile SOFC, on a utilisé le code Fluent ou on s'est intéressé à la dépendance de la tension et la puissance en fonction de la densité de courant tout en faisant varier la température.

Remarque : un lissage par les moindres carrés a été utilisé par la densité de puissance en fonction de la densité de courant.

Dans nos perspectives des résultats obtenues expérimentalement dans les laboratoires en France nous servir de comparaison.

Résultats et Interprétation

IV.4. Résultats

IV.4.1 Les profils I-V

4/1/1 A une température de 700 °C

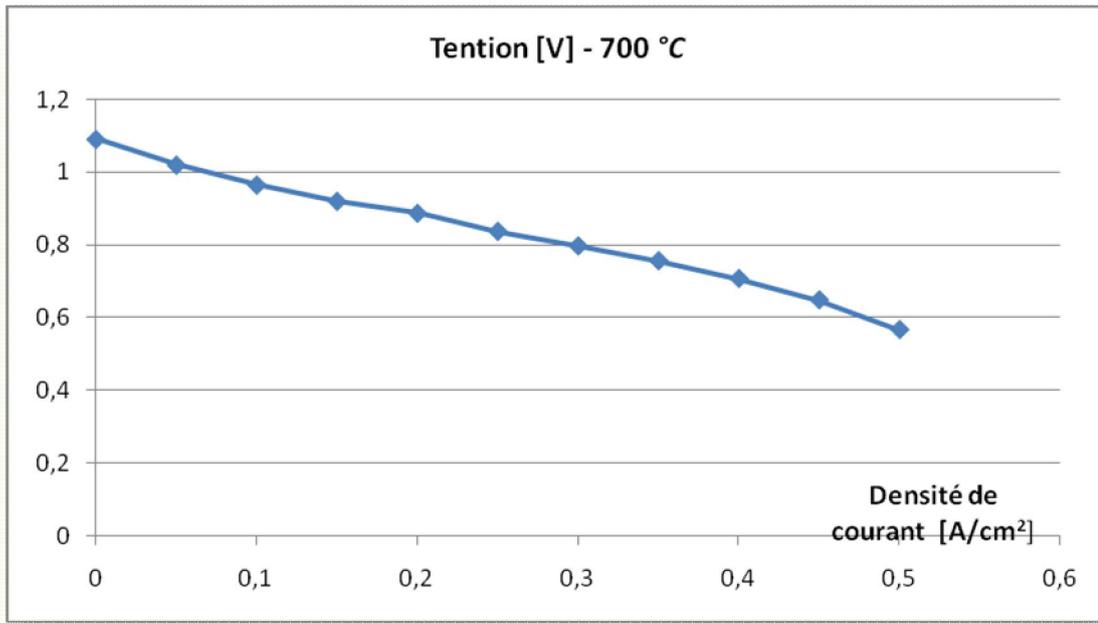


Figure IV.4.1-A: la courbe (i-V) à une température de 700 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

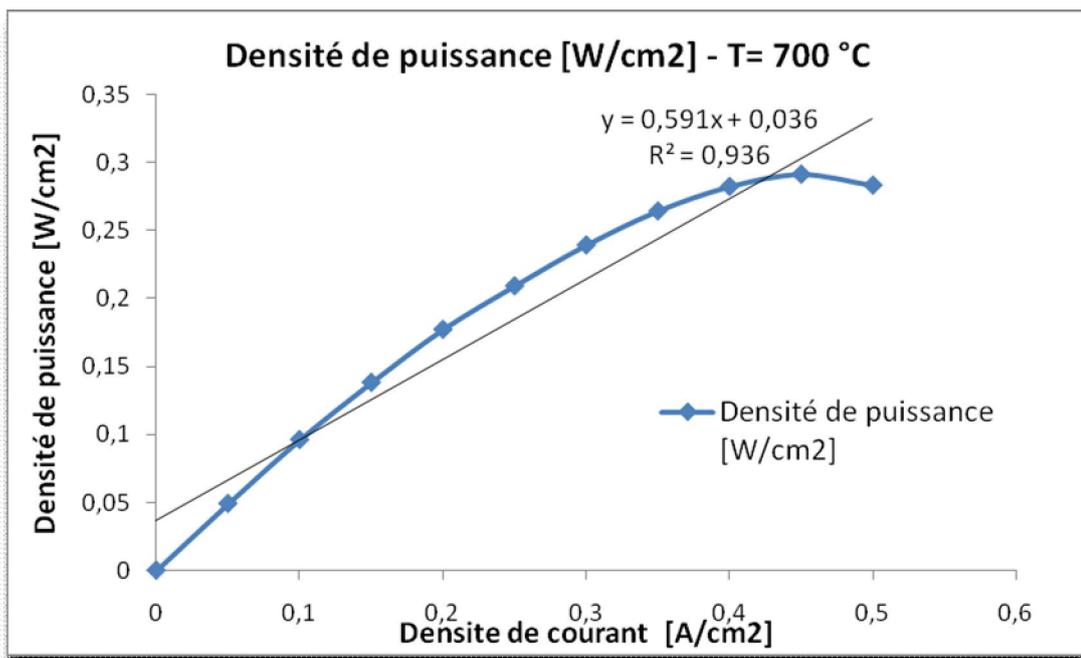


Figure IV.4.1-B: la courbe de la densité de puissance à une température de 700 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

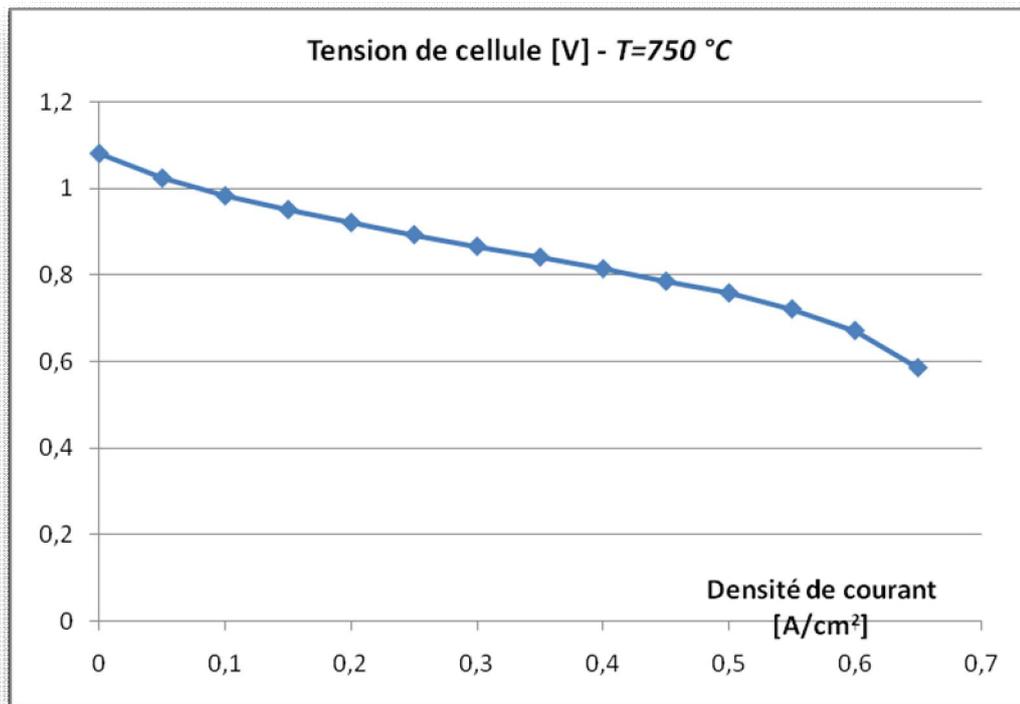
4/1/2 A une température de 750 °C

Figure IV.4.2-A: la courbe (i-V) à une température de 750 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

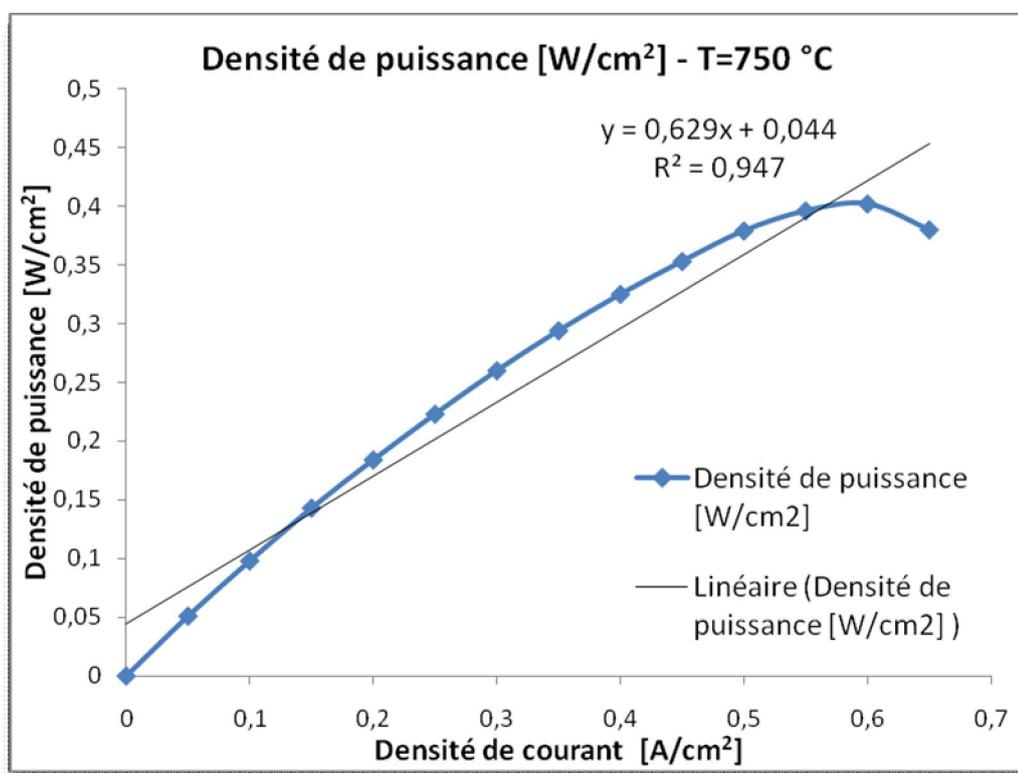


Figure 4.2-B: la courbe de la densité de puissance à une température de 750 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

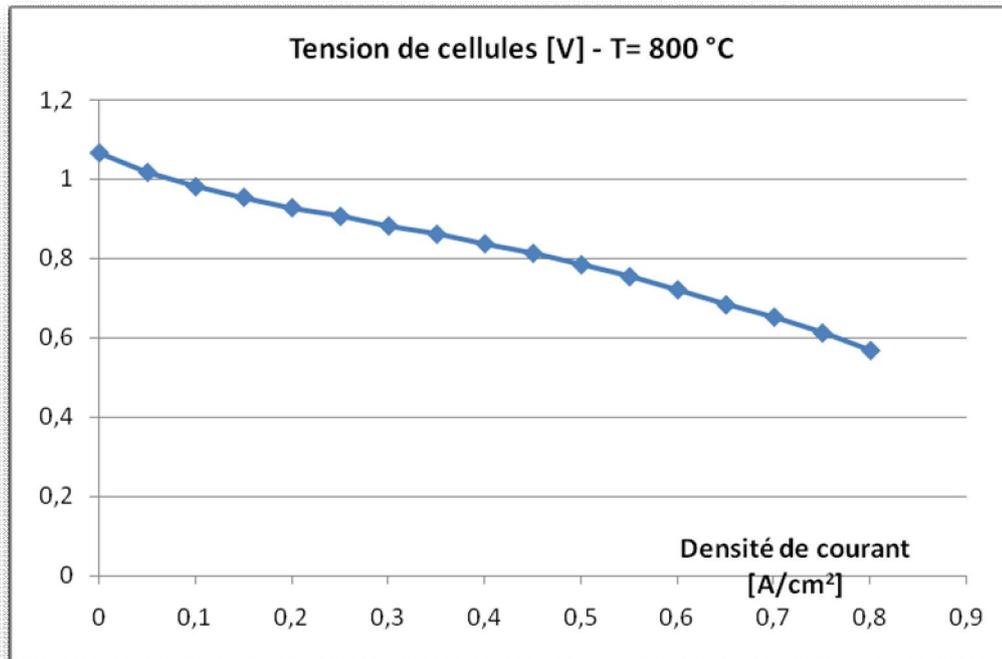
4/1/3 A une température de 800 °C

Figure IV.4.3-A: la courbe (i-V) à une température de 800 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

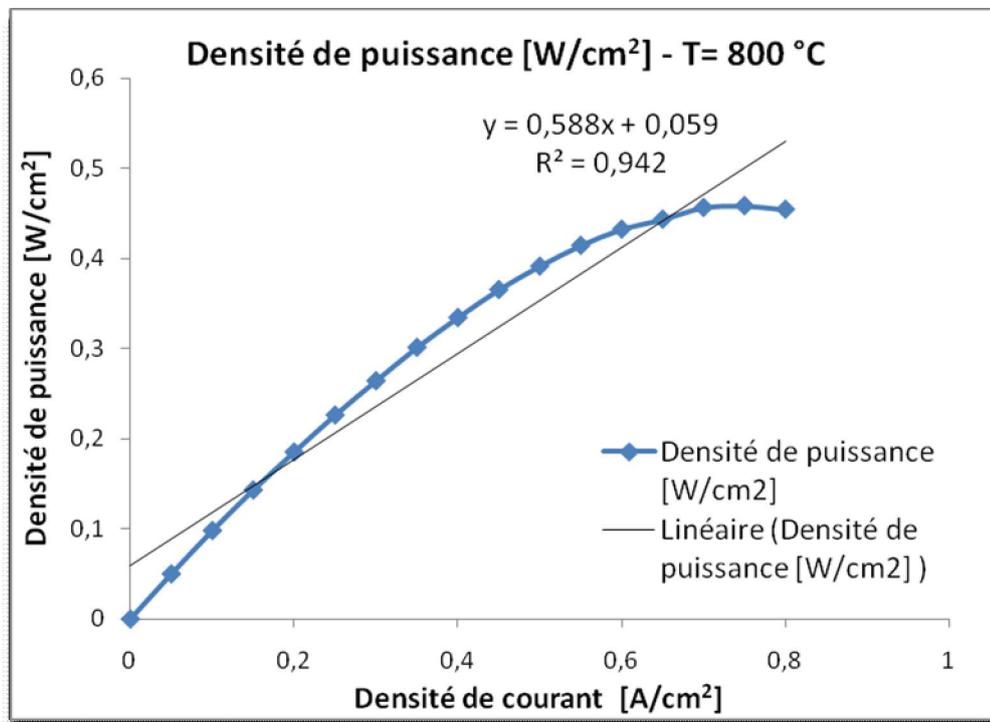


Figure IV.4.3-B: la courbe de la densité de puissance à une température de 800 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

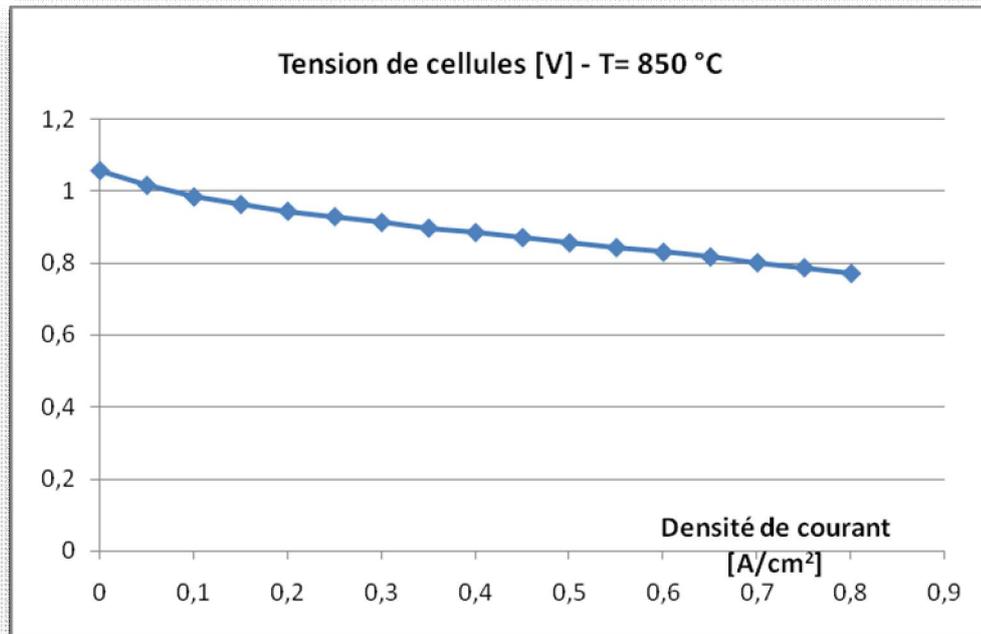
4/1/4 A une température de 850 °C

Figure IV.4.4-A: la courbe (i-V) à une température de 850 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

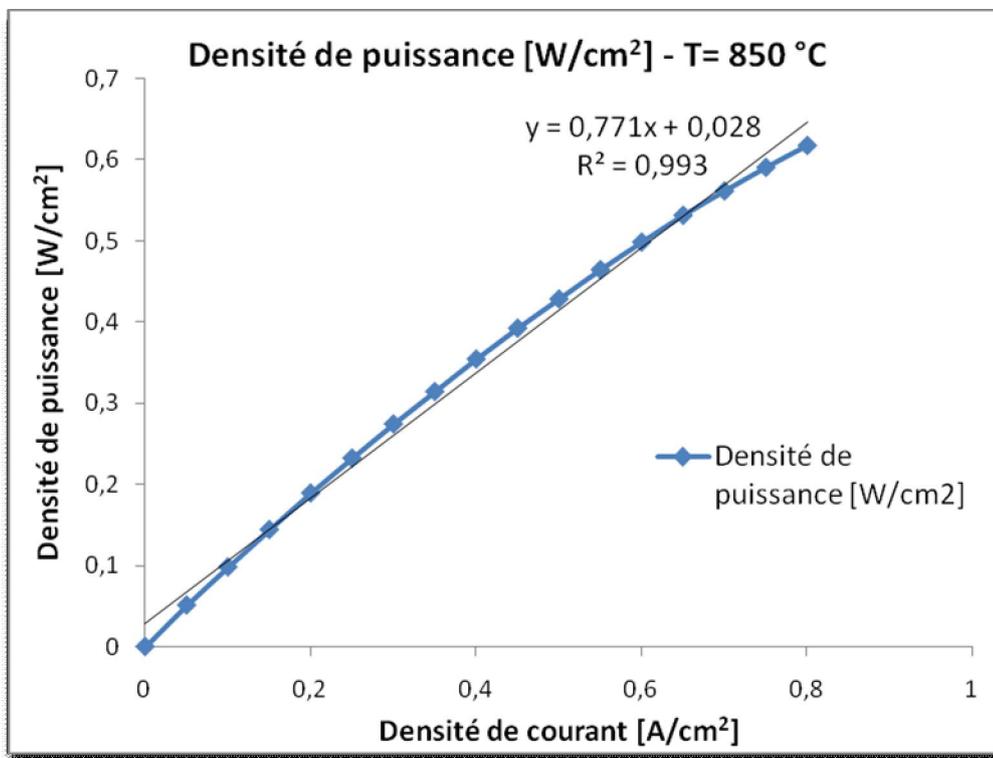


Figure IV.4.4-B: la courbe de la densité de puissance à une température de 850 °C, humidification à TPS, H₂ [15 ml.min⁻¹.cm⁻²] et O₂ [8 ml. min⁻¹.cm⁻²]

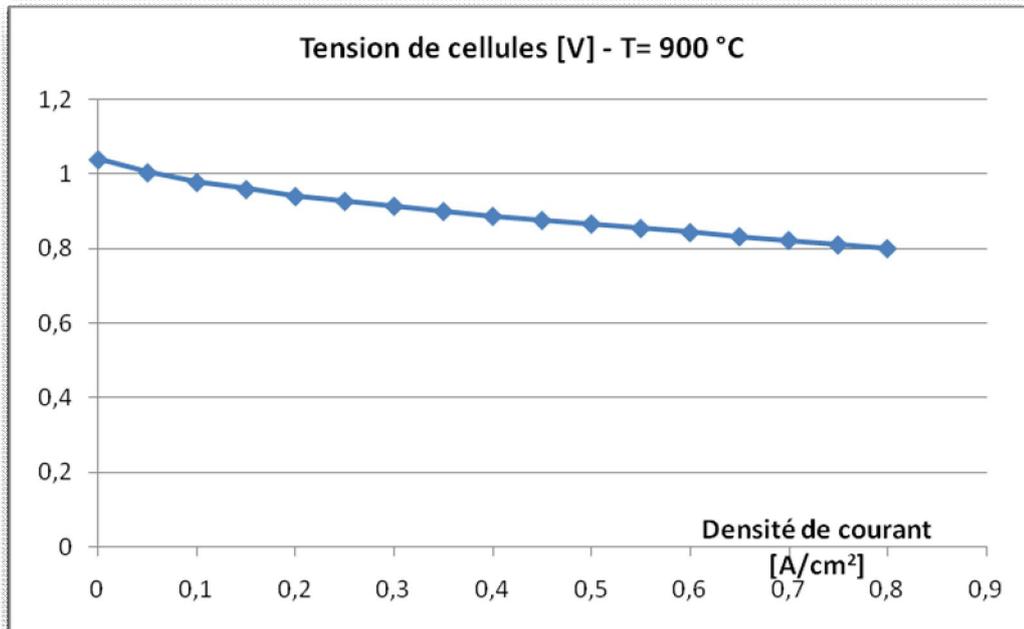
4/1/5 A une température de 900 °C

Figure IV.4.5-A: la courbe (i-V) à une température de 900 °C, humidification à TPS, H2 [15 ml.min-1.cm-2] et O2 [8 ml. min-1.cm-2]

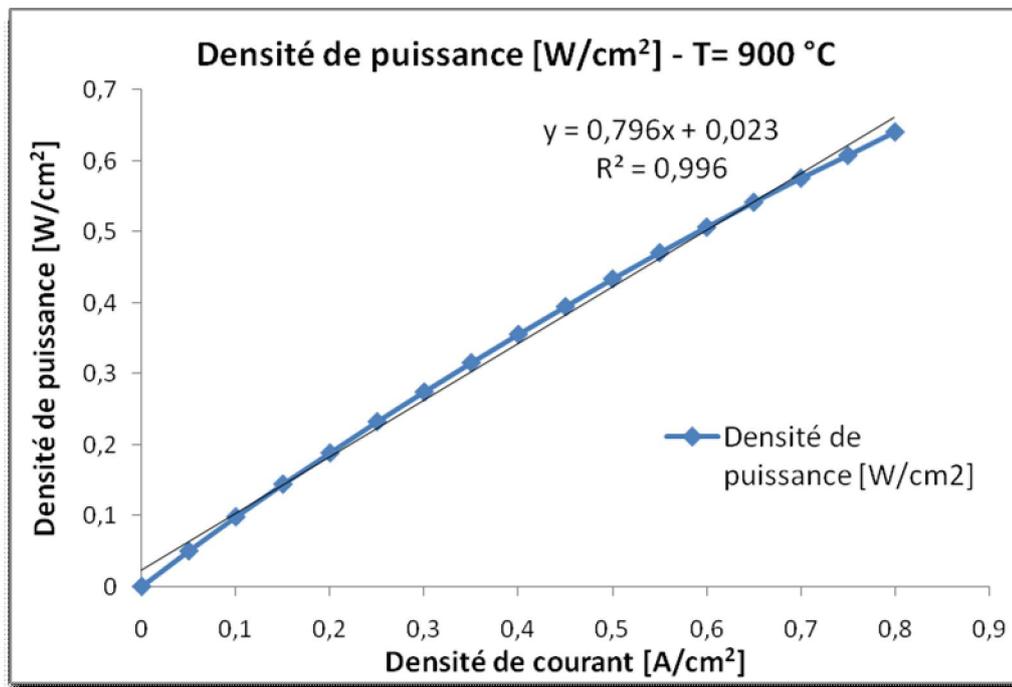


Figure IV.4.5-B: la courbe de la densité de puissance à une température de 900 °C, humidification à TPS, H2 [15 ml.min-1.cm-2] et O2 [8 ml. min-1.cm-2]

4/1/6 Aux différentes températures

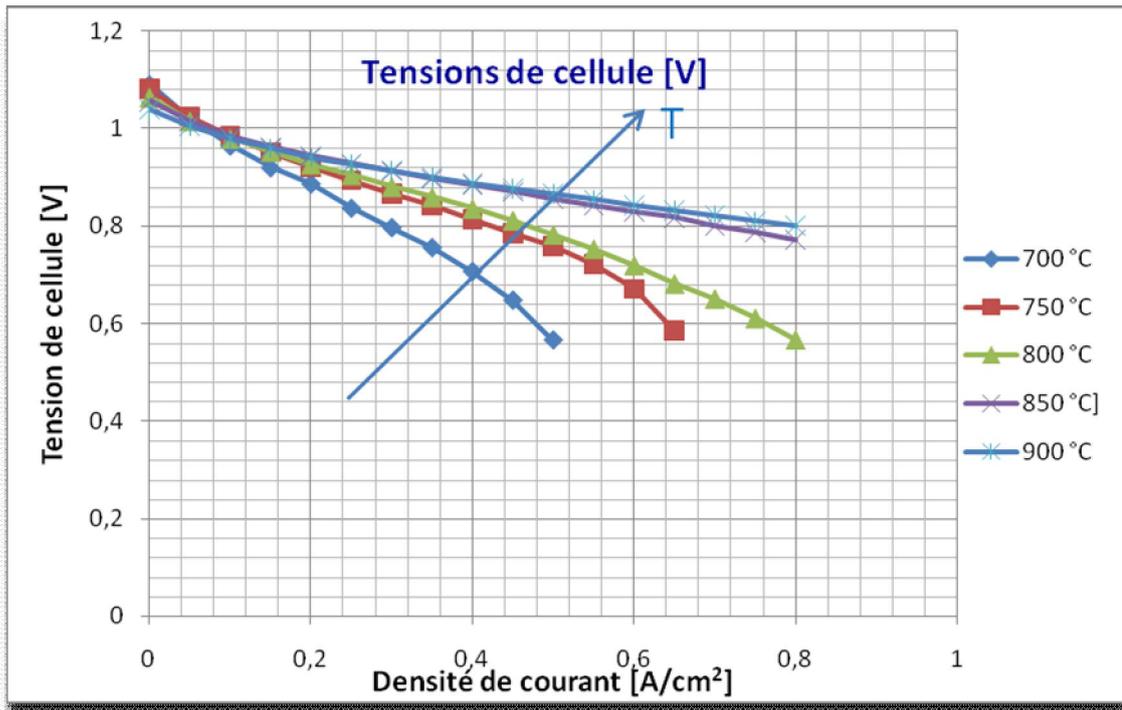


Figure IV.4.6-A: la courbe (i-V) aux différentes températures, humidification à TPS, H2 [15 ml.min-1.cm-2] et O2 [8 ml. min-1.cm-2]

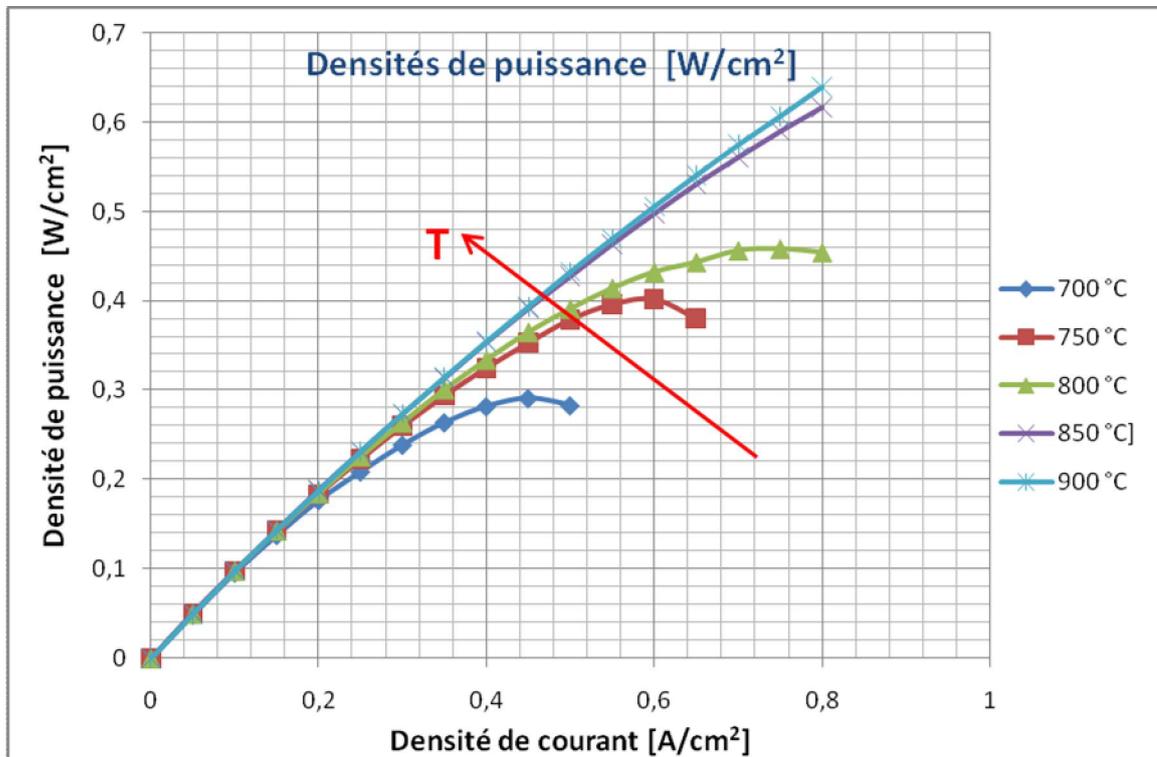


Figure IV.4.6-B: la courbe de la densité de puissance aux différentes températures, humidification à TPS, H2 [15 ml.min-1.cm-2] et O2 [8 ml. min-1.cm-2]

IV.4.2 Densité de puissance maximum

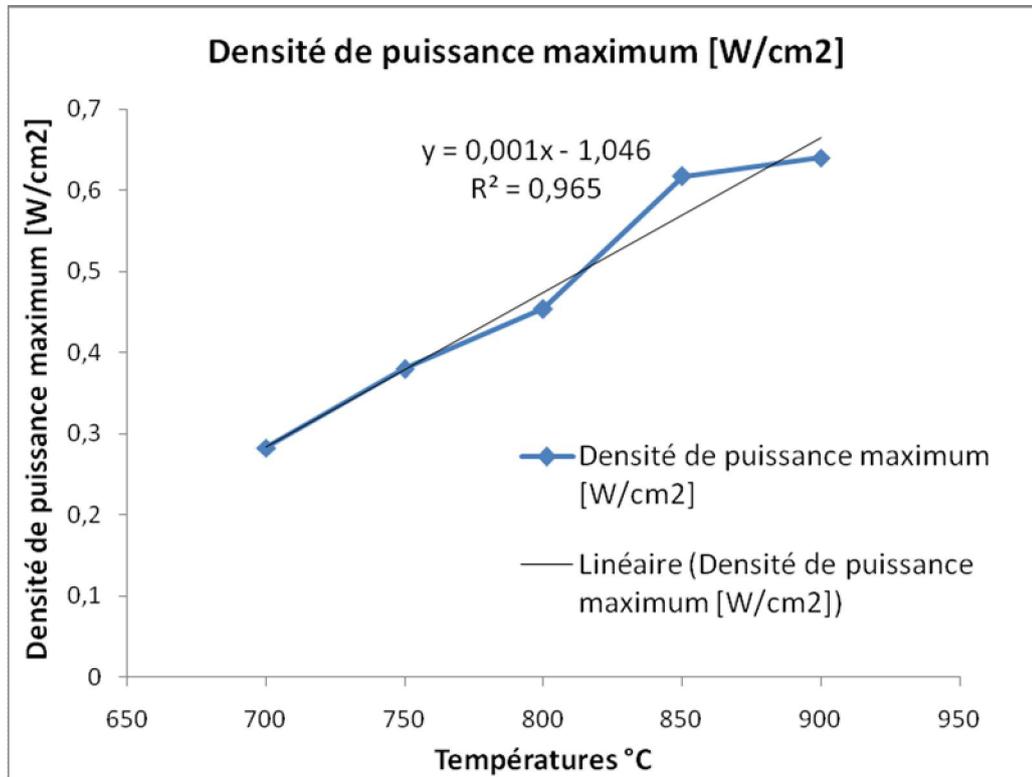


Figure IV.4.7-A: la linéarité des densités de puissance maximum de la cellule SOFC en fonction de la température (T °C).

IV.5. Interprétations des résultats

En général, nous avons remarqué une forte dépendance des valeurs de la densité de puissance maximum (DPM) à la température de la cellule. La Figure 3.8-A présente clairement cette dépendance, qui peut être estimée par une ligne droite de l'équation :

$$\text{DPM} = 0,001 \times (\text{la température de la cellule}) - 1,046$$

Cette équation prouve que pour chaque changement de température ($\Delta T=1^\circ\text{C}$), le DPM change de $0,001 \text{ W/cm}^2$.

Par ailleurs, la tension est inversement proportionnelle à la densité du courant à une température constante. La valeur de la tension pour à une densité de courant constante est croissante en fonction de l'augmentation de la température de la cellule.

En effet, une proportionnalité directe de tension et du courant est remarquée. Les constantes de cette proportionnalité, la résistivité ionique et électronique, sont des fonctions de la température. La capacité thermique à une pression constante peut être représentée en fonction de la température et le changement d'énergie libre de Gibbs est aussi une fonction de la température. [3] [Iwata et al., 2000], ont conclu que les profils de densité de courant sont fortement dépendants des distributions de la température, ainsi ces deux profils sont toujours présentés ensemble.

Les paramètres de fonctionnement sont une fonction de la température, mais quand les dimensions de demi-cellule SOFC sont petites, la variation de la température sera ignorée. [4] [Norheim, 2005], a expliqué l'importance des propriétés du matériel anodique, à travers son activité catalytique et conductivité électrique, et l'anode doit fournir de plus des emplacements pour les réactions électrochimiques d'oxydation du carburant et faciliter le transport des électrons à partir de la frontière de réaction électrolyte/anode à l'interconnexion, le transport des réactifs et des produits gazeux de réaction doit être également pris en compte. Le matériel d'anode doit résister à l'environnement de fonctionnement, c.-à-d. aux hautes températures et à l'atmosphère de réduction, pendant une longue période préférentielle. Ceci inclut également la compatibilité chimique avec les composants voisins c.-à-d. aucune réaction à l'électrolyte, à l'interconnexion ou aux matériaux de joints. [5] [Santarelli et al., 2007], ont présentés la dépendance simultanée de la densité de courant d'échange anodique à l'utilisation locale du carburant et l'influencée de la température locale. Ils ont indiqués qu'une température plus élevée devrait avoir un effet croissant sur la densité de courant d'échange locale à l'anode. Par conséquent, la corrélation entre ce dernier et la température locale a été montrée.

La distribution de la température et l'utilisation de carburant est tout à fait semblable : là où la température est haute l'utilisation de carburant est haute aussi. Ce comportement peut compenser l'effet de la température (positive) et de la consommation de carburant (négative) sur la densité de courant d'échange anodique. Il peut observer que l'effet de température atténue la dépendance de la densité de courant d'échange d'anode de l'utilisation de carburant (en fait, la distribution de la température est symétrique comparée à la distribution d'utilisation de carburant) : l'effet négatif d'activation aux rangées de frontière dues à l'utilisation élevée de carburant est réduit par des valeurs locales plus élevées de la température, et l'effet positif d'activation au centre (basse utilisation de carburant) est trop réduit par des valeurs plus basses de la température locale, et comme conclusion, l'effet de la distribution d'utilisation de carburant sur la densité de courant d'échange d'anode est prédominant, alors que la distribution de la température atténue ce comportement.[6]

[Vogler. 2009], il a conclu que les conditions de fonctionnement typiques de SOFC sont les températures élevées (entre 600 °C et 1000 °C). Le niveau de ces hautes températures est crucial pour le fonctionnement de ce type de piles, car la conductivité ionique de l'électrolyte solide dépend exponentiellement de la température et les performances diminueraient considérablement lorsque nous atteindrons les plus basses températures. En conséquence, le fonctionnement à ce niveau d'hautes températures offre aux piles SOFC les possibilités de courir directement aux carburants hydrocarbonés et l'utilisation des métaux non-nobles comme catalyseur. Près de ces effets positifs, des inconvénients significatifs sont remarquables en relation avec le besoin de techniques d'entartrage et de collage à ce niveau des températures très élevé et les contraintes thermiques résultant de différents coefficients de dilatation thermique des divers matériaux. En outre le choix des matériaux est limité par le besoin de stabilité redox élevée de l'électrolyte qui est en contact avec les deux compartiments, cathodique réductrice et anodique d'oxydation, un besoin de techniques. [7]

Références

- [1] G De Marco, A Pilenga, M. Honselaar, T Malkow, G Tsotridis, A Janssen, B Rietveld, I Vinke and Jari Kiviaho. Testing the voltage and power as function of current density. Polarisation curve for a SOFC single cell. Test Module TM SOFC M01. Technical Reports. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Energy. Netherlands 30 April, 2010.
- [2] G De Marco, A Pilenga, M. Honselaar, T Malkow, G Tsotridis, A Janssen, B Rietveld, I Vinke and Jari Kiviaho. SOFC Single Cell Performance and Endurance Test Modules. Test Modules TM SOFC 01-04LD/05-08HD. Technical Reports. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Energy. Netherlands 30 April, 2010.
- [3] Chieh-Chun Wu. Evaluation of ceria based anodes of solid oxide fuel cells and their sulfur tolerance. Doctorate Thesis of Philosophy. Department of Materials Science and Engineering. Case Western Reserve University. 2011.
- [4] Ke An. Mechanical properties and electrochemical durability of solid oxide fuel cells. Doctorate thesis of Philosophy in Engineering Mechanics. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Virginia, USA. 2003.
- [5] Arnstein Norheim. Experimental investigation of Solid Oxide Fuel Cells using biomass gasification producer gases. EPT Report. Department of Energy and Process Engineering. Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway. 2005
- [6] M. Santarelli, P. Leone, M. Cali and G. Orsello. Experimental activity on a large SOFC generator. [In: Fuel Cell Research Trends. Editor: L.O. Vasquez, pp. 71-134. Nova Science Publishers, Inc. 2007.]
- [7] Marcel Vogler. Elementary kinetic modeling applied to solid oxide fuel cell pattern anodes and a direct flame fuel cell system. Doctorate thesis of Natural Sciences. Faculties for the Natural Sciences and for Mathematics of the Ruperto-Carola University of Heidelberg, Germany. 2009

Conclusion et Perspectives

Conclusion générale

La pile à combustible est un système alternatif potentiel pour la production d'électricité d'une façon propre, très efficacité et avec une consommation réduite du carburant conventionnel. Les phénomènes de transport de masse et de transfert de chaleur jouent un rôle critique dans la conception et le développement de ce dispositif de conversion d'énergie. La gestion thermique est cruciale pour un fonctionnement amélioré d'un système de pile à combustible à oxyde solide. Les plaques bipolaires qui intègrent les canaux d'écoulement et de distribution des gaz jouent un rôle important dans la dissipation thermique, même, les concepteurs trouvent des défis considérables dans la conception et le choix des échangeurs thermiques pour les systèmes de piles à combustible fonctionnent à hautes températures.

Dans une pile à combustible à oxyde solide l'énergie du combustible lors de sa conversion se fractionne en chaleur avec un nombre d'irrégularités liées aux pertes d'activation, aux pertes de transfert de masse, et aux pertes ohmiques due à des résistances aux transferts d'ions et d'électrons. Cette énergie calorifique a comme conséquence une distribution de température dans la pile à combustible et affecte les conditions de fonctionnement des cellules. Cette chaleur résiduelle doit être enlevée sans interruption afin d'assurer une opération isotherme de la pile. Un système de gestion thermique est essentiel pour maintenir la température de cellules et pour une meilleure efficacité globale du système.

D'après les courbes obtenues et les résultats qu'on trouve dans littérature, la température est le paramètre pertinent pour le fonctionnement de ce type de pile à combustible.

Perspectives :

Ce travail nous a permis en première phase de présenter un modèle analytique pour le calcul des paramètres de fonctionnement dans une Pile (SOFC) et de simuler le transfert thermique dans cette pile. Dans la deuxième phase de cette étude, nous projetons le développement d'un logiciel de calcul numérique des différents paramètres de fonctionnement de la pile en se basant sur le modèle analytique présenté et décrit dans ce mémoire.

Enfin, une validation expérimentale des résultats de simulation de transfert thermique avec une étude comparative avec quelques travaux de recherche réalisés dans ce domaine est nécessaire dans la prochaine phase de ce travail.