

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences de la matière et mathématique

Département de physique



**Mémoire En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE**

Domaine : Sciences de la matière

Filière: physique

Spécialité : physique énergétique

Présenté par : Nettari Mohammed

Thème

**Simulation numérique du phénomène de transfert de
chaleur dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)
de type Tubulaire**

Devant le jury :

Bouguettaia Hamza	Prof	UKM Ouargla	Président
Tlili Salah	M.A.A	UKM Ouargla	Examineur
Mohcene Hocine	M.C.A	UKM Ouargla	Encadreur

2016/2017

Remerciements

Avant tout je remercie mon dieu le tout puissant.

Je remercie mes parents .

Je remercie mon encadreur le Docteur Hocine Mohcene qui m'a proposé ce sujet et qui m'a guidé pour faire ce mémoire.

Je remercie tous ce qui m'a aidé et m'a donné une poussée pour vaincre les difficultés.

Je remercie tous les membres de jury, le président :Le Professeur Bouguettaia Hamza, et le Docteur Tlili Saleh de l'université d' Ouargla.

Je remercie toute ma famille, mes amis, tous les enseignants du département de physique énergétique de l'université d'Ouargla.

Je remercie tous les étudiants du groupe master physique énergétique pour l'année universitaire : 2016-2017

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma mère et mon père

A mes frères , mes sœurs, et ma femme

A mes petites filles Loudjaine, Radja et Djemâa

A tous mes amis et collègues

A tous ceux qui m'ont aidé à finir ce mémoire.

Sommaire

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	2
Résumé.....	3
Introduction générale.....	4

Chapitre I

Généralités sur les piles à combustibles

Introduction.....	5
I.1. Historique et définition.....	5
I.2. Principe de fonctionnement	8
I.3. Les différents types des piles à combustible	10
I.3.1. Piles à combustible « haute température ».....	11
I.3.1.1. Pile à combustible à oxyde électrolyte solide.....	11
I.3.1.2. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC).....	12
I.3.2. Piles à combustible « basse température ».....	12
I.3.2.1 La pile à combustible alcaline ou AFC (Alkaline Fuel cell).....	12
I.3.2.2 La pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)	13
I.3.2.3 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).....	13
I.3.2.4 La pile à combustible à combustion directe du méthanol (DMFC).....	14
I.4. constitution d'une pile à combustible.....	15
I.4.1 cœur de la pile.....	15
I.4.2 Équipements auxiliaires	15
I.5. Applications.....	17
I.5.1. Applications fixes	17
I.5.2. Applications dans le domaine des transports	17
I.5.3 Applications portables.....	17
I.6. La pile a oxyde solide SOFC:.....	18
I.6.1. Principe de fonctionnement et composants.....	19
I.6.1.1 L'électrolyte	19
I.6.1.2 Les électrodes.....	20
a- la cathode.....	20
b- l'anode.....	20

I.7 Les différentes structures de SOFC.....	21
I.7.1. Structures planaires	21
I.7.2. La structure tubulaire	22
I.7.3 Structures monolithiques	22
I.8. Avantages et Inconvénients	23
• Avantages	23
• Inconvénients	24

Chapitre II

Les piles à oxyde solide SOFC tubulaire

II.1.1.La pile SOFC tubulaire	27
II.1.2 Présentation rapide du procédé de fabrication d'une cellule tubulaire.....	27
II.1.3 Circulation des fluides dans une cellule tubulaire.....	28
II.1.4. Agencements des cellules élémentaires dans le cœur de pile.....	29
II.1.5.Durée de vie de la configuration tubulaire.....	29
II.2. La modélisation thermodynamique et électrochimique des piles à combustibles....	30
II.2.1. Energie libre de Gibbs, tension à vide.....	30
II.2.2. Rendement d'une cellule.....	32
II.2.3. Comparaison du rendement une pile à combustible / un moteur Thermique	33
II.2.4. Variation des performances des piles à combustible.....	34
a- Performances idéales	34
b- performances actuelles.....	36
II.2.5. Les différentes pertes dans les SOFCs.....	37
II.2.5.1 Polarisation d'activation.....	37
II.2.5.2 Polarisation ohmique.....	37
II.2.5.3 Polarisation de concentration.....	38
II.2.6. Le rendement du système global.....	38

Chapitre III

Modélisation Numérique du transfert thermique dans les SOFCs tubulaire

III.1. Modélisation 0-D.....	41
III.1.1. Modèle de Pakalapati.....	41
III.1.2. Modèle d' Aguiar.....	43
III.1.3. Modèle de C.A. Burt.....	45
III.2. Modélisation 2-D.....	47
III.2.1. Modèle physique.....	47
III.2.2. Modélisation mathématique 2-D.....	48
III.2.2.1 Equations d'énergie en 2-D.....	49
a- Electrolyte.....	49
b- Anode.....	49
c- Cathode.....	50
III.3. Modélisation 1-D.....	51
III.3.1. Modèle physique.....	51
III.3.2. Modélisation mathématique 1-D.....	51
III.3.3. Résolution numérique.....	53
III.3.4. Conditions aux limites.....	53
III.3.5. Organigramme de calcul.....	55
III.4. Résultats et discussion.....	56
Introduction.....	56
III.4.1. Influence de l'épaisseur sur le champ de température.....	56
• Cas de T-SOFC à Anode supportée.....	56
• Cas de T-SOFC à Cathode supportée.....	57
• Cas de T-SOFC à Electrolyte supportée.....	58
III.4.2. L'effet de la densité de courant sur le champ de température.....	59
III.4.3. Discussions et interpretations.....	60
Conclusion générale.....	61
Références.....	62

Liste des figures

Figure 1. Pile à combustible (stack).....	5
Figure 2. Expérience de Sir W. Grove en 1839	6
Figure 3. Pile à combustible du programme Gemini	6
Figure 4 : schéma d'une monocellule de pile à combustible	8
Figure 5 Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC	9
Figure 6 : Schéma de principe d'une pile de type SOFC.....	11
Figure 7: Différentes configurations de SOFC planaire.....	21
Figure 8: les différentes configurations géométriques de la pile SOFC	22
Figure 9. Assemblage d'une pile à combustible (cas d'une PEMFC).....	24
Figure 10. Cellule tubulaire de la pile Siemens-Wetsinghouse.....	27
Figure 11 : pile à combustible à SO de géométrie tubulaire.....	28
Figure 12. Agencement des tubes dans le cœur de pile de S-W.ghouse.....	29
Figure 13. Entrées/sorties d'une pile à combustible	30
Figure 14. Rendement (bleu) et puissance (rouge) de la pac	33
Figure 15. Comparaison des rendements d'une pac et d'un moteur thermique.....	33
Figure 16. Évolution du potentiel en fonction de la température	35
Figure 17 : Différentes pertes de tension en fonction de la densité de courant	37
Figure 18: Schéma d'une pile SOFC configuration tubulaire.....	47
Figure 19: Schéma de l'élément étudié.....	47
Figure 20: Schéma de transfert thermique conductif cylindrique : l'axe radiale.....	51
Figure 21 : Domaine d'étude de la pile SOFC.....	54
Figure 22 : Profile de $T(r)$,anode supportée.....	56
Figure 23 : Profile de $T(r)$,cathode supportée.....	57
Figure 24 : Profile de $T(r)$,électrolyte supportée.....	58
Figure 25 : Profile de $T(r)$,l'effet du source ohmique.....	59

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Les différents types de piles à combustible.....	10
Tableau 2: les différents caractéristiques de piles à combustible.....	14
Tableau 3: Variation de l'énergie de Gibbs de la réaction H ₂ /O ₂ pour différentes températures..	31
Tableau 4: Conductivité électrique.....	42
Tableau 5: Expressions et paramètres.....	44
Tableau 6: Tableaux récapitulatifs.....	46
Tableau 7: Expressions et paramètres.....	53
Tableau 8: Données partie solide.....	54
Tableau 9: Données des fluides.....	55
Tableau 10: Anode supportée.....	56
Tableau 11: Cathode supportée.....	57
Tableau 12: Electrolyte supportée.....	58

RÉSUMÉ

Ce travail porte essentiellement sur la modélisation thermodynamique d'une pile à combustible à oxyde solide tubulaire . Un modèle unidimensionnel stationnaire pour estimer l'effet de la polarisation ohmique à la distribution des températures dans trois éléments (cathode ,anode et électrolyte).

MOTS-CLÉS : SOFC, modélisation thermodynamique, polarisation ohmique , tranfert thermique, Tubulaire , conduction

ملخص الدراسة

تهدف هذه الدراسة إلى التعرف على فعالية خلايا الوقود من نوع أكسيد الصلب ذات الشكل الأنبوبي (الأسطواني) من خلال تحديد توزيع درجات الحرارة بالتوصيل الحراري في الجزء الصلب من الخلية الوقودية وفق المحور القطري و معرفة مدى تأثير الضياع الحراري الناتج عن المقاومة الأومية في الأجزاء الثلاثة من الخلية : المهبط و المصعد و الإلكتروليت.

كلمات مفتاحية : خلايا وقودية ،أكسيد الصلب ، نمذجة ترموديناميكية ، استقطاب أومي ،انتقال حراري ، أنبوبي ، توصيل .

Introduction générale

Devant l'épuisement des réserves pétrolières et la prise de conscience de la qualité de notre milieu de vie, les recherches actuelles s'orientent vers le développement de sources d'énergie alternatives.

Certaines énergies propres peuvent aussi être produites à partir de réactions chimiques. La pile à combustible fait partie de cette catégorie.(Figure 1)

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode, électrolyte et cathode reliés par l'intermédiaire d'interconnecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi une (stack). (figure .1)

Essentiellement deux technologies sont à retenir : les piles à polymère électrolyte (PEMFC) et les piles à oxyde solide (SOFC).Ce travail s'intéresse à la deuxième technologie. Les SOFC actuellement développées fonctionnent à haute température, typiquement 800-1000°C.

Ce Travail est consisté de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre des généralités sur les différentes piles à combustibles et ses principes de fonctionnement et les différentes structures de SOFCs.
- et de plus de détails dans le deuxième chapitre sur les SOFCs de type tubulaire et un étude sur la modélisation thermodynamique et électrochimique des piles à combustible à oxide solide tubulaire.
- Le dernier chapitre porte essentiellement sur la modélisation Numérique d'une pile à combustible à oxyde solide tubulaire . Un modèle unidimensionnel stationnaire avec une géométrie tubulaire,et des hypothèses simplificatrices sont supposées pour calculer les pertes (pertes ohmiques)ainsi que le transfert de chaleur par conduction dans la partie solide de la cellule.

Le bilan thermique est présenté en détail. Les conditions aux limites imposées et les paramètres d'entrée du modèle sont aussi présentés. L'équation obtenue est résolu analytiquement . Le programme numérique réalisé en fortran donne la distribution des températures suivant l'axe radiale du tube . La modélisation nous a permis d'estimer l'effet de la polarisation ohmique à la distribution des températures dans les trois éléments (cathode ,anode et électrolyte) de la pile à combustible.



Figure 1 : Pile à combustible (stack) [9]

Chapitre I

Généralités sur les piles à combustibles

Introduction

Les piles à combustible sont des éléments de diversification des ressources énergétiques. La pile à combustible est un convertisseur fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Elle assure la conversion de l'énergie chimique des gaz en énergie électrique et en chaleur. L'hydrogène est le principal combustible envisagé mais il n'existe pas sous forme naturelle. Cependant, il peut être produit à partir de sources énergétiques diverses.

Depuis sa découverte en 1839, la pile à combustible n'a pas pu être développée à l'échelle industrielle à cause de coûts de production élevés et de matériaux chers et difficiles à produire. Cependant, les récents progrès technologiques concernant les matériaux et l'épuisement des stocks de combustibles fossiles motivent la recherche et le développement. On dénombre au moins six types de pile, ce qui montre l'intérêt que la communauté scientifique leur porte. Les larges gammes de puissance possibles permettent leur application dans de très nombreux domaines : la production centralisée ou décentralisée d'énergie électrique et de chaleur, l'alimentation des systèmes portatifs (générateurs portables, téléphones, ordinateurs, etc.) et le transport (voitures, motocyclettes, scooters, APU 1, etc.). Les piles à combustible présentent un rendement théorique élevé qui laisse espérer une forte progression des performances électriques par rapport aux machines thermodynamiques, limitées par le rendement de Carnot.[8]

I.1. Historique et définition

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur.

On parle souvent des piles à combustible comme étant une technologie nouvelle. Pourtant, son invention remonte au XIX^{ème} siècle et est généralement attribuée à Sir William Grove. Celui-ci expérimente en 1839 une cellule hydrogène-oxygène (figure 2) constituée d'électrodes de platine et d'un électrolyte acide (acide sulfurique). [12]

Ce fut cependant Christian Friedrich Schoenbein qui, en 1838, observe par inadvertance le principe des piles à combustible en travaillant sur l'électrolyse. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvient à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse. Le principe de l'électrolyse quant à lui, ayant été découvert dès 1806 par Sir Humphry Davy, obtenant de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'eau distillée dans des appareils en argent. [12]

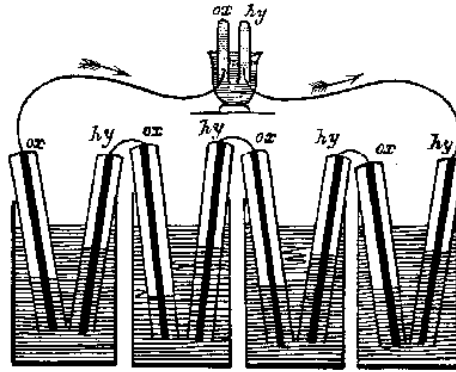


Figure 2. Expérience de Sir W. Grove en 1839 [12].

Après quelques améliorations apportées à cette expérience, celle-ci tombe presque dans l'oubli au profit des machines thermiques, des accumulateurs et des piles électriques en vogue à cette période là. Cinquante ans plus tard, en 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements notamment avec l'introduction de catalyseurs (platine) ou d'électrolytes pouvant être contenus dans des matrices poreuses en plâtre et en amiante. Ils baptisent cette technologie pile à combustible[12].

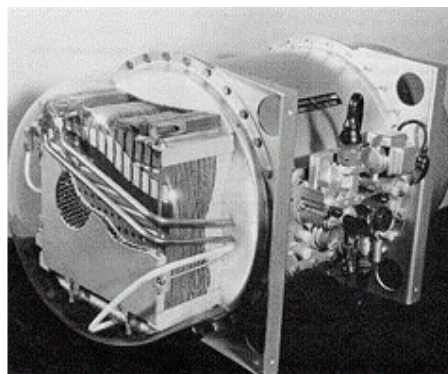


Figure 3. Pile à combustible du programme Gemini [12].

En 1921, E. Baur met en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C), avec une anode de carbone, de l'oxyde de fer comme cathode, et des carbonates alcalins comme électrolytes. Mais c'est en 1956 que F.T. Bacon et J.S. Frost démontrent la faisabilité d'un groupe de puissance de 6 kW qui engendre une certaine effervescence surtout dans le secteur de la recherche spatiale où des réalisations technologiques des piles sont effectuées par la NASA pour l'alimentation électrique des programmes Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric, (figure 3), Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney) et des navettes spatiales qui sont d'ailleurs toujours employées à ce jour. [12]

Des applications dans des programmes de la marine ont aussi vu le jour où une pile de 20 kW fut utilisée par l'U.S. Navy dans un sous-marin au milieu des années 60.

Les premiers pas dans des applications embarquées de piles à combustible dans des véhicules furent réalisés aux Etats Unis grâce à la construction d'un tracteur électrique avec une pile de type AFC de 15 kW en 1960. Puis en 1966, avec une pile de type AFC de 6 kW associé à des batteries plomb/acide, une Austin A40 à propulsion électrique a été réalisée avec une autonomie de 300 km. Celle-ci a fonctionné pendant 3 ans en effectuant plus de 16000 km. [12]

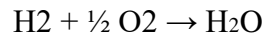
La décennie 70 a essentiellement vu le développement et l'amélioration des différents composants constituant la pile à combustible et ses périphériques. D'ailleurs, c'est à cette période qu'apparaît la membrane Nafion qui est actuellement l'électrolyte le plus utilisé dans les piles de type PEMFC. De nombreux travaux sont alors menés pour l'emploi du méthanol, de l'essence, du gaz naturel et de l'éthanol comme combustible pour les véhicules à pile embarquée avec reformeur ainsi que du charbon, d'hydrocarbures légers pour la fabrication d'hydrogène par reformage pour des applications stationnaires. En 1977, une installation de 1 MW est mise en place à New York suivie d'une installation de 4,5 MW. [12]

La décennie 80 a vu s'intensifier une activité de recherche et de développement Outre-Atlantique où la firme canadienne Ballard a été créée en 1987. Cette dernière, ayant fortement contribué au développement des piles PEM, est aujourd'hui leader dans le domaine de la pile à combustible. Parallèlement en Europe, on n'y croit pas trop et les travaux de recherche ralentissent.

C'est vers le début des années 90 que renaît l'intérêt pour les piles à combustible. En effet, l'industrie commença à reconnaître le potentiel commercial de ces dernières grâce aux progrès technologiques réalisés sur les membranes, les catalyseurs, le reformage, etc. Plusieurs prototypes de véhicules électriques et installations stationnaires voient le jour. [12].

I.2 Principe de fonctionnement

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques convertissant en électricité et en chaleur, l'énergie chimique issue d'une réaction d'oxydo-réduction. L'hydrogène est oxydé à l'anode, tandis qu'à la cathode, l'oxygène est réduit. La réaction globale des piles à combustible est donc :



Ces systèmes sont propres et ne rejettent le plus souvent que de l'eau. Dans le cadre de cette étude, le principe de fonctionnement d'une pile à combustible sera décrit en prenant comme référence les SOFC. De plus, la production d'énergie avec un générateur électrochimique, tel que les piles à combustible, est relativement complexe. En effet, il faut gérer tout un système incluant : les gaz (production, stockage), la création d'un courant alternatif ou continu en fonction de l'application visée et les "déchets" formés lors du fonctionnement (eau, chaleur). La pile à combustible est généralement un ensemble de monocellules montées en série ou en parallèle pour produire la puissance souhaitée. Cette association est appelée "stack". Une monocellule (figure 4) sera utilisée pour décrire le fonctionnement d'une pile à combustible.

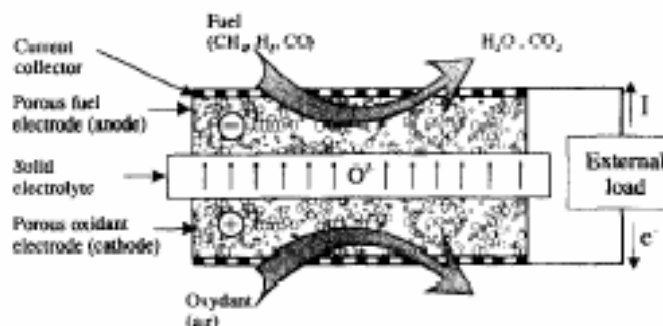


Figure 4 : schéma d'une monocellule de pile à combustible [9]

Une monocellule de pile à combustible est composée de quatre éléments : l'anode, la cathode, l'électrolyte et les plaques collectrices de courant (Figure 5). La production d'énergie est basée sur un processus électrochimique qui est l'électrolyse inverse de l'eau. Du côté de la cathode, l'oxygène se trouve réduit en ion O^{2-} . L'électrolyte conduit l'ion oxyde jusqu'à l'anode, lieu de l'oxydation de l'hydrogène qui s'accompagne par une production d'eau. La réaction globale de la cellule permet de

créer de l'énergie électrique ainsi que de la chaleur. L'utilisation de cette chaleur en cogénération permet d'obtenir un rendement de 0,7 dans le cas des SOFC, bien supérieur à celui de machine thermique ($\sim 0,4$).

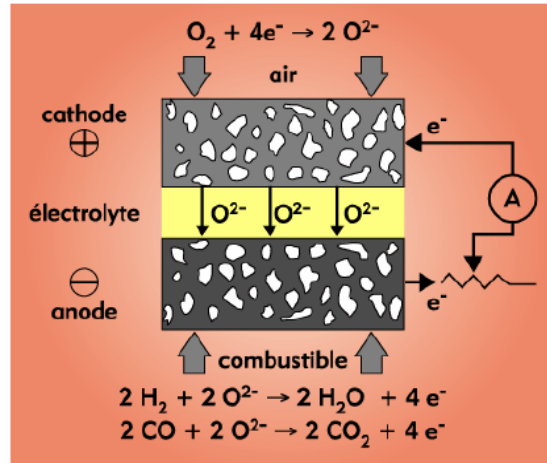
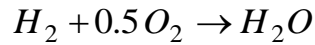


Figure 5 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC [12] .

La température de fonctionnement des SOFC est d'environ $1000^\circ C$. Une telle Température nécessite l'utilisation de matériaux possédant des propriétés optimales pour leur fonction, mais également une compatibilité avec les autres matériaux composant le cœur de pile.

Chaque élément doit être stable chimiquement dans les conditions d'utilisation de la pile. En effet, chaque composant doit posséder des propriétés constantes en milieu réducteur et/ou oxydant en fonction de son rôle au sein du cœur de la pile. De plus, les différents composés doivent posséder un coefficient d'expansion linéaire thermique compatible avec les autres éléments pour éviter l'apparition de contraintes thermiques. Celles-ci peuvent entraîner une délamination des couches qui se traduit par un dysfonctionnement de la cellule. Enfin, les matériaux doivent présenter une stabilité structurale et ne pas réagir d'un point de vue chimique avec les autres composants. Pour un bon fonctionnement de la pile, il est nécessaire que l'ensemble de ces conditions soit respecté en incluant également un faible coût de fabrication.

Les électrodes qui transportent les ions et les électrons sont le lieu des réactions d'électrocatalyse. Par conséquent, ces éléments doivent être poreux, conducteurs mixtes, électrochimiquement actifs et posséder une grande surface d'échange [1]. Les interconnecteurs possèdent une bonne conductivité électronique, une excellente étanchéité et doivent supporter les milieux oxydant et réducteur de la pile en cours de fonctionnement. Ils doivent gérer l'évacuation de la

chaleur et la circulation des gaz. Quant à l'électrolyte, il doit être dense et imperméable aux différents gaz utilisés. L'imperméabilité aux gaz est nécessaire pour éviter tout contact entre l'oxygène (côté cathodique) et l'hydrogène (côté anodique) qui serait préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule. L'électrolyte est également un bon conducteur ionique pour assurer la migration de l'ion O^{2-} de la cathode vers l'anode. En revanche, il ne doit pas conduire les électrons pour ne pas mettre la pile en court circuit en créant un contact électrique entre l'anode et la cathode .

I.3. Les différents types des piles à combustible

Il existe différents types de piles à combustible. On les différencie essentiellement par leur température de fonctionnement, la nature de leur électrolyte et la nature de la conduction (anionique ou cationique). Les piles "basse température" ($\leq 200^{\circ}C$) sont les piles alcalines (AFC), à membranes échangeuses d'ions (PEMFC) et à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell : PAFC). Les piles "haute température" ($\geq 600^{\circ}C$) sont les piles à carbonates fondus (Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC) et les SOFC (tableau1).

Description	Puiss. (kW)	Temp. de fonct. °C	Rendement électrique	Domaine
AFC – PAC alcaline	10 à 100	60 à 90	pile : 60-70 % Syst. : 62 %	Portable, transport
PEMFC – PAC à membrane d'échange de protons	0,1 à 500	60 à 100	pile : 50-70 % Syst. : 30-50 %	portable, transport, stationnaire
DMFC – PAC à méthanol direct	mW à 100	90 à 120	pile : 20–30 %	transport, stationnaire
PAFC – PAC à acide phosphorique	jusqu'à 10^4	≈ 200	pile : 55 % Syst. : 40 %	transport, stationnaire
MCFC – PAC à carbonate fondu	jusqu'à 10^5	≈ 650	pile : 55 % Syst. : 47 %	stationnaire
SOFC – PAC à oxyde solide	jusqu'à 10^5	800 à 1 050	pile : 60–65 % Syst. : 55–60 %	stationnaire

Tableau 1 : les différents types de piles à combustible

Il existe plusieurs types de pile à combustible. Elles sont classées selon leur température de fonctionnement : on distingue donc les piles « basse température » des piles « haute température ».

I.3.1 Piles à combustible « haute température »

La température de fonctionnement de ces dispositifs étant élevée, l'utilisation de catalyseur n'est pas nécessaire.

I.3.1.1 Pile à combustible à oxyde électrolyte solide

La pile à combustible à oxyde électrolyte solide, ou SOFC (de l'anglais Solid Oxide Fuel Cell) est une pile fonctionnant à haute température, entre 700 et 1000°C. Elle est composée d'un électrolyte solide séparant une cathode (électrode à oxygène) et une anode (électrode à combustible). C'est une pile de concentration en oxygène, qui fonctionne grâce à la différence de pression partielle d'oxygène entre l'anode et la cathode (Figure 6).

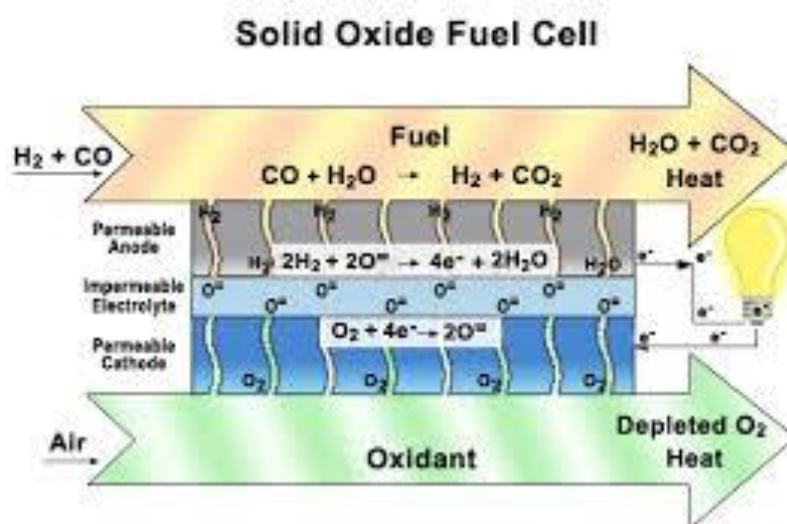


Figure 6 : Schéma de principe d'une pile de type SOFC[5]

Une cellule est constituée de trois parties :

Un électrolyte solide constituant le cœur de la pile (généralement, de la zircone stabilisée yttrine YSZ ou Y₂O₃-ZrO₂), séparant une anode et une cathode poreuses. L'anode est un cermet Ni/YSZ.

La cathode est un oxyde de type pérovskite LSM (conventionnellement un manganite de lanthane dopé au strontium, La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃). [4]

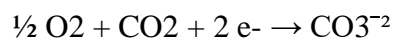
Il est à noter que l'hydrogène n'a pas besoin d'être hautement pur et peut contenir des traces de CO. Ces piles fonctionnent également avec du méthane, la température élevée de fonctionnement permettant de réaliser un reformage interne. [4]

I.3.1.2 Pile à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cells ou MCFC)

Ce sont également des piles « haute température », même si leur température de fonctionnement (entre 500°C et 700°C) est moins importante que celle des SOFC. Il s'agit d'exploiter les propriétés chimiques et physico-chimiques des carbonates alcalins fondus, qui sont relativement stables et ont une bonne conductivité ionique. L'électrolyte de cette pile est en général un mélange eutectique, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ conducteur des ions carbonates CO_3^{2-} . La cathode est en oxyde de nickel, l'anode est quant à elle un alliage nickel-chrome contenant au moins 10% massique de chrome. [4]

Le gaz naturel, le méthanol, le charbon gazéifié, le gaz de synthèse et naturellement l'hydrogène peuvent être utilisés comme combustible. Le comburant doit être constitué d'un mélange de 70% d'air et de 30% de dioxyde de carbone.

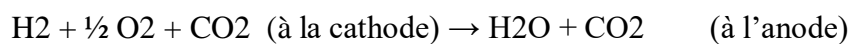
A la cathode a lieu la réduction suivante :



A l'anode a lieu l'oxydation de l'hydrogène :



La réaction chimique globale de cette pile est donc :



De par la durée de vie des composants et la complexité du milieu, des progrès restent encore à faire dans le domaine des piles haute température. Elles sont néanmoins utilisées en stationnaire, pour fournir de l'énergie à des bâtiments (hôpitaux, hôtels, usines Michelin en Allemagne, etc.) [4].

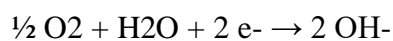
I.3.2 Piles à combustible « basse température »

Les piles « basse température » nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Il en existe trois principaux types.

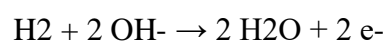
I.3.2.1 La pile à combustible alcaline ou AFC (Alkaline Fuel cell)

C'est la pile de Bacon et celle des programmes spatiaux de la NASA des années 60. Il s'agit d'une pile à combustible hydrogène/air. La température de travail de cette pile avoisine les 100°C. La potasse concentrée (30 à 50% en masse de KOH) est utilisée comme électrolyte. Les ions hydroxyde interviennent en effet dans les réactions mises en jeu aux électrodes. [4]

A la cathode :



A l'anode :



De nombreux matériaux d'électrodes peuvent être utilisés, comme par exemple le nickel poreux et son oxyde, l'argent ou encore l'oxyde de cobalt de structure spinelle Co_3O_4 . Du platine doit néanmoins être ajouté pour obtenir des performances de pile optimales.

L'hydrogène doit être d'une grande pureté (CO et CO_2 doivent être évités) pour ne pas polluer le catalyseur, ni former des carbonates dans la potasse qui sont susceptibles de colmater les pores de l'électrode et donc de diminuer la surface active du matériau.

Ces piles sont principalement utilisées dans les programmes spatiaux dont Apollo et la navette spatiale. Elles sont également utilisées dans les transports et le stationnaire. [4]

I.3.2.2 La pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est celle dont la technologie est la plus mature. Si quelques tentatives sont proposées pour l'utiliser dans les transports publics et l'ordinateur portable, elle est aujourd'hui principalement employée dans les applications stationnaires.

L'acide phosphorique concentré chauffé à plus de 200°C est utilisé comme électrolyte et est incorporé dans une matrice en carbure de silicium recouverte de Téflon. [4]

Le platine supporté sur du carbone de haute surface spécifique est utilisé comme matériau d'électrodes, à l'anode comme à la cathode. Il est cependant possible d'utiliser de l'hydrogène de vaporeformage contenant des traces de CO.

De nombreux problèmes subsistent sur ce type de pile. Malgré une utilisation possible en cogénération, les PAFC rencontrent des difficultés liées au démarrage à froid. La réaction de réduction de l'oxygène ayant une cinétique lente, les quantités de platine à la cathode ne peuvent être diminuées. Enfin, les matériaux d'électrode présentent des problèmes de corrosion liés au milieu et aux conditions de fonctionnement de la pile. [4]

I.3.2.3 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

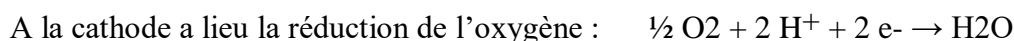
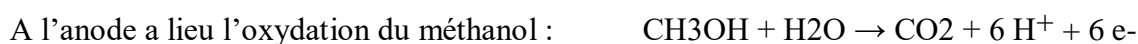
Ce type de pile fait actuellement l'objet des plus gros efforts de développement, essentiellement en raison de la disponibilité d'une membrane électrolyte à conduction protonique qui a été initialement conçue pour l'électrolyse chlore-soude (membrane de Nafion® commercialisée par le chimiste DuPont de Nemours). [4]

La pile PEMFC et sa « cousine » à combustion directe du méthanol (DMFC) ont été retenues par tous les grands constructeurs automobiles comme convertisseur électrochimique des véhicules légers et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones, etc.).

1.3.2.4 La pile à combustible à combustion directe du méthanol (DMFC)

Le méthanol est utilisé en tant que source d'hydrogène, ou bien directement comme combustible. Dans le second cas, on parlera de DMFC ou Direct Methanol Fuel Cell.

Le méthanol est plus facile à stocker, ce qui est un avantage considérable par rapport à l'hydrogène : il peut être employé comme combustible pour les sources d'énergie miniaturisées.



Cette pile doit fonctionner à température relativement basse (60°C) pour éviter les fortes pressions de vapeur de méthanol. Les matériaux d'anode ne doivent pas être sensibles au CO, produit intermédiaire de la réaction d'oxydation du méthanol. Les alliages Pt-Ru sont souvent présentés comme des matériaux de cathode prometteurs dans la DMFC . Il est à noter que la perméabilité de la membrane au méthanol (cross-over) est un inconvénient car elle entraîne l'apparition d'un potentiel mixte à la cathode dû à la réduction de l'oxygène et à l'oxydation du méthanol.

Les différents types de pile et leurs principales caractéristiques peuvent être résumés dans le (Tableau 2).

Abréviation / Caractéristique	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom en anglais	Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane FC	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH (liquide)	Membrane polymère (solide)	Membrane polymère (solide)	Acide phosphorique (liquide)	Li ₃ CO ₃ et KCO ₃ fondu dans une matrice de LiAlO ₂ (liquide)	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃ (solide)
Catalyseur	Pt	Pt	Pt	Pt	carbonates de lithium et de potassium	Ni
Ion mobile dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Température	60-80 °C	60-100 °C	60-100 °C	180-220 °C	600-660 °C	700-1000 °C
	Piles à combustible à faible température				Piles à combustible à forte température	
Combustible	H ₂ pur	H ₂ pur ou reformé	Méthanol	H ₂ pur ou reformé	H ₂ pur ou reformé	H ₂ et CO pur ou reformé
Oxydant	O ₂ pur	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial, transport (sous-marins)	Electronique portable, transport, cogénération	Electronique portable	Transport, cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité	Cogénération, production centralisée d'électricité, transport (APU)
Rendement électrique	55-60 %	32-40 %	15-25 %	40-45 %	50 % 55 % avec réutilisation de la chaleur	45-50 % 60 % avec réutilisation de la chaleur

Tableau 2 : les différents caractéristiques de piles à combustible

I.4 Constitution d'une pile à combustible

I.4.1 Cœur de la pile

Le cœur de la pile à combustible est constitué d'un empilement de cellules élémentaires. En effet, chaque élément présente une différence de potentiel d'un peu moins d'un volt et il faut en associer plusieurs en série pour obtenir une tension assez élevée.

- Constitution d'un élément

Un élément comporte deux électrodes poreuses (souvent en graphite avec des catalyseurs) séparées par un électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique.

Les électrodes poreuses permettent le passage des gaz qui constituent les réactifs (en général du dihydrogène et du dioxygène). Des catalyseurs sont indispensables pour les piles à combustibles fonctionnant à basse température pour accélérer les réactions trop lentes. Ces catalyseurs sont à base de métaux nobles comme le platine. C'est un inconvénient car ces métaux sont d'un prix élevé et croissant. Les piles à combustibles fonctionnant à haute température peuvent se passer de tels catalyseurs car la vitesse de réaction augmente beaucoup avec la température. Les ions qui traversent l'électrolyte dépendent du type de pile à combustible (H^+ , HO^- , $O_2^- \dots$).

-Plaques bipolaires

Les éléments sont reliés par des plaques bipolaires, ainsi nommées car elles constituent le pôle positif d'une cellule et le pôle négatif de la suivante. Ces plaques remplissent plusieurs fonctions :

- la liaison électrique entre deux éléments voisins ;
- la tenue mécanique des éléments ;
- l'approvisionnement en réactifs grâce à des canaux présents sur les deux faces ;
- l'évacuation des produits et des réactifs non consommés ;
- les transferts thermiques permettant le maintien de la température adéquate.

I.4.2 Équipements auxiliaires

Le fonctionnement d'une pile à combustible nécessite la présence d'un certain nombre d'équipements auxiliaires qui ont une importance notable sur l'encombrement et la masse du système, ainsi que sur son rendement.

- Réservoir de combustible

Le combustible alimentant la pile (le plus souvent du dihydrogène) est en général stocké dans un réservoir. Les différents modes de stockage du dihydrogène sont étudiés au chapitre 14. C'est un point important pour la compétitivité des piles à combustible car il faut combiner une bonne capacité de stockage et un encombrement réduit, particulièrement pour les applications mobiles.

-Reformeur

Dans certains cas, le système est alimenté par un composé hydrogéné (hydrocarbure ou alcool) qui est transformé sur place en dihydrogène par reformage. Le procédé diffère selon la nature du combustible . Le système est compliqué par l'adjonction du reformeur, mais cette solution permet de pallier l'absence d'infrastructure de distribution de dihydrogène.

-Compresseur

Le dioxygène utilisé comme comburant dans toutes les piles à combustibles est en général fourni par l'air ambiant, ce qui évite le stockage de ce gaz. L'alimentation peut se faire dans certains cas à la pression atmosphérique. Une alimentation sous pression plus élevée présente des avantages, en particulier pour les systèmes de puissance importante. Un compresseur est alors nécessaire. Cependant, ce dispositif consomme une puissance notable qui vient réduire le rendement du système. Il est donc important de chiffrer la puissance électrique nécessaire au moteur électrique qui entraîne le compresseur.

-Circuit de refroidissement

Les transformations chimiques qui se produisent aux électrodes sont exothermiques. Le bon fonctionnement des piles à combustible exige un maintien de la température dans une fourchette plus ou moins stricte selon le type. Un circuit de refroidissement peut donc être nécessaire. Il s'agit soit d'une convection forcée de l'air par un ventilateur soit d'un circuit de refroidissement à eau muni d'une pompe et d'un échangeur.

-Circuit d'humidification

Les membranes polymères utilisées dans certains types de piles à combustibles requièrent un taux d'humidité contrôlé afin d'assurer des caractéristiques satisfaisantes. Un circuit d'humidification des gaz évite la déshydratation de la membrane. Il est possible de récupérer l'eau produite par la pile.

-Convertisseur électronique

La tension aux bornes de la pile à combustible est assez faible et n'est pas stable : elle chute avec le courant débité et dépend un peu des conditions de fonctionnement (pression, température, etc.). Un convertisseur électronique continu-continu permet d'élever la tension disponible et de la réguler pour assurer une parfaite stabilité.

-Dispositif de commande

Un dispositif de commande électronique est nécessaire pour gérer les conditions de fonctionnement de la pile à combustible et agir sur les différents équipements décrits précédemment.

I.5. Applications

La pile à combustible a fait l'objet de prototypes dans de nombreux domaines. De petites séries ont été produites, mais il est encore difficile de prédire si une industrialisation importante aura lieu dans un futur proche et quelles seront les applications concernées.

I.5.1 Applications fixes

La pile à combustible peut fournir de l'énergie électrique dans des endroits où le réseau n'est pas disponible. La livraison de dihydrogène est moins coûteuse que l'établissement et l'entretien d'une liaison par une ligne électrique. La pile à combustible peut être utilisée dans des installations de cogénération (fourniture simultanée d'électricité et de chaleur) qui permettent un rendement élevé. De tels équipements, alimentés en gaz naturel, sont installés en remplacement d'une chaudière d'immeuble. Des ensembles plus importants chauffent une résidence ou un quartier.

I.5.2 Applications dans le domaine des transports

- Transports terrestres

De nombreux prototypes automobiles ont vu le jour depuis le début des années 1990 chez tous les grands constructeurs mondiaux. La pile à combustible peut diminuer la pollution automobile dans les zones urbaines et améliorer le confort de conduite. Certains véhicules sont à propulsion électrique : le moteur thermique classique est remplacé par un moteur électrique alimenté par une pile à combustible. Dans d'autres cas, la propulsion reste assurée par un moteur thermique, la pile à combustible se contentant alors d'alimenter les équipements auxiliaires. Des prototypes d'autobus urbains et de véhicules industriels ont également été réalisés. Le domaine des deux roues est également propice à l'utilisation des piles à combustible. Plusieurs prototypes de scooters et de vélos électriques ont été développés.

- Transports maritimes

La pile à combustible a rapidement intéressé les constructeurs de sous-marins pour qui le niveau acoustique est un paramètre fondamental. Plusieurs prototypes ont vu le jour dès les années 1960. Des études sont également menées pour la propulsion de navires militaires. Quelques prototypes de petits bateaux électriques ont aussi été réalisés.

I.5.3 Applications portables

Cette catégorie comprend l'ensemble des appareils électroniques portables : ordinateurs, téléphones, assistants de poche, caméscopes, etc. Les premiers produits commerciaux sont apparus et un développement important est attendu. La pile à combustible remplace les accumulateurs en améliorant l'autonomie des appareils et en rendant beaucoup plus rapide le renouvellement de la réserve d'énergie.

I.6. La pile a oxyde solide SOFC:

Dans les années trente en Suisse, Emil Baur et H. Preis ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Ils se trouvèrent confrontés à des problèmes de conductivité ionique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Puis dans les années quarante, O. K. Davtyan, en Russie, a exploré la même voie, en y ajoutant divers additifs, sans plus de succès. Dans les années cinquante, divers centres de recherche aux Pays-Bas et aux Etats-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années soixante, des chercheurs de Westinghouse réussirent enfin à faire fonctionner une cellule, utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962).

C'est finalement au début des années 80 que les développements ont véritablement débuté et que les performances se sont améliorées significativement .

Mes travaux ayant porté sur ce type de pile, sa description détaillée sera présentée dans le chapitre 2 .

- Caractéristiques générales

Tout d'abord, il est utile de préciser la signification des divers termes associés à toute pile à combustible et qui seront utilisés par la suite :

- La cellule unitaire qui est constituée des deux électrodes emprisonnant l'électrolyte,
- Le module (« **stack** » en anglais) qui est l'assemblage de plusieurs cellules,
- Le système qui inclut un module (ou des modules) et tous les périphériques, ou sous-systèmes, qui permettent au(x) module(s) de fonctionner et de délivrer la puissance électrique : la mise en condition du combustible (qui inclut éventuellement un reformeur), la gestion thermique du module, la gestion électrique du courant, les divers capteurs, le contrôle- commande de l'ensemble. Les piles SOFC, dites à « électrolyte oxyde solide », fonctionnent à haute température, de 650 à 1000°C ; ce niveau de température est nécessaire pour que l'électrolyte utilisé (habituellement de la zircone dopée à l'yttrium - YSZ) ait une conductivité ionique suffisante.

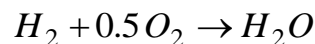
Ce niveau de température permet à ces piles d'être beaucoup moins sensibles que les autres aux impuretés. Par exemple, le monoxyde de carbone CO, impureté pour plusieurs types de piles, devient au contraire un combustible pour une pile de type SOFC ! Du fait d'un démarrage plus tardif de la R&D en comparaison avec les autres types de piles, ces piles SOFC sont aujourd'hui les moins développées, malgré les efforts actuels, mais sont aussi celles sur lesquelles on fonde les plus grands espoirs, en particulier pour les applications stationnaires ; en effet, leur souplesse vis-à-vis de la nature et de la pureté du combustible et l'absence de catalyseur précieux devraient conduire à un rapport

coût/performances plus attractif. Le point de fonctionnement généralement choisi conduit à un bon rendement électrique de l'ordre de 50-60%. Le haut niveau de température de la chaleur rejetée (600 – 700°C) permet d'améliorer sensiblement ce rendement en valorisant cette chaleur par couplage avec une turbine à gaz suivie éventuellement d'une dernière récupération de chaleur, destinée au chauffage, par exemple.

Il faut noter, par ailleurs, que la température élevée de fonctionnement et la formation de vapeur d'eau permettent un reformage interne (direct ou indirect), à l'anode, d'un combustible carboné (gaz naturel, kérosène, méthanol, etc ...). Cette caractéristique fait que la pile SOFC, qui peut, bien évidemment, être alimentée directement en hydrogène, est parfois, et de ce fait, décrite comme une pile au gaz naturel (reformeur intégré à l'anode).

I.6.1. Principe de fonctionnement et composants.

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la figure I.4. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène ou hydrocarbure) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. La réaction globale est la suivante :



I.6.1.1 L'électrolyte.

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{-2} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuit entre les électrodes. Pour le matériau d'électrolyte :

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{-2} de l'ordre de 0,1 S/cm à 900°C,
- Etre stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-2} < p_{O_2} < 0,2$ atm),
- Etre stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques,
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.[12]

I.6.1.2 Les électrodes.

a- La cathode :

La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène.



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus peut être résumé par la réaction (1)

Pour le matériau de cathode :

- Avoir une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S/cm à 900°C.
- Etre stable chimiquement sous air,
- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (1),
- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

b- L'anode :

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte.



Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte/anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S/cm,
- Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10-20atm.
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction (2).
- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

I.7 Les différentes structures de SOFC

Il existe trois types de structure de cellule élémentaire pour les piles SOFC :

- Planaire
- Tubulaire
- Monolithique

Ces trois technologies offrent des performances différentes. La technologie tubulaire est dans l'immédiat la plus simple à concevoir. Les deux autres technologies se mettent difficilement en place avec des problèmes d'étanchéité dus à la dilatation des matériaux dans les hautes températures [6].

I.7.1 Structures planaires

La technologie à géométrie planaire; figure 8.(a) offre de meilleures performances en terme de puissance spécifique. Mais elle apparaît plus délicate à mettre en œuvre avec notamment des problèmes d'étanchéité rencontrés lors de la dilatation des matériaux dans les hautes températures.

Plusieurs sociétés ont vu le jour ces dernières années, dont une société en Australie créée dès 1992, qui a prévu pour 2002 des générateurs de 25 à 100 kW et plus. D'autres sociétés américaines Ztech ou Sofco tentent également d'offrir à court terme des solutions attractives [7].

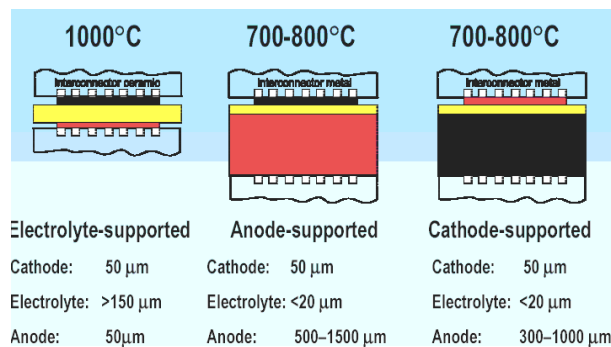


Figure 7: Différentes configurations de SOFC planaire [7]

Les piles SOFC ont deux types de configuration géométrique; à électrolyte supportée ou à électrode supportée; cathode supportée ou anode supportée (Figure 7) , L'avantage de cette dernière configuration réside dans la faible résistance ohmique comparée au cas de l'électrolyte supportée.

I.7.2 La structure tubulaire

La technologie à géométrie tubulaire; figure 8.(b) est développée depuis plus de vingt ans aux Etats Unis par le groupe Westinghouse. Depuis 1998, ce groupe investit 200 millions d'euros afin de commercialiser cette technologie en 2003 sur le marché des générateurs de 250 kW de puissance. Les prix visés avoisinent les 1000 euros le kWe, ce qui représente un prix assez compétitif pour la cogénération de puissance de type industriel. Les installations de type pile à combustibles étant très souples, Siemens Westinghouse a également projeté de construire une « mini centrale de 3MWe en assemblant plusieurs modules de 250 kWe, couplés à une turbine à gaz, dont le rendement global sera proche de 75% [6].

I.7.3 Structures monolithiques

La technologie monolithique permet une plus grande compacité et des densités de courant plus élevées figure 8. (c). En effet, la puissance spécifique attendue est proche de 4kW/dm³. Cependant, peu d'informations sont disponibles sur l'état d'avancement de cette technologie développée par le groupe Américain Honeywell.[7]

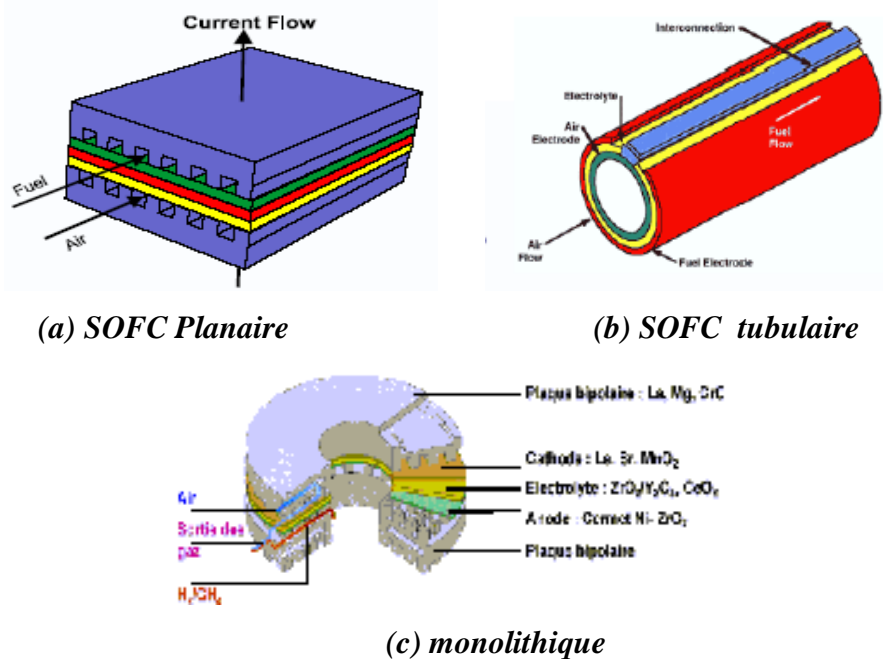


Figure 8: les différentes configurations géométriques de la pile SOFC [4].

I.8 Avantages et Inconvénients

- Avantages

Les raisons pour lesquelles les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur pour la production d'électricité stationnaire et embarquée, sont:

- Un bon rendement électrique, même à charge partielle;
- Une faible émission de polluants (en fonction du combustible utilisé) ;
- Une architecture modulaire et compacte;
- De faibles émissions sonores;
- L'absence de pièce mobile.

Le rendement électrique varie en général entre 20 % et 65 % pour la pile seule. Il faut cependant tenir compte du système complet avec tous les auxiliaires: compresseurs, pompes, échangeurs, reformeur, etc. Le fonctionnement sous pression ou en sur-stœchiométrie en combustible et en air améliore cette valeur. Une spécificité des piles est que le rendement électrochimique augmente à charge partielle, contrairement à celui des machines thermiques (turbines à gaz, moteurs ...).[3]

Les piles à combustible sont présentées comme un atout pour la lutte contre la pollution, en particulier pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système énergétique dépendent fortement du combustible employé et de son origine. Les polluants à considérer sont: les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂ et le CH₄, le CO, les NO_x (oxydes d'azote), les particules carbonées, et les poussières . Les véhicules et les installations utilisant de l'hydrogène sont classés « zéro émissions ». Ceux qui ont un reformeur sont des « basses émissions» ou « ultra basses émissions ». Globalement, du puit à la source, on peut avoir un très large spectre de résultats selon la façon de produire l'hydrogène. Cependant, on obtient les plus faibles émissions lorsque le véhicule ou l'installation utilise une pile fonctionnant à l'hydrogène, celui-ci étant produit par électrolyse à partir d'électricité renouvelable. En revanche, les contraintes pour l'environnement peuvent être plus élevées si l'électricité provient d'une centrale thermique ou nucléaire, même si dans ces deux derniers cas, les rejets sont de natures très différentes. Les piles sont constituées de cellules élémentaires connectées en parallèle ou en série. Il est possible d'adapter le nombre de cellules et leur surface active pour obtenir une gamme de puissance allant de quelques kilowatts à plusieurs mégawatts. Pour les applications portables, les piles ont une densité volumique de puissance supérieure aux piles classiques ou aux batteries avec un temps de recharge plus court (voire nul).(Figure 9).

Les piles à combustible sont silencieuses. Seuls certains auxiliaires comme les compresseurs, les pompes ou les ventilateurs produisent un léger bruit. Les véhicules à pile à combustible et les installations stationnaires s'intègrent donc parfaitement dans un environnement urbain ou résidentiel.



Figure 9. Assemblage d'une pile à combustible (cas d'une PEMFC) [8].

- Inconvénients

Les inconvénients associés aux piles à combustible sont liés à leur manque de développement:

- Coût trop élevé de production et de maintenance;
- Durée de vie trop faible;
- Gestion thermique délicate;
- Disponibilité insuffisante de l'hydrogène.

Le plus gros problème actuellement reste le prix. Pour les applications automobiles, le prix des piles est de 50 à 100 fois supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Le surcoût n'est que de 20 % à 50 % pour les applications stationnaires il se répartit entre la pile proprement dite, le reformeur et l'onduleur CC/CA.[8]

La plupart des piles à combustible ne sont encore que des prototypes et nous avons peu de renseignements sur leur durée de vie, si ce n'est qu'elle reste insuffisante. Les objectifs sont quelques

milliers d'heures pour l'automobile contre 40000 heures ou plus pour les applications stationnaires. On trouve dans la littérature plusieurs exemples de piles testées pour leur fiabilité et leur durée de vie : un système de cogénération avec une pile SOFC de Siemens - Westinghouse d'une puissance électrique de 100 kW a fonctionné environ 17 000 h . Plusieurs systèmes PEMFC de Plug Power ayant une puissance électrique de 5 kW ont fonctionné environ 12000 h et des petites installations AFC d'Orbiter Fuel Cell ont fonctionné 15000 h [8].

La pile à combustible doit être intégrée au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile ou éventuellement l'utiliser pour le reformage ou pour l'habitat. Cela impose donc un système de refroidissement efficace mais simple. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur: cela dépend beaucoup du type de pile employée et du type d'application.

Utiliser de l'hydrogène à grande échelle suppose que l'on ait réglé les problèmes liés à son stockage et à sa distribution. Tout autre combustible que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur², une contrainte importante en espace, en poids et en temps de démarrage du véhicule. On oppose souvent l'hydrogène au méthanol, à l'essence et à l'éthanol. Pour les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble logique, car il est peu polluant (s'il ne contient pas de soufre) et il est l'un des seuls combustibles pour lesquels on ait déjà un infrastructure de distribution.[8]

Chapitre II

Les piles à oxyde solide SOFC
tubulaire

II.1 La pile SOFC tubulaire

Deux types généraux de cellules tubulaires sont en cours de poursuite, les cellules avec une grande Diamètre (> 15 mm) et cellules microtubulaires à très petit diamètre (<5 mm) [15].

Dans le design tubulaire le plus commun, lancé par Westinghouse Electric Corporation (maintenant Siemens Westinghouse Power Corporation), la cellule, Les composants sont déposés sous la forme de couches minces sur un tube cylindrique. Dans Les premiers modèles, ce tube était constitué de zircone calcique stabilisée. [15]

Un exemple avec la pile à combustible de Siemens Westinghouse (Figure 10). Siemens Westinghouse a été le pionnier dans la conception et le développement technologique de la configuration tubulaire. Cette configuration présente l'avantage de résister à de fortes températures malgré la dilatation importante des matériaux. C'est en effet la seule configuration qui, grâce à sa géométrie reste étanche aux gaz, contrairement aux autres configurations (plane et monolithique).[15]

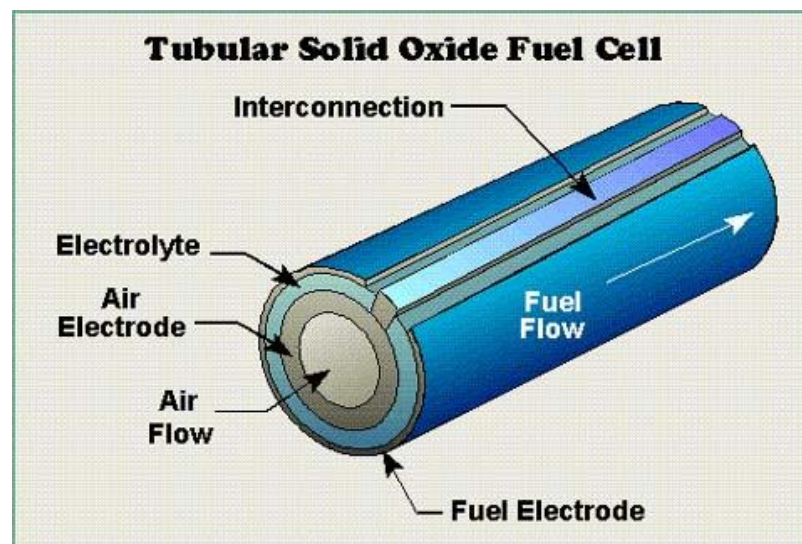


Figure 10. Cellule tubulaire de la pile Siemens-Westinghouse.[15]

Source : Siemens-Westinghouse.

II.1.2 Présentation rapide du procédé de fabrication d'une cellule tubulaire

Chez Siemens, la cathode joue le rôle de support mécanique pour les autres matériaux actifs de la cellule. Un tube de manganite de Lanthane dopé (cf matériau de cathode), de 1,9 mm d'épaisseur, est obtenu par extrusion et frittage. Il présente une porosité voisine de 35%. Ce tube est ensuite recouvert d'une fine couche d'électrolyte sur la totalité de la surface à l'exception d'une bande de 9 cm de large le long du tube. Cette bande est recouverte d'une couche étanche de matériau d'interconnexion. L'anode est enfin déposée sous forme d'une

couche poreuse sur la totalité de l'électrolyte, à l'exception d'une étroite zone au voisinage du matériau d'interconnexion. [15]

II.1.3 Circulation des fluides dans une cellule tubulaire

L'oxygène est injecté à l'intérieur de la cellule électrochimique à l'aide d'un tube céramique à une pression comprise entre 3 et 4 bars et à une température de 600°C environ. Le combustible circule quant à lui à l'extérieur de la cellule. Il est également sous pression entre 3 et 4 bars. L'utilisation de gaz légèrement comprimés augmente encore la cinétique des réactions du cœur de pile (Figure 11) .

Entre 50 et 90% du combustible est oxydé électrochimiquement. Une partie du combustible non oxydé est remise en circulation dans le cœur de pile. L'autre partie est brûlée et la chaleur sert à préchauffer l'air et le combustible avant d'entrer dans la pile. Ces imbrûlés peuvent aussi être redirigés vers une turbine à gaz. [9]

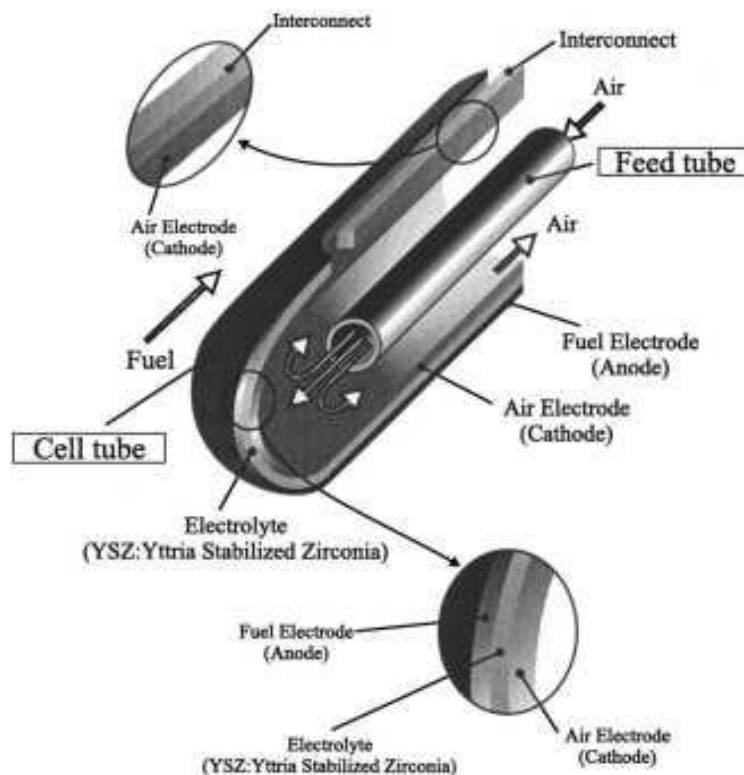
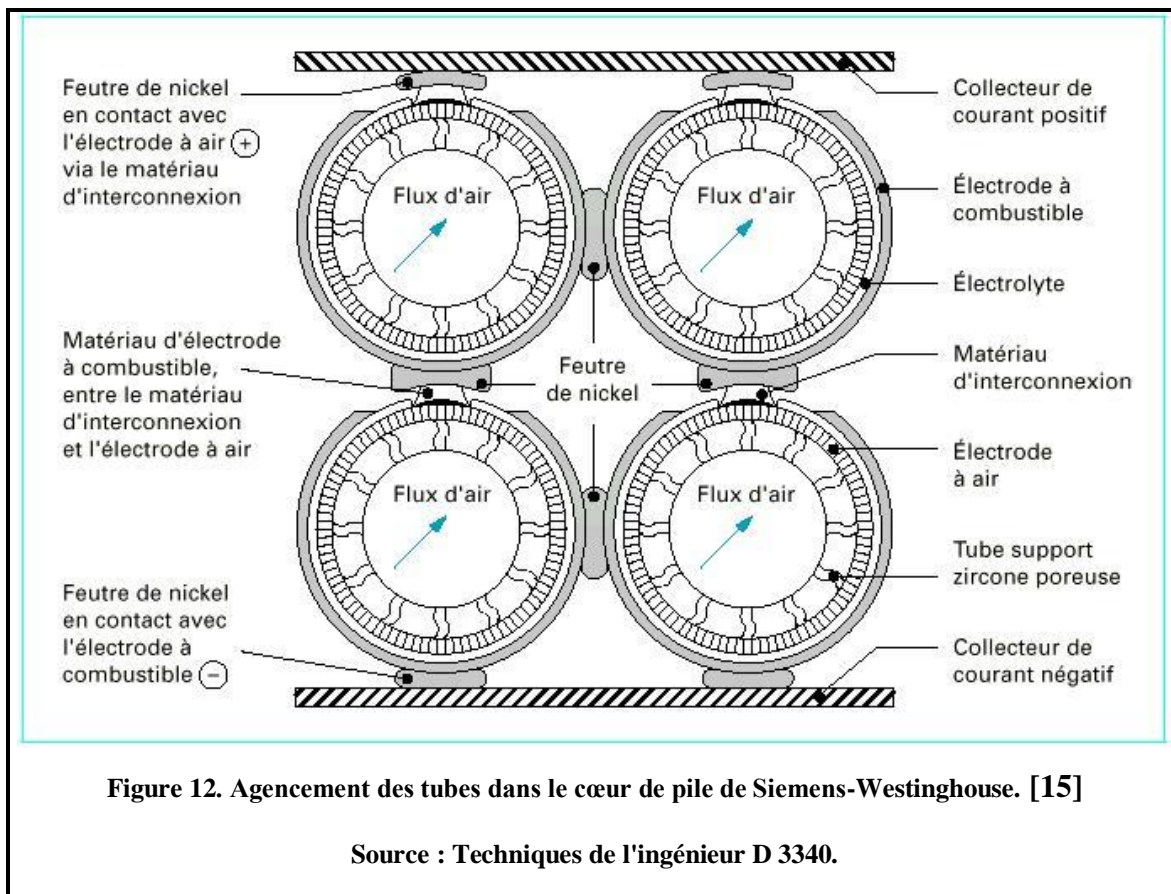


Figure 11 : pile à combustible à SO de géométrie tubulaire.[9]

II.1.4 Agencements des cellules élémentaires dans le cœur de pile

Les cellules élémentaires (les tubes) sont installées les unes collées aux autres dans une cuve. Elles sont reliées entre elles par des matériaux d'interconnexion.

Les coussinets de nickel (réalisés en feutres de nickel) permettent d'absorber la dilatation de l'ensemble des matériaux. Le type d'assemblage de ces cellules est dit « série parallèle » (Figure 12) . En effet, chaque ligne de cellule assemblée en parallèle correspond à une pile standard délivrant 0,65 V. L'ensemble de ces couches assemblées en série permettent de délivrer une tension continue en sortie de la pile de $N \cdot 0,65 \text{ V}$ (N correspondant au nombre de « couches » de cellules). [15]



II.1.5 Durée de vie de la configuration tubulaire

Dans la configuration tubulaire, le rapport surface active/volume est voisin de $1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, ce qui est relativement modeste par rapport à d'autres configurations. Il est important de signaler que cette configuration ne nécessite pas de scellement. Des tests de longue durée (>50000 heures) de SOFC ont révélé une vitesse de décroissance du potentiel inférieure à $0.5\%/1000 \text{ h}$.

Durant ces dernières années, des générateurs de 25, 100 et même récemment de 220 kW construits par Siemens-Westinghouse mettant en œuvre cette configuration, ont été testés avec succès par de nombreuses compagnies d'électricité et de gaz.[3]

II.2. La modélisation thermodynamique et électrochimique des piles à combustibles.

La première étape dans la compréhension du fonctionnement d'une pile à combustible, est de définir ses performances idéales. Une fois les performances idéales déterminées, on pourra déduire et calculer les pertes pour décrire le fonctionnement réel. La section suivante est une description des phénomènes thermodynamiques qui caractérisent les performances idéales. On s'intéressera ensuite aux performances actuelles des piles à combustible.

II.2.1 Energie libre de Gibbs, tension à vide

Généralement, un bilan d'énergie nécessite la connaissance de l'énergie apportée à un système et de celle qu'il fournit. Dans le cas des piles à combustible, l'énergie fournie est électrique et thermique et est facilement quantifiée. L'énergie apportée représente l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile (figure 13).

Pour une réaction électrochimique, on se base sur l'énergie libre de Gibbs qui représente l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements de pression ou de volume [2]. En effet, ces derniers n'interviennent pas dans la conversion d'énergie dans la pile à combustible puisque la réaction électrochimique a lieu à pression et température constantes.

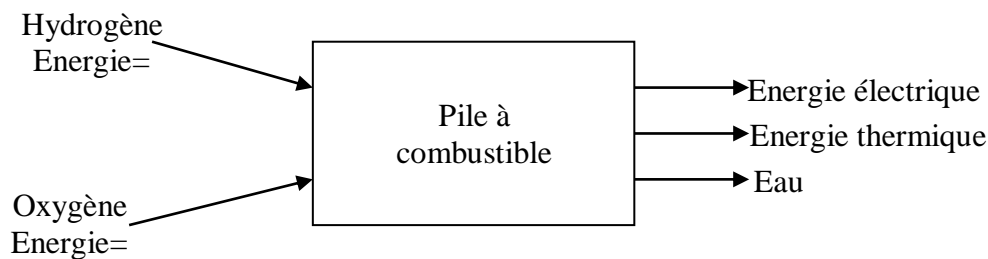


Figure 13. Entrées/sorties d'une pile à combustible [6].

Pour une réaction chimique, l'énergie ressemble à un potentiel et ce qui entre en compte, ce sont les variations d'énergie.

C'est la variation de l'énergie de Gibbs de formation ΔG de la réaction chimique entre produits et réactifs qui est importante. Elle s'exprime par :

$$\Delta G = G_{\text{produis}} - G_{\text{réactifs}} \quad (3)$$

Si l'on considère la réaction hydrogène/oxygène de la pile



$$D'o\grave{u} \Delta G = G_{H_2O} - G_{H_2} - 0.5.G_{O_2} \quad (5)$$

L'utilisation de ΔG dépend de la température et de l'état liquide ou gazeux des produits (tableau 3).

Température (°C)	$\Delta G(kJ/mole)$
25 (eau liquide)	-237.2
80 (eau liquide)	-228.2
100 (eau gazeuse)	-225.2
200 (eau gazeuse)	-220.4
1000 (eau gazeuse)	-177.4

Tableau 3. Variation de l'énergie de Gibbs de la réaction H_2/O_2 pour différentes températures [12]:

Le travail électrique maximal (W_{el}) obtenue par une pile à combustible fonctionnant à température et à pression constante est donné par la variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction électrochimique [1], [12] :

$$W_{el} = \Delta G = -n.F.E \quad (6)$$

$$D'o\grave{u} E = -\frac{\Delta G}{n.F} \quad (7)$$

Si l'on considère le cas où les réactifs et les produits sont à l'état standard, alors

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (8)$$

Où n est le nombre d'électrons participant à la réaction, F est la constante de Faraday et vaut 96487 coulombs et E la tension à vide d'une cellule idéale et E^0 est le potentiel réversible standard, à température et pression données.

La réaction (4) peut être utilisée soit pour produire de l'énergie électrique, soit de la chaleur. Le travail maximum disponible pour une source de combustible est relié à l'énergie libre de la réaction dans le cas d'une pile à combustible, cependant l'enthalpie (chaleur) de la réaction est une quantité pertinente dans le cas d'une machine thermique, et s'écrit:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (9)$$

Où la différence entre ΔG et ΔH est proportionnelle à la variation d'entropie de formation (ΔS). La quantité maximum d'énergie électrique disponible est ΔG et la quantité totale d'énergie thermique disponible est ΔH . La quantité de chaleur produite par une pile à combustible, si la réaction est réversible, est $T.\Delta S$. Les réactions dans les piles à combustible entraînant un changement négatif d'entropie produit de la chaleur, cependant celles qui

entraînent un changement positif de l'entropie vont extraire de la chaleur à l'environnement, si la production de la chaleur est plus faible que l'absorption.

II.2.2 Rendement d'une cellule

Le rendement d'une conversion d'énergie est défini comme étant la quantité d'énergie électrique produite relative à la variation de l'enthalpie (communément référencée à l'énergie thermique) qui est dégagée lorsqu'un réactant réagit avec un oxydant [2] :

$$\eta = -\frac{\text{Energie utile}}{\Delta H} \quad (10)$$

Avec η rendement.

Dans le cas idéal d'un convertisseur électrochimique tel que les piles à combustible, la variation de l'énergie libre de Gibbs de formation ΔG de la réaction est disponible comme énergie électrique utile à la température de conversion. Le rendement d'une pile à combustible s'exprime donc par :

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (11)$$

Dans la réaction hydrogène/oxygène de la pile à combustible, deux cas sont à considérer :

- lorsque la formation de H_2O est sous forme liquide, on a $\Delta H = -285.84 \text{ kJ/mole}$;
- lorsque la formation de H_2O est sous forme de vapeur, on a $\Delta H = -241.83 \text{ kJ/mole}$.

Dans le premier cas, on appelle cette valeur pouvoir calorifique supérieur (PCS), dans le deuxième cas pouvoir calorifique inférieur (PCI). La différence des deux valeurs représente la chaleur latente de vaporisation.

Si l'on suppose que la pile transforme toute l'énergie disponible dans les gaz en électricité, on a :

$$E = \frac{-\Delta H}{2.F} \quad (12)$$

La valeur maximale de la tension à vide est égale à 1,48 V en utilisant le PCS et elle est égale à 1,25 V dans l'autre cas. Ce cas de figure, purement théorique, correspond à un rendement de 100 % où il n'y a pas création d'entropie.

On peut donc exprimer le rendement électrique d'une pile à combustible par le rapport entre cette tension et la tension effectivement délivrée :

$$\eta_{el} = \frac{V}{1.48} \quad (13)$$

Avec η_{el} rendement électrique.

Il est aisé de constater que lorsque la tension d'une cellule est élevée, on obtient un meilleur rendement électrique. Cependant, cela correspond à de faibles densités de puissance (figure 14).

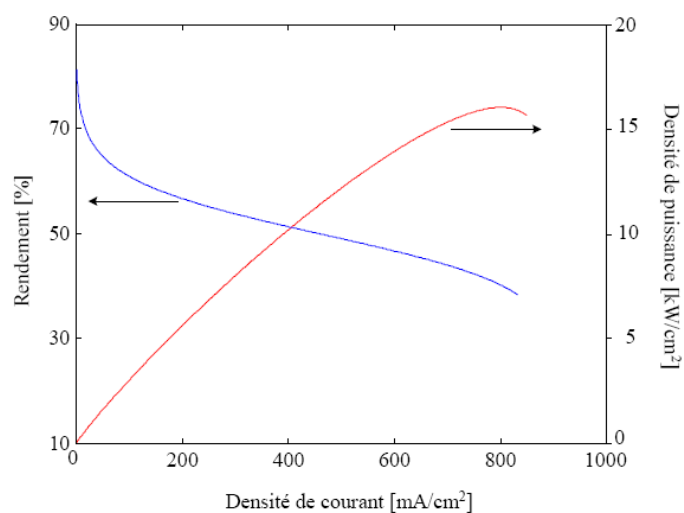


Figure 14. Rendement (bleu) et puissance (rouge) de la pile à combustible [12].

II.2.3. Comparaison du rendement d'une pile à combustible avec celui d'un moteur Thermique

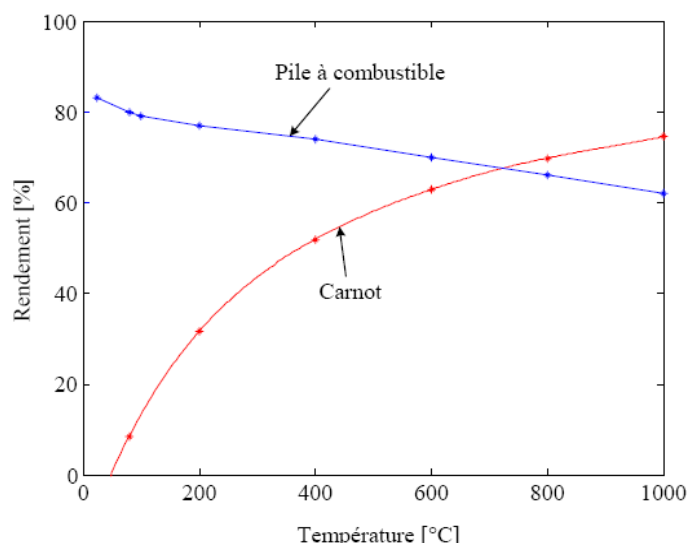


Figure 15. Comparaison des rendements d'une pile à combustible et d'un moteur thermique [12].

On mentionne souvent que les piles à combustible ont un meilleur rendement que les moteurs thermiques car elles ne sont pas sujettes aux limitations du cycle de Carnot et donc, ne sont

pas soumises au deuxième principe de la thermodynamique. Néanmoins, cela n'est pas toujours vrai, en particulier à températures élevées (figure 15).

II.2.4. Variation des performances des piles à combustible

Les performances des piles à combustible peuvent être affectées par plusieurs variables de fonctionnement (température et pression, utilisation des réactifs, densité du courant) et autres facteurs (impureté des gaz, vieillissement) qui influencent le potentiel théorique de la cellule .

a- Performances idéales

Les performances idéales d'une pile à combustible dépendent des réactions électrochimiques qui ont lieu entre les différents combustibles possibles et l'oxygène.

Pour pouvoir atteindre des rendements suffisants, les piles à combustible à faible température (PEMFC, AFC, PAFC) requièrent l'utilisation de métaux nobles pour l'électrocatalyse à l'anode et à la cathode. L'hydrogène (H_2) est le seul combustible acceptable pour ce type de piles. Pour les piles à haute température de fonctionnement (MCFC et SOFC), le choix du combustible, ainsi que des catalyseurs, est plus grand.

Le monoxyde de carbone (CO) est un poison pour les métaux nobles tel que le platine dans les piles à basse température, mais il sert en revanche à l'oxydation de l'hydrogène dans les piles à combustible à haute température où les catalyseurs sont à base de métaux non nobles tels que le nickel (Ni).

On peut remarquer que H_2 , CO et CH_4 sont susceptibles de subir une oxydation à l'anode. Mais actuellement une part très faible de l'oxydation du CO et du CH_4 est utilisée.

Les performances idéales d'une pile à combustible, qui sont définies par le potentiel de Nernst équation (14), L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal (E^0) et le potentiel idéal à l'équilibre pour d'autres conditions de température et de pression.

Donc une fois le potentiel aux conditions standard connu, on peut déterminer la tension pour n'importe quelles conditions de température et de pression en utilisant cette équation. En accord avec l'équation de Nernst pour la réaction de l'hydrogène, le potentiel idéal d'une pile à une température donnée peut être augmenté en augmentant la pression des réactifs. Et on observe en effet des améliorations dans les performances des piles à haute pression.

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène produit de l'eau, mais lorsque le combustible utilisé contient du carbone, du dioxyde de carbone est aussi produit. Pour les MCFC, le

dioxyde de carbone est nécessaire à la réaction à la cathode pour maintenir une concentration en CO_2 constante dans l'électrolyte.

Le CO_2 étant produit à l'anode et consommé à la cathode dans les MCFC, et les concentrations à l'anode et à la cathode n'étant pas nécessairement égales, l'équation de Nernst exprimé comme suit [12].

$$E_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \right] \quad (14)$$

La différence de potentiel théorique dans les conditions standard (E^0), entre le potentiel d'une électrode à oxygène et celui d'une électrode à hydrogène est de 1.23 V en circuit ouvert lorsque l'eau est produite sous forme liquide et de 1.18 V pour la formation de vapeur d'eau.

La force électromotrice peut également être exprimée comme la variation d'énergie libre lors de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. On montrera plus tard que la variation d'énergie libre augmente lorsque la température de la pile décroît et que le potentiel idéal d'une pile est proportionnel au changement de l'énergie libre standard. La figure II.7 montre la relation entre le potentiel standard (E^0) et la température.

La figure montrant le potentiel pour les piles à haute température, le potentiel correspond à une réaction où l'eau est produite sous forme gazeuse.

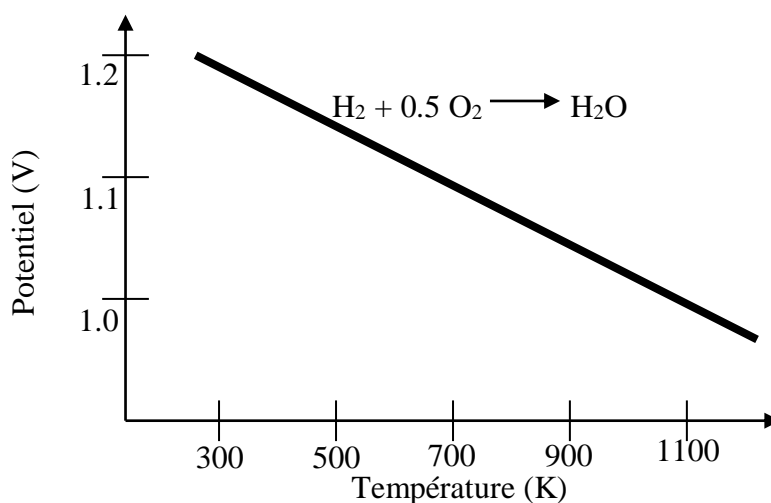


Figure 16. Évolution du potentiel en fonction de la température [12].

Pour la réaction générale on a :



Le changement d'énergie libre s'exprime par:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^\gamma D^\delta}{A^\alpha B^\beta} \quad (16)$$

Lorsque l'on substitue les équations (6) et (8) dans l'équation (16), on trouve:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^\gamma D^\delta}{A^\alpha B^\beta} \quad (17)$$

Qui est la forme générale de l'équation de Nernst. Pour la réaction globale, le potentiel de la pile augmente lorsque l'activité (la concentration) des réactifs augmente et lorsque l'activité des produits décroît.

b- Performances actuelles

Comparativement à un moteur à combustion interne, les piles à combustible ne sont soumises aux limitations du cycle de Carnot, leur rendement énergétique théorique est donc plus élevé. Il correspond au rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau ΔG_0 sur l'énergie thermique ΔH_0 délivrée par la réaction.

En réalité, ce rendement est de 83% lors de la formation de l'eau liquide ($\Delta H_0 = -283 \text{ kJ/mole}$) et de 95% pour l'eau gazeuse ($\Delta H_0 = -242 \text{ kJ/mole}$) et ceci à 25°C. A des températures plus élevées (1000°C), ce rendement descend à 74%. Ceci est le rendement énergétique maximal ne tenant pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé.

La tension utilisable lorsque la pile est parcourue par un courant raisonnable, s'éloigne de l'équilibre à cause des pertes irréversibles montrées à la figure II.8. De nombreuses sources contribuent à des pertes irréversibles dans une pile à combustible.

Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources: la polarisation d'activation (η_{act}), la polarisation ohmique (η_{ohm}), et de la polarisation de concentration (η_{conc}). Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel idéal E , une chute de la tension V :

$$V = E - \text{pertes} \quad (18)$$

Comme on peut le constater sur la figure II.8, à faible densité de courant, la polarisation d'activation est dominante. Les pertes ohmiques, qui sont directement proportionnelles à la densité de courant, deviennent ensuite prépondérantes sur une large gamme de densité de courant. Et enfin, à hautes densités de courant, les pertes dues au transport du gaz deviennent dominantes.

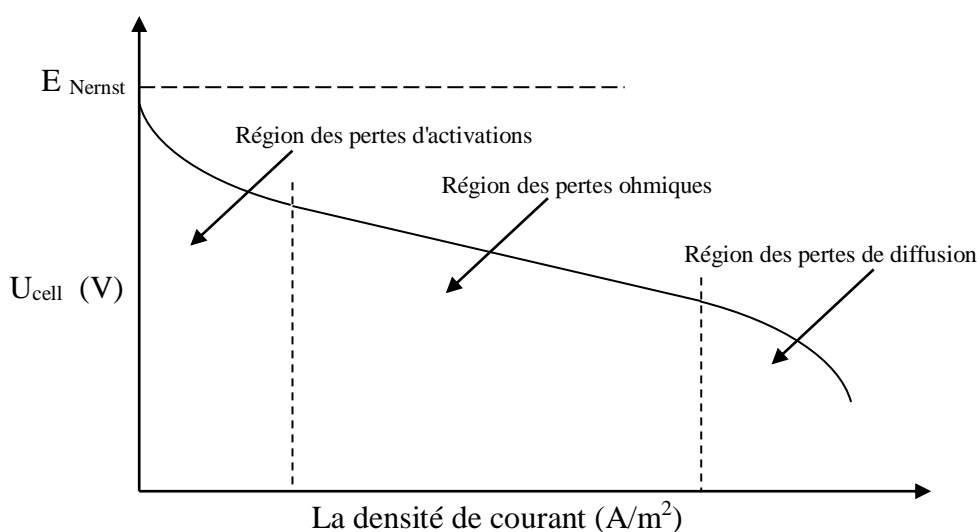


Figure 17 : Différentes pertes de tension en fonction de la densité de courant
Au niveau d'une P A C [12].

II.2.5 les différentes pertes dans les sofc

II.2.5.1 Polarisation d'activation (Charge transfert kinetics)

La polarisation d'activation est présente quand le taux d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlé par le ralentissement de la cinétique pour cette électrode. En d'autres termes, la polarisation d'activation est directement reliée au taux de la réaction électrochimique. Dans les deux cas, pour qu'une réaction chimique ou électrochimique puisse démarrer, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation. Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation (η_{act}) sont supérieures à 50-100 mV, η_{act} est décrit par l'équation générale suivante [1]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (19)$$

Où α est le coefficient de transfert électronique.

II.2.5.2 Polarisation ohmique

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique.

L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante [12]:

$$\eta_{ohm} = i.R \quad (20)$$

Où i est la densité de courant traversant la pile et R la résistance totale de la pile.

II.2.5.3 Polarisation de concentration (Mass Transport)

Lorsque, à une électrode, il y a une perte de potentiel dû à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration: la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse.

A des densités de courants élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration.

On peut exprimer ces pertes par l'équation suivante [1]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (21)$$

Où i_L est la densité de courant limite.

II.2.6 Le rendement du système global

Les piles à combustibles SOFC atteignent déjà des rendements très élevés en cogénération (de l'ordre de 60 à 75%). Ces hauts rendements sont dus :

A la température élevée qui accélère la cinétique des réactions et augmente le taux de conversion du combustible. Le taux de gaz naturel sortant de l'ensemble du système est nul.

Le cœur de pile a un rendement élevé (de l'ordre de 95%)

La récupération de la chaleur évite de la faire partir en « fumée ». Pour une pile de 200kW électriques, la puissance thermique que la pile pourra débiter en parallèle est 120kW. Les piles SOFC sont donc vraiment très intéressantes pour la cogénération. Pour d'autres applications, elle fabriquerait trop de chaleur (automobile).

La pression et les gaz imbrûlés dans le cœur de pile peuvent être recyclés pour alimenter une turbine à gaz. Les gaz rejetés par la pile sont utilisés pour préchauffer les combustibles.

Une pile SOFC sans turbine de 100kW électrique, fonctionne actuellement en Hollande. Elle peut débiter jusqu'à 140kWe mais délivre en moyenne 110kWe. Le rendement de la partie électrique est de 46%, mais la pile délivre encore 64kW thermiques utilisés en cogénération.

Le prochain test crucial pour la filière sera la première pile SOFC pressurisée couplée à une turbine à gaz, le tout développant une puissance de 250kW. Le rendement électrique attendu est de 57%.

Dans le futur on prévoit que les piles SOFC auront les meilleurs rendements des machines fonctionnant au gaz naturel et seront aussi les moins polluantes. Le rendement électrique devrait être de 60 à 70% pour des rejets de moins de 5 ppm de polluants (Nox, Sox, CO...). La pile devrait également avoir un taux de défaillance très faible de par la faible quantité d'éléments mécaniques.[12]

Chapitre III

Modélisation numérique du transfert thermique dans les SOFCs tubulaire

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les équations mathématiques qui régissent les phénomènes de transfert thermique dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) tubulaire qui on a classé en deux parties, dans la première partie on va montrer les phénomènes de l'électrochimie dans la pile SOFC tubulaire et on va citer trois modèles de calcul d'après la bibliographie et la température de fonctionnement et la densité de courant et aussi suivant la configuration géométrique, dans la deuxième partie on a présenté la modélisation bidimensionnelle et unidimensionnelle qui montre les phénomènes de transfert de chaleur dans les différentes parties de la pile SOFC (électrolyte et électrodes) suivant les différentes type de source de chaleur et suivant la configuration géométrique tubulaire dans les équations de transport de chaleur, dans la même partie on a présenté la solution analytique de l'équation d'énergie avec quelques schémas pour une 1-D cylindrique suivant le rayon de la cellule tubulaire de la pile SOFC .

III.1. Modélisation 0-D:

III.1.1. Modèle de Pakalapati

La réaction globale pour la formation de l'eau à partir de l'hydrogène et l'oxygène, dans une pile à combustible SOFC est donnée par:



Le potentiel de Nernst pour cette réaction, pour une pile à combustible fonctionnant à la pression atmosphérique, est donné par:

$$E_{Nernst} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{X_{H_2O}}{X_{H_2} X_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (2)$$

où ΔG^0 est l'énergie de Gibbs standard échangée pour la réaction de formation de l'eau. D'une façon générale, pour la réaction électrochimique, l'énergie de Gibbs standard échangée est reliée à constante qui s'appelle la constante d'équilibre K , d'après **Pakalapati** :[12]

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3)$$

$$K = k_f / k_b \quad (4)$$

où k_f , k_b sont des constantes de réaction :

$$k_f = k_f^0 \exp(-\alpha_{cat}^f f \eta_{cat}) \quad (5)$$

$$k_b = k_b^0 \exp(-\alpha_{cat}^b f \eta_{cat}) \quad (6)$$

α_{cat}^f et α_{cat}^b sont des coefficients de transfert

$$f = nF / RT \quad (7)$$

k_f^0, k_b^0 sont des constantes qui ont pour expression :

$$k_f^0 = 2 \times 10^0 \text{ s}^{-1}, k_b^0 = 6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

A l'équilibre électrochimique, la surtension $\eta = 0$. Donc la constante d'équilibre

$$K = k_f^0 / k_b^0 \quad (9)$$

Les pertes cathodique et anodique sont données par:

$$i = i_{0,cat} \left[\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^*} \exp(\alpha_{cat}^f f \eta_{cat}) - \frac{C_{O^{2-}}}{C_{O^{2-}}^*} \exp(-\alpha_{cat}^b f \eta_{cat}) \right] \quad (10)$$

$$i = i_{0,an} \left[\frac{C_{H_2} C_{O^{2-}}}{C_{H_2} C_{O^{2-}}^*} \exp(\alpha_{an}^f f \eta_{an}) - \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^*} \exp(-\alpha_{an}^b f \eta_{an}) \right] \quad (11)$$

Avec $i_{0,cat}$ est la densité de courant d'échange cathodique et $C_{O_2}, C_{O_2}^*, C_{O^{2-}}, C_{O^{2-}}^*$ sont respectivement les concentrations d'oxygène et les ions d'oxygène (l'astérisque représente la concentration de référence).

La relation entre courant, surtension est donnée respectivement par les expressions:

$$\eta_{cat} = \frac{1}{\alpha_{cat}^f f} \ln \left(\frac{i}{i_{0,cat}} \right) \quad (12)$$

$$\eta_{an} = \frac{1}{\alpha_{an}^f f} \ln \left(\frac{i}{i_{0,an}} \right) \quad (13)$$

Les pertes ohmiques sont données par l'expression:

$$\eta_{Ohm} = i \cdot R_{eff} = i \cdot \sum_{an}^{cat} \frac{e_k}{\sigma_k} \quad (14)$$

Où R_{eff} est la résistance effective de la cellule, e_k est l'épaisseur de chaque élément et σ_k la conductivité électrique de chaque composant qui figure dans le (Tableau 4).

Tableau 4 : Conductivité électrique [12]

Composant de SOFC	$\sigma \left[\Omega^{-1} \cdot m^{-1} \right]$
Electrolyte	$3.34 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$
Anode	$\frac{95 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1150}{T}\right)$
Cathode	$\frac{42 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1200}{T}\right)$

III.1.2. Modèle d' Aguiar

La tension de Nernst est donnée en fonction des pressions partielles des trois espèces et de la température.

$$E_{Nernst} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (15)$$

L'expression du potentiel de la cellule prend la forme:

$$U_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{Ohm} - \eta_{conc,an} - \eta_{conc,cat} - \eta_{act,an} - \eta_{act,cat} \quad (16)$$

Les pertes ohmiques η_{Ohm} sont dues aux résistances électriques des trois parties solides de la cellule. Cette chute de tension est importante et augmente linéairement avec la densité de courant i . Suivant la loi d'Ohm, les pertes ohmiques sont exprimées comme suit:

$$\eta_{Ohm} = i \cdot R_{Ohm} \quad (17)$$

La résistance interne d'une cellule R_{Ohm} est calculée par:

$$R_{Ohm} = \frac{e_{an}}{\sigma_{an}} + \frac{e_{ele}}{\sigma_{ele}} + \frac{e_{cat}}{\sigma_{cat}} \quad (18)$$

Tels que e_{an} , e_{cat} , e_{ele} , σ_{an} , σ_{cat} , σ_{ele} sont respectivement les épaisseurs et les conductivités électriques/ionique des électrodes et de l'électrolyte.

Les surtensions de concentration sont causées par la diffusion de gaz dans les électrodes poreuses. Ces pertes sont en fonction des pressions partielles des gaz produites et les gaz réactant au niveau des canaux et au niveau des interfaces électrodes/électrolyte. Les pertes de concentration au niveau de l'anode et la cathode prennent les formes suivantes:

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O,TPB} \cdot P_{H_2,f}}{P_{H_2O,f} \cdot P_{H_2,TPB}} \right) \quad (19)$$

$$\eta_{conc,cat} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2,a}}{P_{O_2,TPB}} \right) \quad (20)$$

Pour calculer les pertes de concentration, la relation entre les pressions partielles des trois espèces H_2 , H_2O , O_2 à l'interface (point de contact triple) et la densité de courant est nécessaire. Les pressions partielles des trois espèces au niveau des interfaces électrolyte/électrodes sont en fonction des pressions partielles de ces espèces au niveau des canaux, elles sont exprimées comme suit:

$$P_{H_2,TPB} = P_{H_2,f} - \frac{RT \cdot e_{an} \cdot i}{2FD_{eff,an}} \quad (21)$$

$$P_{H_2O,TPB} = P_{H_2O,f} + \frac{R.T.e_{an}}{2FD_{eff,an}}.i \quad (22)$$

$$P_{O_2,TPB} = P - (P - P_{O_2,a}) \cdot \exp\left(\frac{R.T.e_{cat}}{4FD_{eff,cat}.P}.i\right) \quad (23)$$

Avec $D_{eff,an}$ représente le coefficient de diffusion moyen de l'hydrogène et de la vapeur d'eau dans l'anode et $D_{eff,cat}$ représente le coefficient de diffusion moyen de l'oxygène dans la cathode.

Les pertes d'activations sont causées par la cinétique des réactions dans les électrodes. C'est aux températures plus élevées que ce type de pertes est plus faible. Leurs expressions sont données par des équations non linéaire (équation de Butler-Volmer) :

$$\eta_{act,an} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{P_{H_2,f}}{P_{H_2,TPB}} \cdot \frac{i}{i_{0,an}}\right) \quad (24)$$

$$\eta_{act,cat} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{P_{O_2,a}}{P_{O_2,TPB}} \cdot \frac{i}{i_{0,cat}}\right) \quad (25)$$

Avec α le coefficient de transfert (généralement $\alpha = 0.5$), n le nombre des électrons transférés et i_0 densité de courant d'échange dans les électrodes qui est exprimée par:

$$i_{0,an} = \frac{RT}{nF} . k_{an} . \exp\left(-\frac{E_{an}}{RT}\right) \quad (26)$$

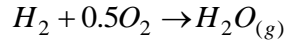
$$i_{0,cat} = \frac{RT}{nF} . k_{cat} . \exp\left(-\frac{E_{cat}}{RT}\right) \quad (27)$$

Tableau 5: Expressions et paramètres [12]

Paramètre	Désignation	Unité
σ_{ele}	$3.34 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$	$\Omega^{-1} . m^{-1}$
σ_{an}	80.E3	$\Omega^{-1} . m^{-1}$
σ_{cat}	8.3 E3	$\Omega^{-1} . m^{-1}$
$D_{eff,an}$	3.66 E - 5	m^2 / s
$D_{eff,cat}$	1.37 E - 5	m^2 / s
k_{an}	6.54 E11	$\Omega^{-1} . m^{-2}$
k_{cat}	2.35 E11	$\Omega^{-1} . m^{-2}$
E_{an}	140	$kJ / mole$
E_{cat}	137	$kJ / mole$
P	1	<i>bar</i>

III.1.3. Modèle de A.C. Burt

Ce modèle électrochimique est basé sur la considération de la réaction globale dans une pile à combustible:



Le potentiel de Nernst est donné par l'expression suivante:

$$E_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{X_{H_2} X_{O_2}^{0.5}}{X_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P}{P^0} \quad (28)$$

Où P et P^0 sont respectivement la pression et la pression de référence. Le potentiel réversible à des conditions standard est relié à l'énergie de Gibbs standard.

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (29)$$

Le potentiel de la cellule est calculé en fonction du potentiel de Nernst et les différentes pertes (pertes ohmiques, pertes d'activation et celles de concentration).

$$U_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{Ohm} - \eta_{conc} - \eta_{act} \quad (30)$$

Ces pertes sont liées à la densité de courant. La surtension d'activation est définie par une relation empirique représentée par les différentes formes des équations de Tafel :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{n\alpha F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (31)$$

Les pertes ohmiques et celle de concentration sont exprimées comme suit :

$$\eta_{Ohm} = i \cdot R_{net} = i \cdot R_{Ohm} \quad (32)$$

$$\eta_{conc} = -\frac{RT}{n\alpha F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (33)$$

Où le i_0 représente la densité de courant d'échange ($i_0 = 5.5E3 A/m^2$), i_L la densité de courant limite ($i_L = 4.E4 A/m^2$) et α le coefficient de transfert ($\alpha = 0.5$), R_{net} la résistance totale de la cellule.

Tableau 6 :Tableaux récapitulatifs [7]

	Potentiel de Nernst	Perte Ohmique
Modèle de Pakalapati	$E_{Nernst} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{X_{H_2O}}{X_{H_2} X_{O_2}^{0.5}}\right)$	$\eta_{Ohm} = i.R_{eff} = i.\sum_{an}^{cat} \frac{e_k}{\sigma_k}$
Modèle d'Aguiar	$E_{Nernst} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}\right)$	$\eta_{Ohm} = i.R_{Ohm}$
Modèle de C.A. Burt	$E_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{X_{H_2} X_{O_2}^{0.5}}{X_{H_2O}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P}{P^0}$	$\eta_{Ohm} = i.R_{net} = i.R_{Ohm}$

Perte d'activation	Perte de concentration	Perte d'activation anodique	Perte de concentration anodique
/	/	$\eta_{an} = \frac{1}{\alpha_{an}^f f} \ln\left(\frac{i}{i_{0,an}}\right)$	
/	/	$\eta_{act,an} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{P_{H_2,f}}{P_{H_2,TPB}} \cdot \frac{i}{i_{0,an}}\right)$	$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2O,TPB} \cdot P_{H_2,f}}{P_{H_2O,f} \cdot P_{H_2,TPB}}\right)$
$\eta_{act} = \frac{RT}{n\alpha F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$	$\eta_{conc} = -\frac{RT}{n\alpha F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$	/	/

Perte activation cathodique	Perte de concentration cathodique
$\eta_{cat} = \frac{1}{\alpha_{cat}^f f} \ln\left(\frac{i}{i_{0,cat}}\right)$	
$\eta_{act,cat} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{P_{O_2,a}}{P_{O_2,TPB}} \cdot \frac{i}{i_{0,cat}}\right)$	$\eta_{conc,cat} = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2,a}}{P_{O_2,TPB}}\right)$
/	/

III.2. Modélisation 2-D :

III.2.1. Modèle physique

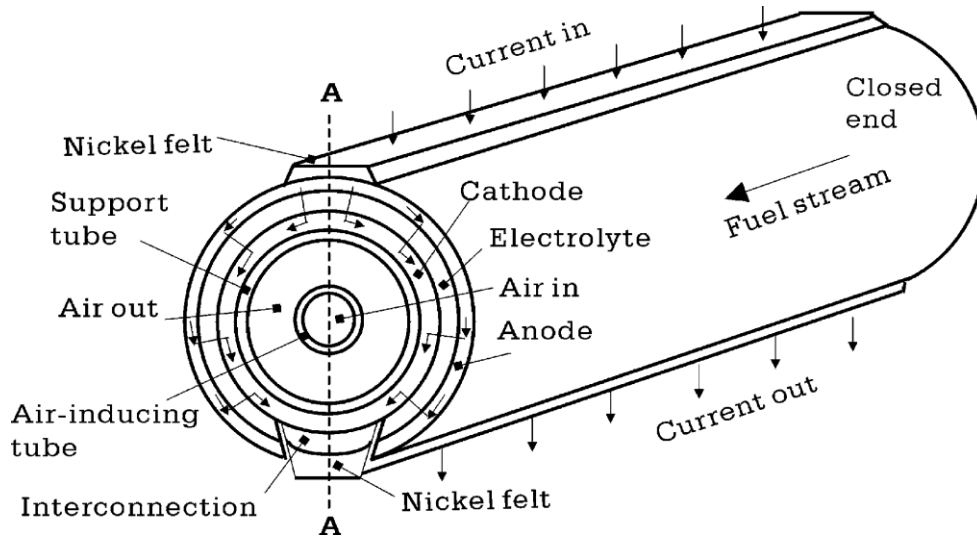


Figure 18: Schéma d'une pile SOFC configuration tubulaire [11]

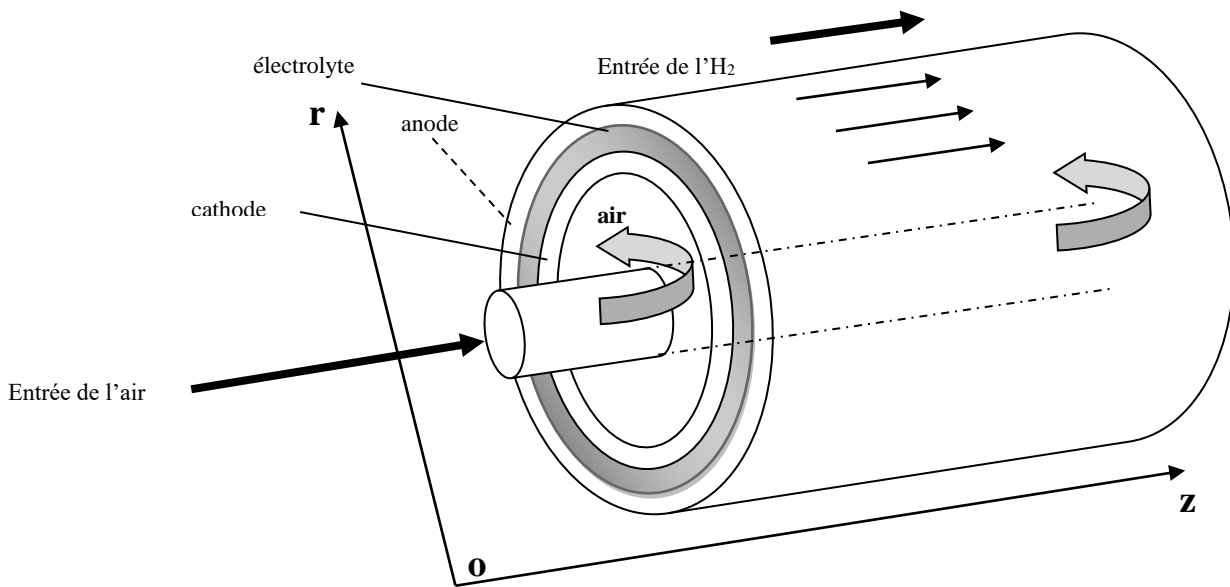


Figure 19: Schéma de l'élément étudié

III.2.2. Modélisation mathématique 2-D:

Ce travail porte essentiellement sur la modélisation thermique d'une pile à combustible à oxyde solide de type tubulaire . (Les figures 18 et 19) montrent la configuration schématique d'une pile à combustible tubulaire unique avec des éléments axiaux utilisés pour les calculs des températures au sein du transfert de chaleur conductif .

Un modèle unidimensionnel, régime stationnaire avec une géométrie tubulaire et reformation interne du gaz naturel utilisé comme combustible. Des hypothèses simplificatrices sont supposées pour les calculs.

Pour le modèle thermique, les hypothèses suivantes sont faites :

- la seule perte considérée est la perte ohmique.(un seule source de chaleur est tenue en compte dans les calculs pour la partie solide de la cellule c'est l'effet Joule).
- L'air entrant du tube d'alimentation en air est préchauffé par l'air en réaction.
- La libération de chaleur et l'absorption résultant de la reformage, du déplacement, des réactions électrochimiques et de la résistance électrique se produisent dans la partie solide de chaque cellule.
- Le transfert de chaleur entre la partie solide et les vapeurs de gaz se produit par transfert de chaleur par convection et Le transfert de chaleur par rayonnement entre la partie solide et les vapeurs à gaz n'est pas ici. C'est parce que l'échange de rayonnement et de convection entre le gaz et le solide était négligeable par rapport au transport conductif.
- Le transfert de chaleur de conduction axiale est uniforme.
- La tension de la cellule à chaque élément est équivalente.
- le gradient de température des vapeurs de gaz dans la direction du flux dépend uniquement du transfert de chaleur par convection entre les parois du tube et le flux de gaz. Pour chaque élément,
- La source d'énergie (source de chaleur interne) dans l'anode , la cathode et l'électrolyte , en effet c'est la somme des trois sources, ohmique, activation et chimique, elle est exprimée comme suit :

$$S_T = S_{Ohm} + S_{act} + S_{chi} \quad (34)$$

Mais dans cette étude on va tenir compte seulement la somme des pertes ohmique pour chaque élément de la cellule et on la considéré comme la seule source interne de chaleur :

$$S_T = S_{Ohm,an} + S_{Ohm,elec} + S_{Ohm,ca} \quad (35)$$

- Les conditions aux limites imposées et les paramètres d'entrée du modèle sont aussi présentés. Les équations d'énergie obtenus sont analytiquement résolus. Le programme numérique réalisé en langage fortran donne la distribution des températures dans la partie solide et suivant l'axe

radiale de la cellule.

- on va supposer que les températures des fluides sont presque les mêmes des surfaces interne (l'air) et externe (le carburant) de la cellule tubulaire.

- pour simplifier les calculs on va prendre la source total comme un source d'énergie interne et constante pour chaque élément de la pile.

III.2.2.1 Equations d'énergie en 2-D .

a- Electrolyte

- Equation d'énergie

De l'énergie est transportée par conduction dans l'électrolyte de la pile. Les effets des pertes ohmiques dans l'électrolyte sont pris en considération par un terme additionnel de la source dans l'équation de bilan d'énergie, ainsi l'équation de conservation d'énergie bidimensionnelle dans les coordonnées cylindriques en regime stationnaire est donnée par:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{eff,ele} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff,ele} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_{T,ele} = 0 \quad (36)$$

☞ *Le terme de source*

La source d'énergie qui existe dans l'électrolyte d'une pile SOFC est due aux pertes ohmiques ; elle est exprimée comme suit :

$$S_{T,ele} = S_{Ohm,ele} = \frac{i^2}{\sigma_{ele}} \quad (37)$$

b- Anode

- Equation d'énergie

L'énergie calorifique est transportée par conduction et convection dans l'anode de la pile. Les effets des pertes ohmique et activation dans l'anode sont pris en considération par un terme additionnel de la source dans l'équation de bilan énergétique ainsi l'équation de conservation d'énergie bidimensionnelle et permanent est donnée par:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{eff,an} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff,an} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_{T,an} = 0 \quad (38)$$

☞ *Le terme de source*

Les sources d'énergie qui peuvent exister dans l'anode d'une pile SOFC sont de trois types, source due aux pertes ohmiques, source due aux pertes d'activation et source de chaleur due à la réaction électrochimique (exothermique).

La source due aux pertes ohmique s'exprime comme suit :

$$S_{Ohm,an} = \frac{i^2}{\sigma_{an}} \quad (39)$$

c- Cathode

- Equation d'énergie

L'énergie calorifique est transférée par la conduction et convection dans la cathode de la pile. Les effets des pertes ohmiques sont pris en considération par un terme qui est la source dans l'équation de bilan énergétique.

L'équation de conservation d'énergie bidimensionnelle et permanent est donnée par:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{eff,cat} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff,cat} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_{T,cat} = 0 \quad (40)$$

Le terme de source

Les sources d'énergie qui peuvent exister dans la cathode d'une pile SOFC sont deux sources, source due aux pertes ohmique et une source due aux pertes d'activation

La source due aux pertes ohmique s'exprimé comme suit :

$$S_{Ohm,cat} = \frac{i^2}{\sigma_{cat}} \quad (41)$$

Cette source énergétique (source thermique) dans la cathode est donc de la source ohmique.

Le terme source global peut s'exprimer comme suit :

$$S_T = S_{Ohm,cat} + S_{Ohm,elec} + S_{Ohm,an} \quad (42)$$

III.3 Modélisation mathématique 1-D:

III.3.1. Modèle physique:

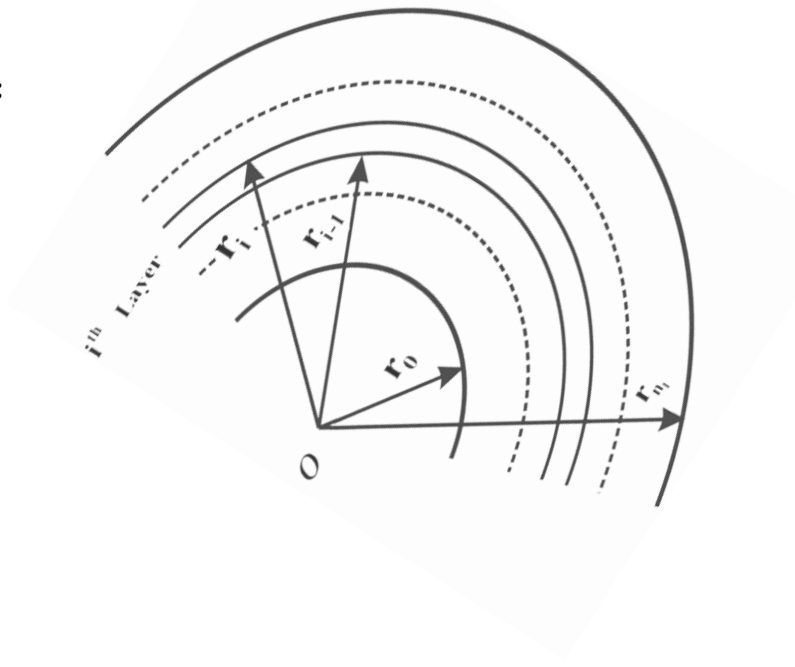


Figure 20: schéma de transfert thermique conductif cylindrique : l'axe radiale

III.3.1. Modèle Mathématique:

Les équations (36), (38) et (40) s'écrivent de façon générale dans deux dimensions cylindriques suivant r et z :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_T = 0 \tag{43}$$

Pour étudier le transfert de chaleur conductif à une seule dimension cylindrique et Suivant l'axe radiale l'équation (57) devient :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + S_T = 0 \tag{44}$$

Cette équation peut aussi s'écrire pour un milieu homogène et isotrope :

Pour simplifier les calculs on va prendre dans certains cas :

$$\lambda_{ca} \approx \lambda_{an} \approx \lambda_{elec} \approx \lambda \tag{45}$$

Et $S_T = cte$ (constant pour simplifier les calculs).

$$r \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{dT}{dr} = - \frac{S_T \cdot r}{\lambda} \tag{46}$$

$$\frac{d}{dr} \left(r \cdot \frac{dT}{dr} \right) = - \frac{S_T \cdot r}{\lambda} \tag{47}$$

Une première intégration donne :

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{S_T}{2\lambda} \cdot r + \frac{A}{r} \quad (48)$$

Après on obtient :

$$T(r) = -\frac{S_T}{4\lambda} \cdot r^2 + A \cdot \ln(r) + B \quad (49)$$

Si on choisit comme conditions aux limites :

$$T = T_i \quad \text{pour} \quad r = r_1$$

$$T = T_o \quad \text{pour} \quad r = r_4$$

On obtient :

$$A = \frac{T_o - T_i}{\ln(r_4 / r_1)} + \frac{S_T}{4\lambda} \cdot \frac{r_4^2 - r_1^2}{\ln(r_4 / r_1)} \quad (50)$$

Et

$$B = \frac{T_i \cdot \ln(r_4) - T_o \cdot \ln(r_1)}{\ln(r_4 / r_1)} + \frac{S_T}{4\lambda} \cdot \frac{r_1^2 \cdot \ln(r_4) - r_4^2 \cdot \ln(r_1)}{\ln(r_4 / r_1)} \quad (51)$$

Et la densité de flux est :

$$\varphi = -\lambda \cdot \frac{dT}{dr} = \frac{S_T \cdot r}{2} - \frac{\lambda \cdot A}{r} \quad (52)$$

Donc la formule finale utilisée pour les calculs c'est l'équation suivante :

$$T(r) = -\frac{S_T}{4\lambda} \cdot r^2 + \left\{ \frac{T_o - T_i}{\ln(r_4 / r_1)} + \frac{S_T}{4\lambda} \cdot \frac{r_4^2 - r_1^2}{\ln(r_4 / r_1)} \right\} \cdot \ln(r) + \left\{ \frac{T_i \cdot \ln(r_4) - T_o \cdot \ln(r_1)}{\ln(r_4 / r_1)} + \frac{S_T}{4\lambda} \cdot \frac{r_1^2 \cdot \ln(r_4) - r_4^2 \cdot \ln(r_1)}{\ln(r_4 / r_1)} \right\} \quad (53)$$

III.3.2. Résolution numérique

L'effet Joule dans les trois parties solides de la pile SOFC (électrodes poreuses et l'électrolyte) est considéré comme la seule source de chaleur.

L'effet des pertes de chaleurs de type Ohmique sur le profil de température dans les électrodes et dans l'électrolyte solide de SOFC est étudié. Ces pertes sont prises en considération dans le terme source de l'équation générale de l'énergie. L'effet de configuration géométrique sur le champ de température est encore étudié.

Pour les données numériques des coefficients et les paramètres utilisées dans le programme comme l'indique le tableau suivant :

Tableau 7: Expressions et paramètres [2]

Paramètre	Désignation	Unité	Paramètre	Désignation	Unité
σ_{ele}	$3.34 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	e_{ele}	50	$\mu.m$
σ_{an}	80.E3	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	e_{an}	100	$\mu.m$
σ_{cat}	8.3 E3	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	e_{cat}	150	$\mu.m$
λ_{ca}	11	$W.K^{-1} \cdot m^{-1}$	λ_{an}	2	$W.K^{-1} \cdot m^{-1}$
λ_{an}	2.7	$W.K^{-1} \cdot m^{-1}$	λ_{an}	2	$W.K^{-1} \cdot m^{-1}$
λ_{elec}	6	$\Omega^{-1} \cdot m^{-2}$	$T_{s_{an}}$	2	$W.K^{-1} \cdot m^{-1}$
h_{fuel}	20	$W.K^{-1} \cdot m^{-2}$	$T_{s_{cat}}$	873	k
h_{air}	3	$W.K^{-1} \cdot m^{-1}$	$r_1 = r_{an}$	15	$m.m$
T_{fuel}	1173	k	L	50	cm

III.3.3 Conditions aux limites

Calcul de la temperature à la surface interne de la cathode : $\varphi = h_{fuel} \cdot s \cdot (t_{s_{cat}} - t_{fuel})$

Calcul de la temperature à la surface externe de l'anode : $\varphi = h_{air} \cdot s \cdot (t_{s_{an}} - t_{air})$

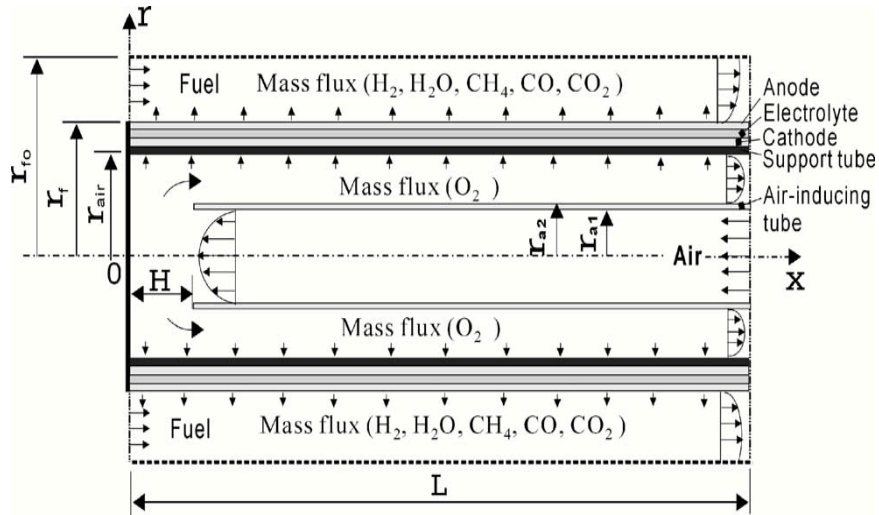


Figure 21 : Domaine d'étude de la pile SOFC tubulaire.[10]

✓ Conditions à l'entrée du tube d'injection d'air :

$$T = T_i = t_{air}, \quad r = r_1 = r_{an}$$

✓ Conditions à la sortie cathode:

$$T = T_o = t_{fuel}, \quad r = r_4 = r_{cat}$$

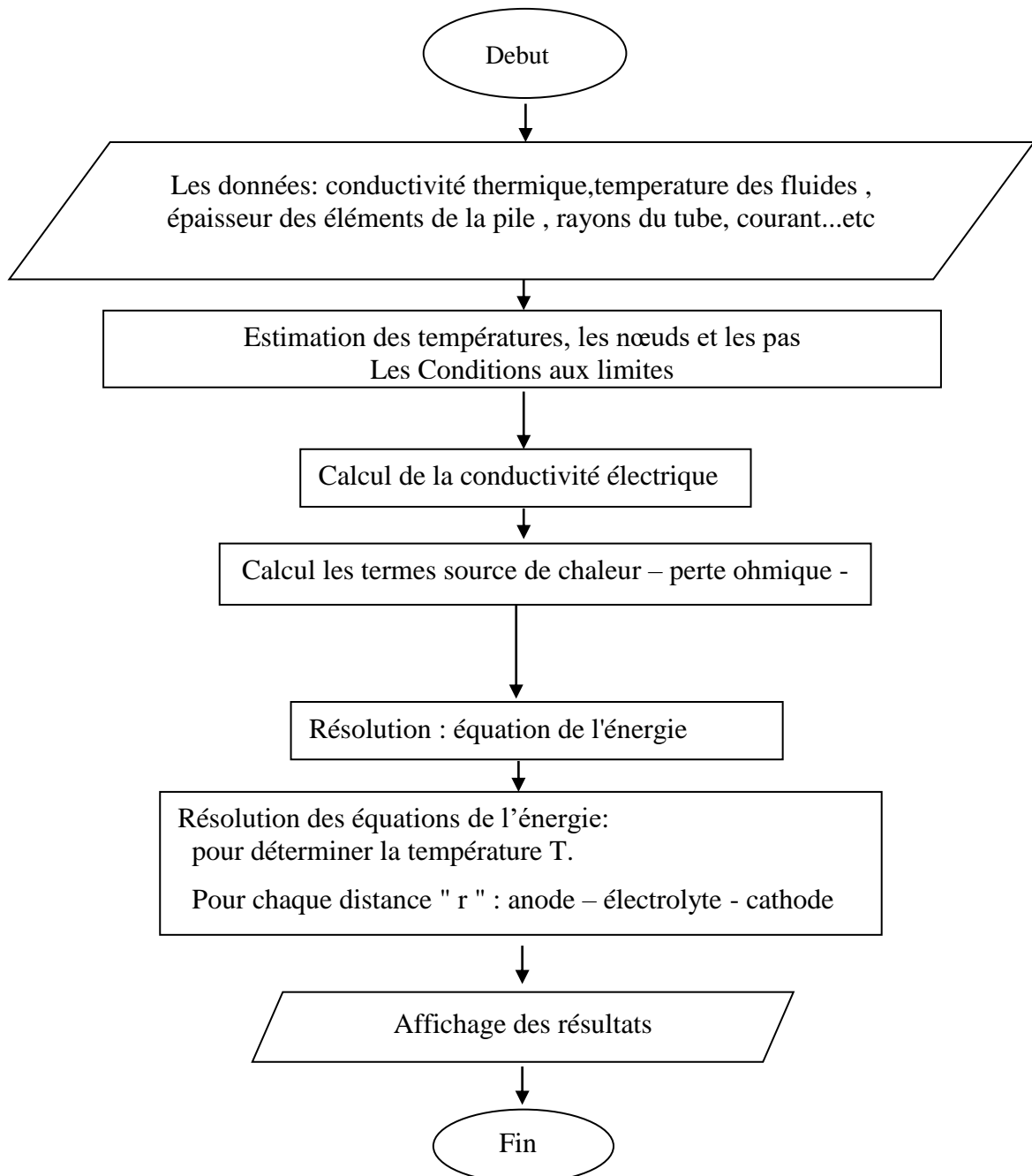
Tableau 8:Données partie solide [12]

Paramètres	Anode (Ni-YSZ)	Electrolyte (YSZ)	Cathode (LSM)	Unités
σ	$\frac{95 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1150}{T}\right)$	$3.34 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$	$\frac{42 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1200}{T}\right)$	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
Epaisseur	1000	100	300	μm
c_p	400	400	400	$J / kg \cdot K$
λ	11	2.7	6	$w / m \cdot K$
e	300	100	200	μm
Rayon du tube d' injection d'air	20			mm

Tableau 9:Données des fluides[12]

Paramètres des fluides	fuel	air	Unités
c_p	5000	2000	$J / kg.K$
ρ	0.58	0.2	kg / m^3
μ	$2.3 E - 5$	$2.3 E - 5$	$kg / m.s$
P	1	1	bar
T	1130	970	K

III.3.4 Organigramme de calcul



III.4 Résultats et discussion:

Introduction

Les résultats obtenus sont analysés pour trois types de configurations géométriques **AS** et **CS** et **ES**. Effet de la configuration géométrique: Pour une température et tension imposées, les pertes par effet Joule et ses influence sur la performance de la pile.

III.4.1- L'effet de l'épaisseur sur le champ de température :

Les résultats sont pris à densité de courant $j=35 \text{ mA/cm}^2$, $T_{\text{san}}=1140 \text{ k}$, $t_{\text{scat}}=873 \text{ k}$

1- Cas de T-sofc à anode supportée :

Tableau 10 : anode supportée

Elément	Anode	Electrolyte	Cathode
Epaisseur (μm)	1500	150	500

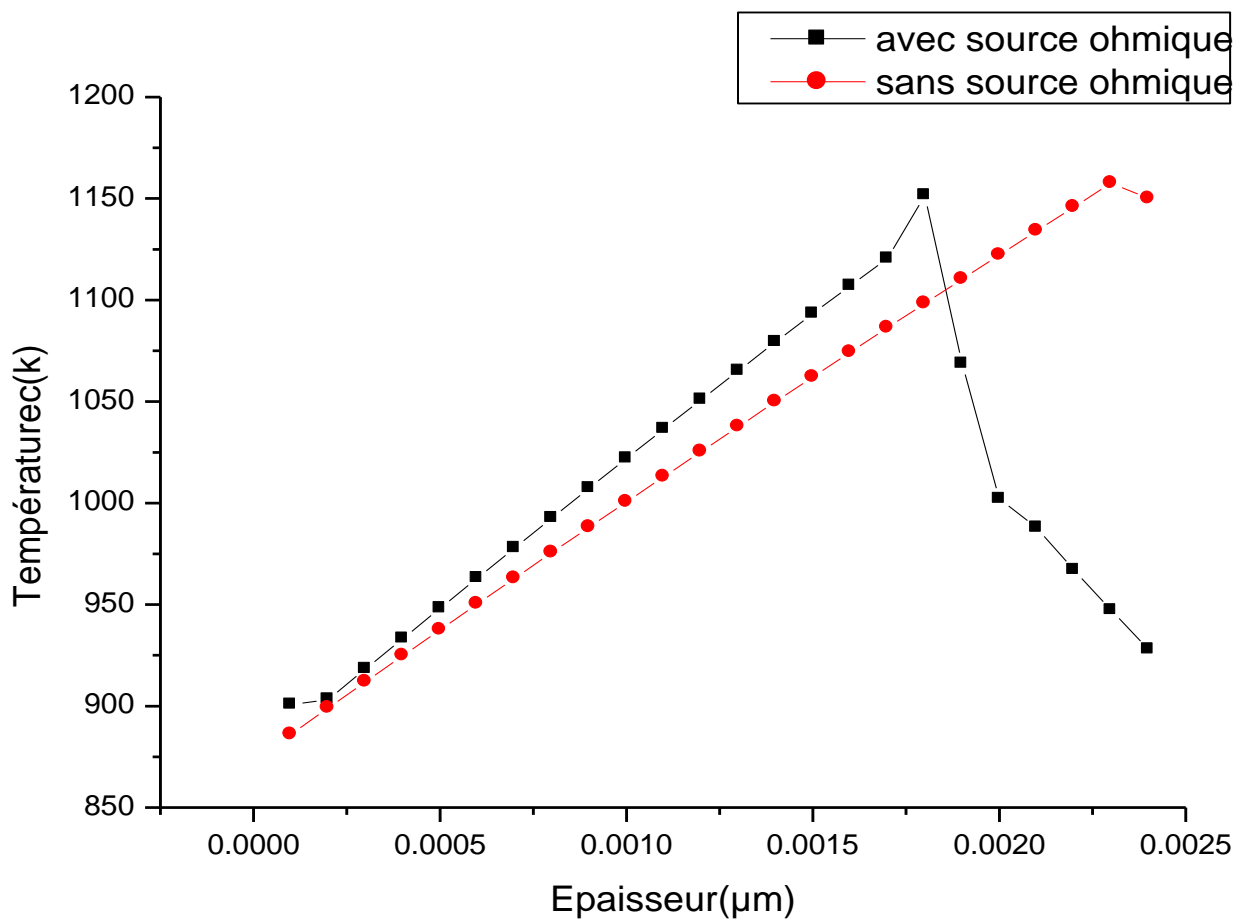


Figure 22 : Profile de T(r) ,anode supportée

2- Cas de T-sofc à cathode supportée :

Tableau 11 : cathode supportée

Elément	Anode	Electrolyte	Cathode
Epaisseur (μm)	500	150	1500

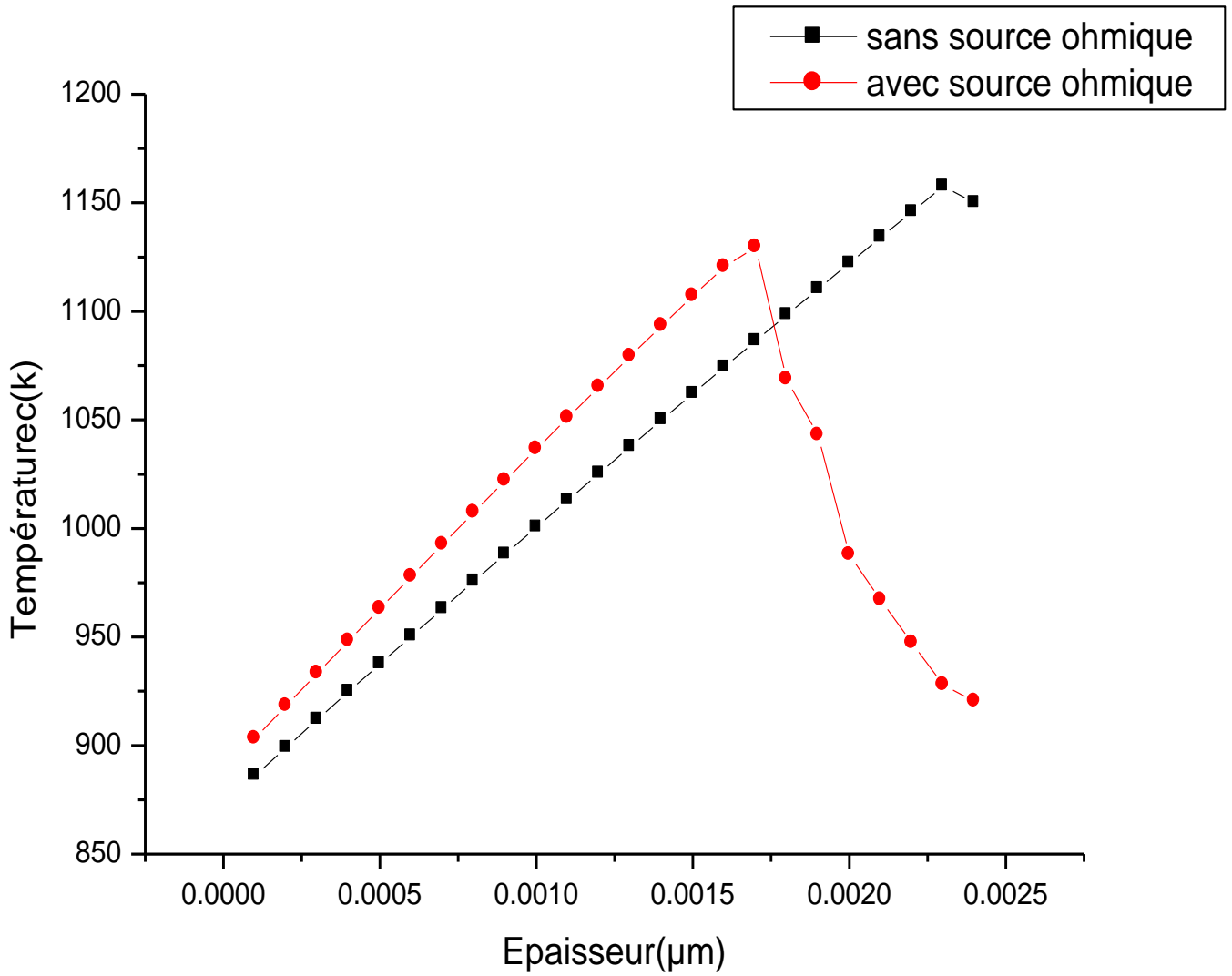


Figure 23 : Profile de T(r) ,cathode supportée

3- Cas de T-sofc à électrolyte supportée :

Tableau 12 : électrolyte supportée

Elément	Anode	Electrolyte	Cathode
Epaisseur (μm)	200	1500	150

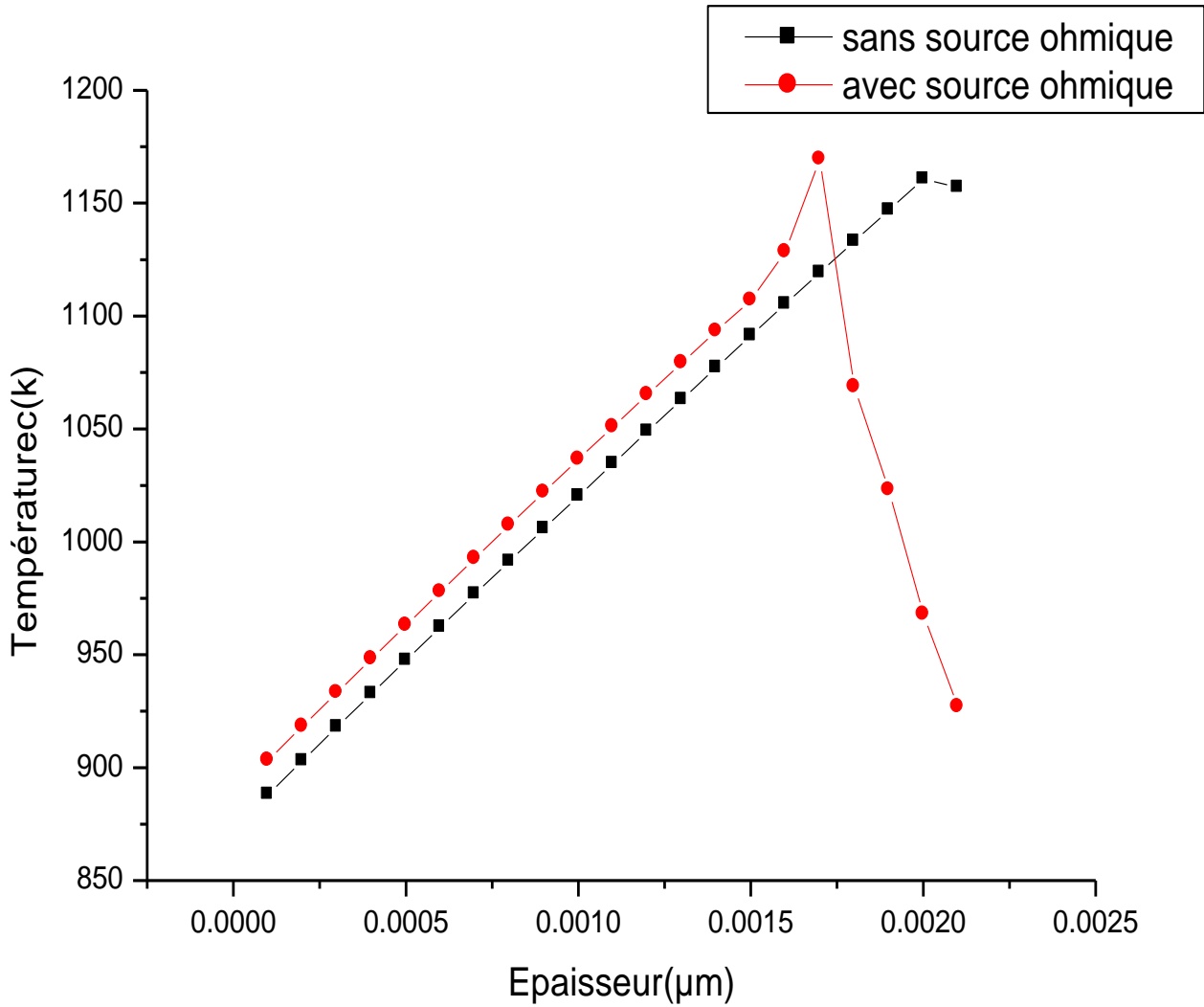


Figure 24 : Profile de T(r) ,électrolyte supportée

III.4.2- L'effet de la densité de courant sur le champ de Température

Les résultats sont pris pour les données du tableau anode supportée.(Figure 25)

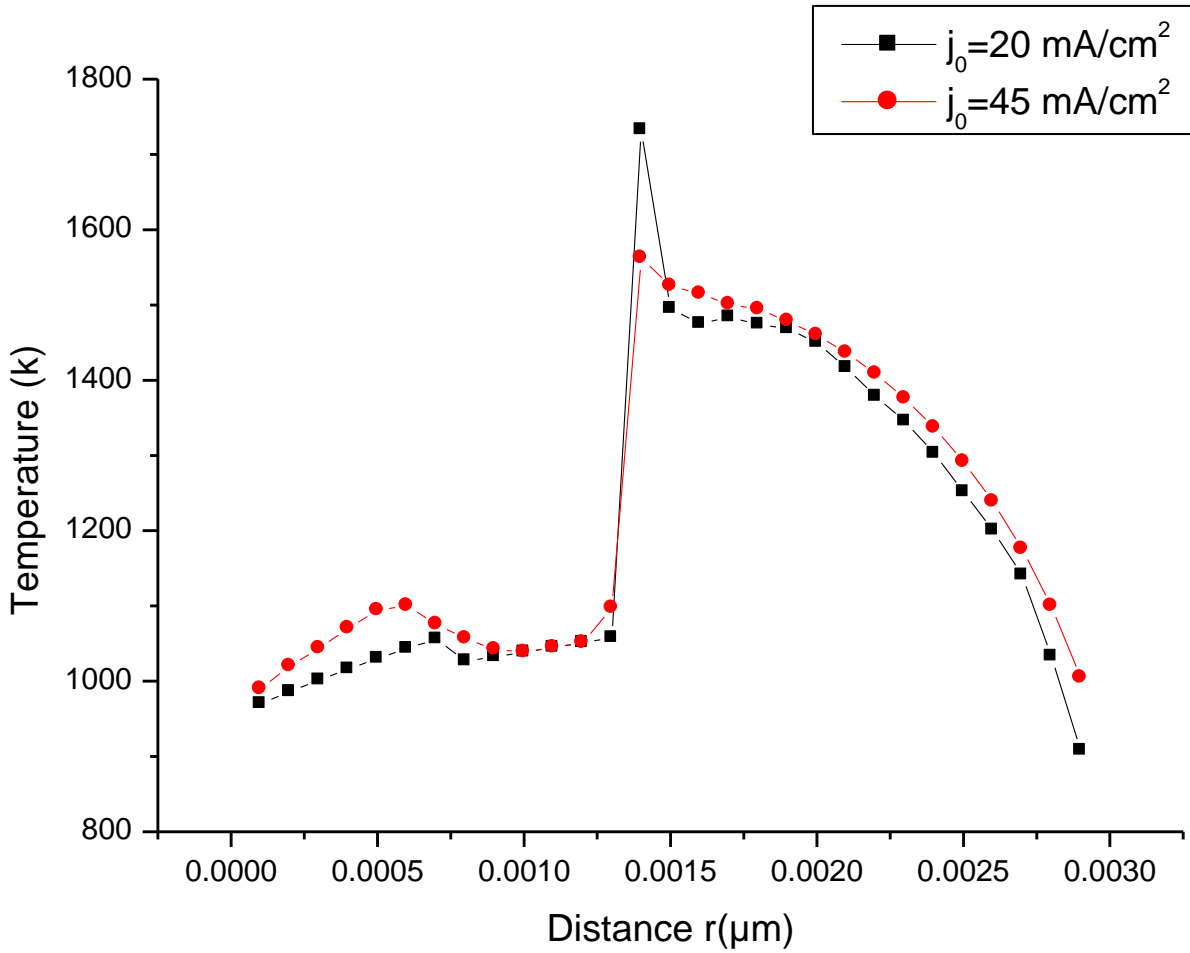


Figure 25 : Profile de T(r) ,l'effet du source ohmique

III.4.3- Discussions et interprétations:

D'après les résultats obtenus dans la partie de l'effet de l'épaisseur de la cathode; l'anode et l'électrolyte dans les courbes (figure 22) , (figure 23) et (figure 24) :

On constate que l'épaisseur de l'électrolyte a un effet dominante que les deux autres et il a augmenté la température dans l'électrolyte puisque ce dernier est un élément qui sert à faire passer les ions et un isolant électrique sépare les deux électrodes

donc L'augmentation de T à cause des pertes ohmiques qui sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et aussi à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique .

Et on peut dire que les pertes ohmique sont liées principalement à l'épaisseur de l'électrolyte, c'est pour ça pour baisser la température de la cellule tubulaire il faut diminuer l'épaisseur de l'électrolyte en améliorant sa conductivité ionique tous ça pour une meilleure performance.

D'après les courbes précédentes on peut voir une baisse légère de la température au coté de l'anode où se trouve le carburant (CH₄ou H₂) et où la réaction de formation d'eau s'est faite La formation d'eau faire baisser légèrement la chaleur de l'anode .

On peut constater aussi l'influence de la densité du courant (l'effet Joule) sur la distribution de la chaleur dans le tube puisque on a :

$$\eta_{ohm} = i.R$$

Aussi la résistivité de l'élément étudié influe sur la résistance ohmique et à La perte ohmique , tous ça cause l'augmentation de temperature c-a-d la qualité des matériaux des électrodes et de l'électrolyte

Conclusion générale

Ce travail est basé sur l'étude de la performance de la pile à combustible à oxyde solide de forme tubulaire .

D'après les analyses des résultats obtenus, il est apparu que l'électrolyte joue un rôle principale dans les piles de type Sofc.

L'effet de l'épaisseur de la cathode, le champ de température est discuté dans le cas de la source de chaleur de type ohmique puisqu'il est la source dominante dans la pile SOFC.

Les résultats montrent l'influence du modèle et la densité de courant sur les champs de temperature dans la partie solide de la cellule sofc tubulaire.

L'élévation de la température dans la partie solide d'une cellule de la pile SOFC tubulaire est montrée dans le plan parallèle au sens de l'écoulement de gaz plan section du tube . Les valeurs maximales de température sont localisées suivant la nature de source de chaleur, et l'effet de l'épaisseur de l'élément visé . On a observé dans les deux plans (/r et /oz) que les températures maximales se trouvent dans les mêmes endroits. L'élévation maximale de température est causée par la source de chaleur due à l'effet Joule. La réaction chimique provoque la moins faible augmentation de température. Les plus hautes valeurs de températures sont localisées dans les endroits situés au contact de l'interconnecteur, cette région se comporte comme une barrière à la propagation de la chaleur. Par contre, la partie solide de la pile située entre deux canaux, (coté anodique et coté cathodique), présente moins d'élévation de température, à cause de l'évacuation de la chaleur à travers les gaz qui s'écoulent dans les canaux.

Les performances de ce type de pile sont atteintes grâce à une haute température de fonctionnement (de 600 à 800 °C). Cependant, cette importante température entraîne des difficultés au niveau de la conception et limite leur durée de vie. Pour que la technologie des piles à combustible de type SOFC devienne compétitive et applicable industriellement, il apparaît donc nécessaire d'apporter de nouvelles solutions techniques pour mieux maîtriser leur élaboration afin d'augmenter leur durée de vie et de réduire leur coût. Il apparaît notamment nécessaire d'optimiser et/ou de développer les électrodes et l'électrolyte le cœur de la pile par des technologies de traitement de surface , l'amélioration de l'architecture des édifices existants, et la nécessité de réduire la température de fonctionnement de cette dernière afin d'en améliorer la durée de vie et la compétitivité.

Références

- [1] Chassagnette Nicolas, La pile SOFC destinée à la cogénération, étude de procédé ,janv2002.
- [2] Docent Jinliang Yuan, So fuel cells, nov 2008.
- [3] EG,G , Fuel cell Handbook (seventh Edition) ,Nov 2004.
- [4] H. Abdenebi.Effet de températures d'hydrogène sur le gradient d'une sofc planaire à AS 2011
- [5] H ben Moussa ,B Zitouni, Etude de l'effet thermique des différentes polarisations dans une pile à combustible de type SOFC.revue des energies renouvelables 2007.
- [6] Hocine Ben Moussa ,Multi modélisation des phénomènes thermiques dans les piles type SOFC planaire .2007 – HAL archives ouvertes –
- [7] Hocine Mahcene , Etude des causes d'augmentation de la température dans une pile à oxyde solide SOFC : Etude bidimensionnelle du champ de température. Thèse de doctorat .univ KM Ouargla 2012.
- [8] Mihai RADULESCU ,Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC.thèse de doctorat univ. Nancy1 2006
- [9] Pei-Wen Li , Numerical Modeling and Performance study of a Tubular SOFC. 2004
- [10] Pei-Wen Li ,Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack.2003
- [11] Ricardo de la Torre Garcia, Production of micro-tubular sofc ,april2011.
- [12] Saighi Slimane, Etude numérique de l'effet des phénomènes de transfert de chaleur ,de masse et de charge sur la performance d'une pile à combustible de type sofc planaire,mémoire de magistère 2006-2007 , univ de Batna.
- [13] S.Campanari ,Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. 2004
- [14] Zitouni Bariza ,Etude numérique des phénomènes de transfert dans les piles à combustible à oxyde solide de type planaire ,univ de Batna .2007
- [15] Wanwilai Kraipech Evans ,The simulatios of tubular sofcsm, 2011.
- [16] Wayne Doherty , Simulation of a tubular Sofc stack Operating on Biomass syn-gas using Aspen plus .2009