



**Université Kasdi Merbah Ouargla**

**FACULTE DES SCIENCES  
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**

N° d'ordre :  
N° de série :

**DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE ET ELECTRONIQUE**

**Mémoire**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

**Spécialité : Mécanique énergétique**

**Option : Thermo énergétique**

Présenté par :

**Aissa Touahir**

**Thème**

**SIMULATION NUMERIQUE DE TRANSFERT DE CHALEUR DANS  
UNE PILE SOFC SOUS L'EFFET DES DIFFERENTS PARAMETRES DE  
FONCTIONNEMENT ET DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES**

**Soutenu publiquement le : .. / 06/ 2008**

**Devant le jury composé de :**

Mr. N. Settou	Professeur	Université d'Ouargla	Président
Mr. M. Zeroual	Maître de Conférences	Université de Batna	Examineur
Mr. H. Bouguettaia	Maître de Conférences	Université d'Ouargla	Examineur
Mr. M. Saidi	Professeur	Université d'Ouargla	Examineur
Mr. H. Ben Moussa	Professeur	Université de Batna	Rapporteur
Mr. H. Mahcene	M. Assistant	Université d'Ouargla	Co-rapporteur

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents qui m'ont soutenu et contribué pleinement dans l'aboutissement et la réussite de mon parcours scolaire.

Je dédie également ce travail à la mémoire de mon défunt frère Abdel Fattah que Dieu ait son âme et l'accueil en son Vaste Paradis.

Je dédie aussi ce modeste travail à mes benjamins frères Om El kir, Khaled que je chéris tant.

Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères et à tous les membres de ma famille surtout mes oncles, grande mère et mon défunt Grand père Ahmed.

A la fin je dédie très chaleureusement ce travail à tous mes chers amis surtout le personnel de la station SP2.

# Aissa

## Remerciements

### *Au nom de Dieu le Miséricordieux par essence et par excellence*

Avant tout je remercie le Dieu le tout puissant.

Je remercie mes parents.

Je suis très honoré de la présence à ce jury de Messieurs, N. Settou, M. Zeroual (université de Batna) qui a voulu participer à cette soutenance malgré l'éloignement, H. Bouguettaia, M. Saidi et leur suis reconnaissant d'avoir pris le temps d'examiner ce mémoire.

Monsieur le professeur BEN MOUSSA Hocine, mon directeur de mémoire, a su me prodiguer, tout au long de ce travail, conseils et encouragements; qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Une mention particulière à Monsieur Mahcene Hocine co-rapporteur, enseignant à l'université d'Ouargla qui m'a beaucoup aidé et avec sa disponibilité journalière ses bons conseils et pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je remercie tous les enseignants du département de mécanique de l'université d'Ouargla qui ont contribué à ma formation, toute ma famille et mes amis surtout H. Belahia.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, en particulier *l'équipe de la pile à combustible* de l'université d'Ouargla.

Aissa Touahir

## I.1 Historique

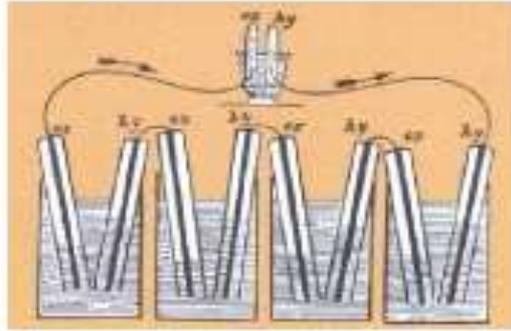
En 1780, Luigi Galvani (1737 – 1798) a mise en évidence ce qu'il a appelé "électricité animal" : en reliant deux plaque de métaux différents (cuivre et fer), il a provoqué la contraction de jambes de grenouille; son explication était l'existence d'une électricité intrinsèque au corps de la grenouille. Alessandro Volta (1745 – 1827) réfuté cette explication en 1792 et démontré que ce sont les métaux différents qui produisent l'électricité et la fermeture du circuit qui conduit à la contraction observée. Il a continué ses expériences et publié en 1800 ses résultats qui l'ont conduit à concevoir la première pile électrique (qui est un empilement – d'où le nom de pile – de disques métalliques de zinc de cuivre séparés par un tissu ou un carton imbibé d'acide ou d'eau salée).

Les premières piles avaient une durée de fonctionnement d'une vingtaine de minutes. Elles ont ouvert la voie à de nombreuses expériences. La pile de Volta est donc la première source d'énergie électrique indépendante disponible.

Deux anglais, William Nicholson (1753 -1815) et Anthony Carlisle (1768 – 1840) apprennent l'invention de la pile par Volta et se lancent dans leur propre construction la même année. Ils remarquent des bulles de gaz qui se forment dans la goutte d'eau autour d'un contact; puis ils prennent l'eau du canal New River et constatent que lorsque les deux fils de la pile sont plongés dans cette eau, des bulles de gaz se forment : c'était la première décomposition de l'eau, la première électrolyse en 1800 [1].

En 1806, Sir Humphry Davy (1788-1829) produit de l'oxygène et de l'hydrogène en effectuant l'électrolyse de l'eau distillée. En 1838, un professeur de l'université de Bâle, Christian Friedrich Schonbein (1799-1869) réalise l'électrolyse de l'eau en appliquant un courant aux bornes de deux électrodes en platine au sein d'un tube en *U*. En coupant le courant, il observe l'apparition d'un courant généré par les gaz, de sens inverse à celui qu'il avait imposé: l'électrolyse inverse de l'eau était née. Parallèlement, un anglais William Robert Grove (1811-1896), homme de loi à l'origine a amélioré la pile électrique et s'est intéressé aussi à l'électrolyse. Il a développé l'idée que si l'on pouvait séparer l'eau en ses constituants par l'électricité, on devrait pouvoir effectuer la réaction inverse. Ce phénomène est le principe de base des piles à combustible. En 1839, Sir W.R. Grove, qui travaillait jusqu'à lors sur la production de fortes puissances par accumulateurs, crée une cellule H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (1843- 1845) au sein d'un bain d'acide sulfurique avec des électrodes en platine (figure 1.1). Avec cette expérience, l'invention des piles à combustible lui est attribuée. A cette époque, l'avancement scientifique n'étant pas aussi important que de nos jours, la découverte de

W.R. Grove fut mise de côté au profit d'autres techniques pour produire de l'énergie.



**Figure I.1 Cellule de Sir William Robert Grove [2].**

Le terme de pile à combustible est apparu en 1889 avec le chimiste britannique d'origine allemande Ludwig Mond (1839-1909) et son assistant Charles Langer. Ils ont élaboré la première pile à combustible comportant des électrodes en platine perforé. Leur pile à combustible développait une tension de 0.73V avec une densité de courant 6 A/ft<sup>2</sup> (ramenée à la surface de l'électrode).

En 1897 Walther Hermann Nernst (1894- 1941) a développé l'utilisation d'électrolytes solides pour l'éclairage (lampe de Nernst). Cette technologie sera la base d'une famille de pile SOFC.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, de nombreux scientifiques effectuent des recherches sur les piles à combustible dans leurs laboratoires. Dans les années 1930,

E. Baur et P. Preis sont les premiers à utiliser des électrolytes solides pour les applications des piles à combustible avec des températures de fonctionnement de 1000°C. Les plus grandes avancées de ce début de siècle sont dues au britannique Francis Thomas Bacon (1909-1992) qui développe un démonstrateur de type Alkaline Fuel Cell (AFC) délivrant une puissance de 6 kW en 1959. T. Bacon fut le premier à utiliser des électrolytes alcalins et des électrodes en nickel, beaucoup moins onéreuses que celles en platine. Les projets spatiaux des américains ont permis de faire développer la technologie des piles avec le programme Gemini (1963, PEMFC de Général Electric) et Apollo (1968, AFC de Pratt et Whitney). La pile au sein de la capsule spatiale fournit de l'énergie pour son fonctionnement et permet de produire de l'eau pour l'équipage. Dans les années 1970, les chocs pétroliers ont accentué les recherches mondiales dans la production d'énergie par souci d'indépendance et de diversification énergétique. Cependant, les prototypes existant dans les années 1980 restent onéreux et possèdent une faible durée de vie. Ces deux phénomènes provoquent un désintéressement de cette technologie, sauf pour les Etats-Unis et le Japon qui continuent

leurs recherches. Une reprise du développement des piles à combustible est apparue dans les années 1990 avec le souci de créer de l'énergie de façon propre, et en raison de la prise de conscience que les énergies actuelles ne sont pas inépuisables. Actuellement, de nombreuses piles à combustible sont testées dans des conditions réelles d'utilisation. Les premiers tests de ces piles semblent prometteurs pour l'avenir [2].

## I.2 Le principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une PAC est tout à fait similaire à celui d'un accumulateur. Cependant, l'accumulateur est un système fermé qui ne peut fournir qu'une quantité limitée d'énergie du fait d'une quantité limitée de réactifs à l'intérieur de celui-ci. L'avantage de la pile à combustible est que les réactifs (hydrogène, oxygène) sont apportés en continu au moyen d'un réservoir. La pile à combustible est généralement un ensemble des monocellules montées en série ou en parallèle pour produire la puissance souhaitée. Cette association est appelée "stack". Une monocellule de pile à combustible est composée de quatre éléments: l'anode, la cathode, l'électrolyte et les plaques collectrices de courant. Chaque élément doit être stable chimiquement dans les conditions d'utilisation de la pile. La figure (1.1) sera utilisée pour décrire le fonctionnement d'une SOFC.

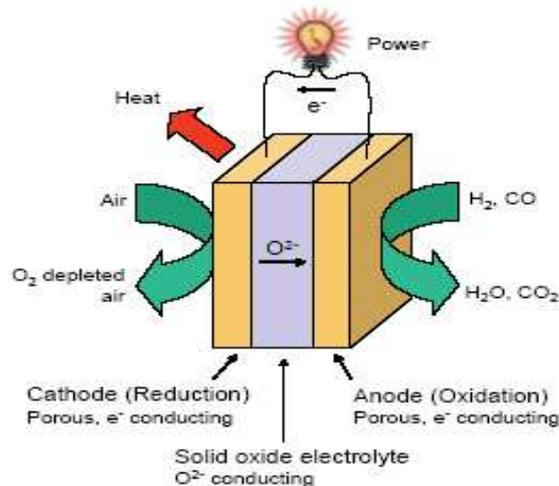
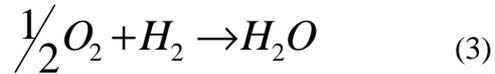
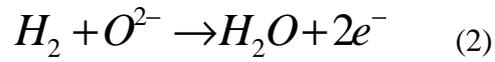
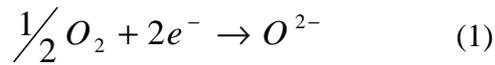


Figure I.2 Principe de Fonctionnement d'une Cellule SOFC [4].



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'équation 1). L'électrolyte conduit l'ion oxyde jusqu'à l'anode, lieu de l'oxydation de l'hydrogène (l'équation 2) qui s'accompagne par une production d'eau. La réaction globale (l'équation 3) 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 [2].

Les deux réactions d'oxydo-réduction se font dans la zone dite TPB "Triple point boundary". Dans cette zone se trouve l'électrolyte, les électrodes et l'arrivée des réactifs gazeux. Cette zone que l'on peut voir comme un espace à deux dimensions est primordiale pour le bon fonctionnement de la pile [3].

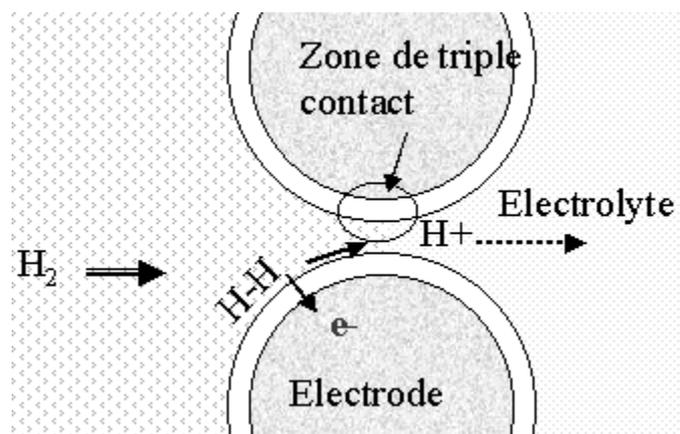


Figure I.3 Zone de triple contacte [3].

### I.3 Les éléments constituent la pile à combustible

Chaque type de pile a sa structure géométrique propre, cependant les composants principaux restent les mêmes. Le coeur de la pile est constitué :

- ✚ des électrodes.
- ✚ l'électrolyte (La membrane).
- ✚ des backings (couche de diffusion entourant les électrodes).
- ✚ les plaques bipolaires.

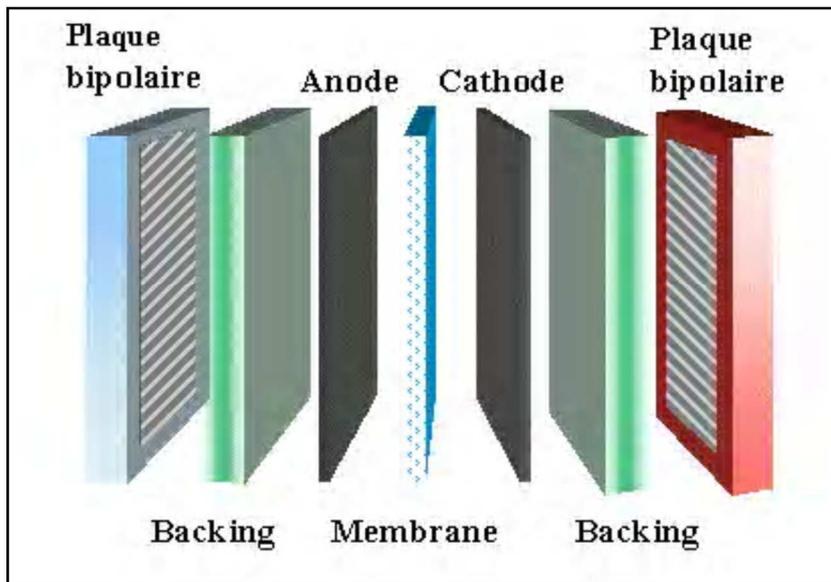


Figure I.4 Eléments d'une PAC [6].

L'agencement exact de ces composants entre eux ainsi que la nature des composants dépend du type de pile. Leur rôle reste cependant le même.

#### I.3.1 Les électrodes :

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques: une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces réactions dépendent de plus de l'état de surface des électrodes et de la facilité avec laquelle les réactions se réalisent. Pour que l'hydrogène (ou tout autre carburant) soit oxydé, un catalyseur est nécessaire. De même pour l'oxygène. Il a pour rôle de faciliter les échanges électroniques. Une température plus élevée permettrait en théorie de faciliter ces échanges, mais cela impose des contraintes sur les matériaux. Les électrodes qui transportent les ions et les électrons sont le lieu des réactions. Par conséquent, ces éléments doivent être poreux, conducteur et posséder une grande surface d'échange [3].

## **I.3.2 Les catalyseurs**

### **I.2.3.1 Du côté anode**

Pour les piles de basse et moyenne température, on utilise des métaux précieux: platine Pt, rhodium Rh, ruthénium Ru ou palladium Pd; ou du Nickel de Raney.

Les métaux précieux sont répartis sur les électrodes en charbon actif à très grande surface spécifique (noir d'acétylène). Actuellement on utilise surtout du platine: celui ci est réparti sous forme de particules de faible taille (2 nm). La réaction de dissociation de l'hydrogène est assez complexe.

Ces électrodes sont très sensibles au CO (elles ne supportent pas plus de 100 ppm) et au soufre, ce qui constitue un vrai problème si on utilise de l'hydrogène issu du reformage, on assiste alors à une diminution de la densité de courant surfacique et donc de la puissance.

De nombreux travaux portent actuellement sur le remplacement du platine jugé trop cher (80F/g) ou la diminution de la quantité nécessaire: alliages de platine (Pt/Ru, Pt/Mb, Pt/Sn), Pour les piles de haute température, on peut utiliser des métaux moins chers (Fer, Nickel, Cobalt) et on n'a pas de problème d'empoisonnement au CO [3].

### **I.2.3.2 Du côté cathode**

Pour les piles de basse et moyenne température, on utilisera aussi des métaux précieux et certains métaux de transition usuels (Chrome, Nickel), ou bien du charbon actif avec de l'or ou de l'argent. Pour les piles de haute température, on peut utiliser soit du Nickel fritté ou des oxydes mixtes. La réaction de l'oxygène est aussi assez complexe [3].

## **I.3.3 L'électrolyte**

L'électrolyte varie en fonction du type de pile: KOH pour les piles AFC, membrane échangeuse d'ions pour les PEMFC ou les DMFC, acide phosphorique pour les PAFC, carbonates fondus pour les MCFC et oxydes solides pour les SOFC. Il permet que les ions (et pas les électrons) transitent de l'anode vers la cathode. Ces électrolytes déterminent la température de fonctionnement de la pile. Les caractéristiques de chaque type de pile sont leur conductivité ionique, leur étanchéité aux gaz, leur stabilité face aux réactifs chimiques, leurs propriétés mécaniques. A cela s'ajoute d'autres contraintes selon le type de pile, le niveau de la température, les composants des gaz, les espèces ioniques passant à travers l'électrolyte ainsi que les conditions de pression. Quant à l'électrolyte, il doit être dense et

impermeable aux différents gaz utilisés. L'imperméabilité aux gaz est nécessaire pour éviter tout contact entre l'oxygène et l'hydrogène qui serait préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule. L'électrolyte est également un bon conducteur ionique pour assurer la migration des ions. 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 [3].

### **I.3.4 Les plaques bipolaires**

Ces plaques sont accolées aux supports d'anode et de cathode. Elles ont-elles aussi plusieurs rôles:

- ✓ Canaliser les gaz venant de l'extérieur,
- ✓ Collecter le courant,
- ✓ Gérer les flux d'eau.

Généralement en graphite, ces plaques doivent être conductrices du courant, mais aussi permettre une diffusion homogène des gaz jusqu'aux électrodes ainsi qu'intervenir dans la gestion de l'eau à évacuer ou à apporter pour humidifier (pour les piles de type PEMFC). Elles doivent être résistantes aux agressions du milieu (acide ou basique) et aussi être imperméables aux gaz réagissant (sous peine de provoquer un court circuit chimique).

La structure de ces ensembles est intéressante: des canaux y sont gravés pour permettre le passage des réactifs. Réalisées par usinage, elles sont très chères.

A ces composants essentiels qui forment le coeur de la pile s'ajouteront ensuite des auxiliaires nécessaires au bon fonctionnement. Il s'agit des réservoirs pour le carburant et l'eau, du compresseur pour l'air, de l'humidificateur, des pompes pour le carburant et l'eau, des échangeurs de chaleur pour refroidir la pile, de l'onduleur pour transformer le courant continu en sortie de pile [3].

## **I.4 Les différents Types de piles à combustible**

### **I.4.1 Introduction**

Une distinction des différents types de piles à combustible peut être faite par plusieurs critères :

La valeur du pH de l'électrolyte. On distingue des électrolytes acides et alcalins. Les ions mobiles dans l'électrolyte sont donc des cations ou des anions.

- La nature de l'électrolyte : il existe des électrolytes liquides ou solides.

- La température : généralement, une pile basse température fonctionne à des températures inférieures à 200°C. Au delà, la pile est dite haute température.
- Le combustible : la plupart des piles à combustible convertissent de l'hydrogène. Il y en a qui font un reformage interne, c'est-à-dire que dans les conditions de température interne et en présence d'un catalyseur, d'autres gaz combustibles sont convertis en hydrogène.

#### **I.4.2 Piles à électrolyte alcalin (AFC)**

Les piles alcalines (AFC alkaline electrolyte fuel cell) sont utilisées depuis les années 1960 dans des applications diverses dont le vaisseau Apollo de la NASA. Les piles AFC sont relativement peu coûteuses. D'une part les catalyseurs peuvent être des métaux peu précieux, et d'autre part l'électrolyte, une solution alcaline, n'est pas difficile à trouver. Dans la plupart des cas, l'hydroxyde de potasse (KOH) est utilisé [7].

#### **I.4.3 Piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)**

Ces piles "polymer exchange fuel cell", sont actuellement les favorites pour la traction automobile. Développées dans les années 1960, elles ont été conçues pour des missions de la NASA. C'est la difficulté de la gestion de l'eau dans ces piles qui a alors conduit au choix des piles AFC pour les applications spatiales. Leur particularité est la membrane en polymère permettant un échange des ions H<sup>+</sup>. Elle fonctionne comme une solution acide, tout en ayant l'avantage d'être solide. La membrane standard est produite depuis 1967 par la société Dupont et vendue sous le nom de "Nafion". A l'heure actuelle, d'autres entreprises produisent également des membranes pour piles à combustible, notamment la société W. L. Gore & Associates qui les vend sous le nom de "Primer" [7].

#### **I.4.4 Piles à acide phosphorique (PAFC)**

Les piles à acide phosphorique (PAFC phosphoric acid fuel cell) ressemblent beaucoup aux piles PEM. La différence majeure est l'électrolyte qui est l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Cet acide supporte la présence de dioxyde de carbone et a donc été choisi dans les années 1970 pour des applications terrestres. Aujourd'hui, des systèmes de cogénération à base d'une pile à combustible du type PAFC sont disponibles avec des puissances comprises entre 250 kW et 1 MW. Des surfaces actives jusqu'à 1m<sup>2</sup> ont été réalisées [7].

#### **I.4.5 Piles à carbonate fondu (MCFC)**

Dans les piles à carbonate fondu (MCFC molten carbonate fuel cell), l'électrolyte est généralement un mélange de carbonates de lithium et potasse ou lithium et sodium. Celui-ci est tenu par une matrice en  $\text{LiAlO}_2$ . A hautes températures, une conduction ionique des ions  $\text{CO}$  apparaît. Ces ions étant transportés de la cathode à l'anode, il est nécessaire d'alimenter la cathode en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) qui est restitué à l'anode. Un circuit de récupération permet de ramener le  $\text{CO}_2$  à la cathode. La haute température permet également d'utiliser du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) comme combustible. Un autre avantage de la haute température est le fait que des catalyseurs non nobles peuvent être utilisés. Pour les MCFC, on utilise à l'anode du Ni-Cr ou du Ni-Al et à la cathode du NiO lithiaté. A l'heure actuelle, plusieurs piles de démonstration sont en service, entre autres une installation de 2 MW produite par Fuel Cell Energy et le produit Hot Module de MTU avec une puissance de 250 kW [7].

#### **I.4.6 Piles à méthanol direct (DMFC)**

Les piles à méthanol direct (DMFC direct méthanol fuel cell) sont construites comme des piles du type PEM. Il est possible de transformer à l'anode du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) directement en dioxyde de carbone, protons et électrons. Cette procédure est dite directe contrairement au fonctionnement indirect où le méthanol est transformé en hydrogène et dioxyde de carbone à l'extérieur de la pile à l'aide d'un reformeur [7].

#### **I.4.7 Piles à oxyde solide (SOFC)**

Les piles à oxyde solide (SOFC solid oxide fuel cell) sont très prometteuses dans les applications qui demandent une énergie constante variant peu avec le temps. Leur très haute température ne permet ni de démarrage rapide ni des changements brusques de charge. Le matériau de l'électrode est un matériau céramique conducteur d'ions  $\text{O}_2$ , La haute température permet à la fois un fonctionnement avec des catalyseurs non nobles et avec du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) comme combustible [7].

Les différents types de piles à combustible sont rappelés dans le tableau 1.1 Les applications données dans ce tableau ne sont pas exhaustives.

Tableau I.1 Différents Types de piles à combustible [5]

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution de KOH	Membrane conductrice de protons	Membrane conductrice de protons	Acide phosphorique	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et KCO <sub>3</sub> fondu dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ions dans l'électrolyte	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Température de fonctionnement (C)	60-80	60-100	60-100	180-220	600-660	700-1000
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	Méthanol	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)
Oxydants	O <sub>2</sub> pur	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobile, maritime, applications portables, cogénération	Applications portables	Cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité	Cogénération, production centralisée d'électricité, automobile, maritime

---

## I.5 Avantages et inconvénients des piles à combustible

### I.5.1 Avantages

Les piles à combustible sont actuellement une technologie très étudiée dans tous les domaines de production d'énergie et elles sont présentées comme une des solutions du futur dans ces domaines. Nous allons mettre en évidence les points forts qui justifient le grand intérêt porté à cette technologie.

Ces piles possèdent en effet de nombreux avantages :

- ✓ **Rendement de la conversion énergétique important** : Grâce à la conversion directe de l'enthalpie libre de la réaction chimique en énergie électrique, les pertes dues normalement à la combustion du combustible, puis à la conversion de cette chaleur de combustion en énergie mécanique et enfin de l'énergie mécanique en électrique sont évitées.
- ✓ **Propre** : Les piles à combustible rejettent moins de gaz nocifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ).
- ✓ **Modulable** : Les piles à combustible ont la caractéristique importante d'être très modulables dans le sens où elles peuvent être facilement de tailles différentes. La taille d'une pile à combustible peut facilement être augmentée ou réduite et le rendement électrique est relativement indépendant de la taille de la pile.
- ✓ **Flexibilité** : Les piles à combustible pouvant avoir différentes tailles, elles peuvent aussi par conséquent être disposées en différents endroits avec un minimum de place. Ne comportant pas de parties mobiles, le fonctionnement des piles se fait sans nuisances sonores. De ce fait, les piles à combustible peuvent très bien être à proximité de quartiers résidentiels.
- ✓ **Différentes températures de fonctionnement** : Les températures de fonctionnement varient selon le type de pile et donc selon l'application recherchée, si les piles fonctionnant à basse température ont un rendement électrique meilleur et sont plus adaptées aux applications portables.

La chaleur produite par les piles à haute température de fonctionnement peut être utilisée pour des applications domestiques ou industrielles [5].

### I.5.2 Les inconvénients

Malgré ses atouts, les piles à combustible n'investissent pas encore le marché grand public. Il reste en effet plusieurs points importants à améliorer pour que cette technologie puisse véritablement parvenir à maturité :

- ✓ **Un coût de fabrication très élevé** : le plus gros problème actuellement puisque dans les applications automobiles, le prix des piles est environ 100 fois supérieur à celui qui permettrait une compétitivité et dans les applications stationnaires, il est de 20 à 50 % trop élevé. Ce coût varie selon le type de pile et selon la puissance désirée mais se répartit principalement entre la pile, le reformeur (si l'hydrogène n'est pas utilisé directement) et le convertisseur AC/DC.
- ✓ **Un poids et un volume importants** : Cela ne représente pas une contrainte pour les applications stationnaires mais plutôt pour les applications automobiles (après avoir mis la pile, le stockage du carburant et éventuellement le reformeur si l'hydrogène n'est pas directement utilisé comme carburant, il faut conserver une certaine habitabilité) et les applications portables qui doivent demeurer portables.
- ✓ **La durée de vie** : C'est pour l'instant une des inconnues, la plupart des piles ne sont que des prototypes, la durée de vie variant selon le type de pile et selon sa puissance. Des fonctionnements de plusieurs milliers d'heures dans le domaine automobile et de 40000 heures dans le domaine stationnaire ont cependant été prouvés.
- ✓ **Le carburant à utiliser** : Même si en principe l'hydrogène est le combustible privilégié pour la réaction, on ne sait pas encore à l'heure actuelle sous quelle forme il sera utilisé. Dans tous les cas, l'utilisation d'un carburant autre que l'hydrogène entraîne la nécessité d'utiliser un reformeur qui représente une contrainte en terme de place, de poids, de coût et de temps de démarrage. L'utilisation directe de l'hydrogène pose actuellement des problèmes au niveau du stockage. Différentes solutions sont possibles, selon les applications gazeux sous pression, liquide à très basse température, sous forme d'hydrures métalliques, d'hydrures chimiques ou dans des nano tubes. Le problème de l'hydrogène vient aussi de la peur irraisonnée de son inflammabilité et des risques d'explosion : les risques encourus ne sont en fait pas plus grands que pour un autre carburant, il suffit simplement de prendre certaines précautions [5].

## I.6 Les différentes configurations des SOFC

Les SOFC se trouvent principalement sous trois géométries : tubulaire, planaire et monolithique. Il existe d'autres mises en forme qui découlent des configurations majeures.

**I.6.1 Configuration tubulaire :** La forme tubulaire, développée par Siemens-Westinghouse (figure 1.5), présente certainement la technologie la plus avancée de nos jours. La monocellule est un tube de 22mm de diamètre avec une longueur utile de 150cm. L'intérieur du tuyau est la cathode en manganite de lanthane. L'électrolyte est déposé sur l'ensemble de la cathode à l'exception d'une bande de 9mm de large sur la totalité de la longueur. Le matériau d'interconnecteur est déposé sur cette bande, puis il est recouvert de nickel. L'électrolyte est recouvert par l'anode. Un feutre de nickel est utilisé pour relier les monocellules entre elles. Une association en série de deux tubes se réalise en reliant, à l'aide du feutre, l'anode d'un tube avec l'interconnecteur recouvert de nickel d'un autre tube. Un montage en parallèle s'effectue en raccordant les anodes de cellules voisines entre elles avec le feutre (figure 1.6). Le flux d'oxygène (ou d'air) est injecté à l'intérieur des tubes, reliés entre eux par une extrémité. L'hydrogène circule à l'extérieur du tube. Cette configuration présente l'avantage de bien supporter les différences de coefficients linéaires d'expansion thermique. Le feutre de nickel absorbe les distorsions générées par la haute température. L'étanchéité est plus simple à assurer que dans le cas de la configuration planaire. Cependant, il apparaît deux inconvénients majeurs: Une faible densité de puissance (0,25-0,3 W/cm<sup>2</sup>) est obtenue pour cette technologie en comparaison avec celle obtenue dans les configurations planaires (2 W/cm<sup>2</sup>). La mise en forme des composants nécessite l'utilisation de techniques relativement onéreuses. Cette géométrie est utilisée pour la fabrication d'énergie stationnaire développant des puissances de plusieurs centaines de kilowatts [2].

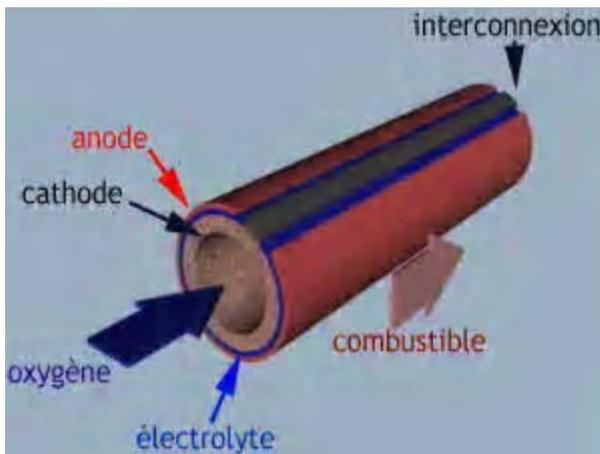


Figure I.5 Géométrie tubulaire [10]

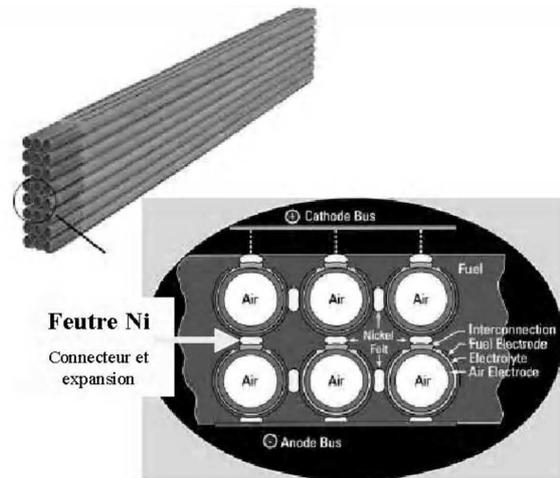


Figure I.6 Connexion des éléments

**I.6.2 Configuration planaire:** La géométrie planaire peut être mise en forme sous diverses configurations. Chaque élément composant le cœur de pile est de forme plate et de faible épaisseur. La différenciation des géométries se fait par l'élément support. Une des électrodes ou l'électrolyte peut être support et les autres éléments sont élaborés en couches minces. Le sens des flux gazeux permet également de différencier les deux configurations : crossflow ou coflow. Dans le cas d'une configuration crossflow, les flux gazeux forment un angle de  $90^\circ$  entre eux et pour la coflow, ils sont dans le même sens. Cette technologie permet l'obtention de fortes densités de puissance; contrairement au cas de la technologie tubulaire, la conduction et les pertes résistives sont indépendantes de la surface. Les caractéristiques électriques obtenues offrent un large domaine d'applications (mobile et/ou stationnaire). La mise en forme utilise des techniques qui sont peu onéreuses. Néanmoins, l'étanchéité de ces cellules est plus complexe à assurer que pour la configuration tubulaire. De plus, à cette température, les contraintes thermiques générées par la différence des coefficients de dilatation linéaire des différents éléments limitent la hauteur des "stacks".

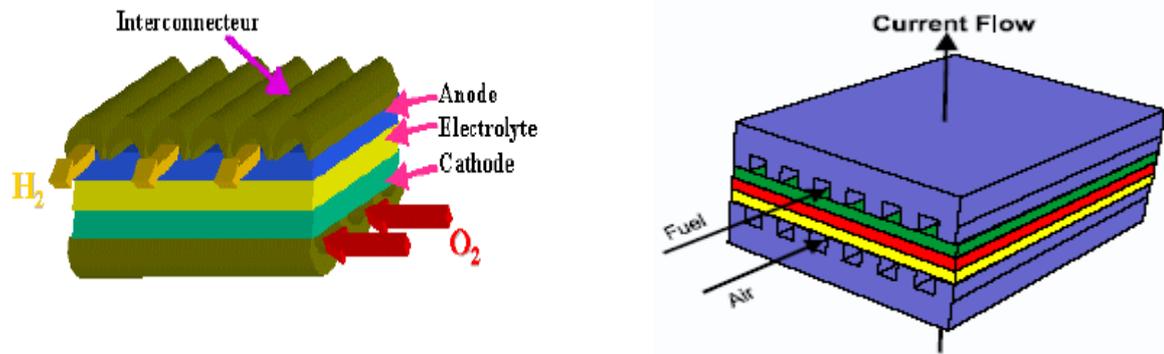


Figure I.7 Géométrie planaire coflow et crossflow [32]

Il s'agit de la configuration développée par Sulzer-Hexis qui fait appel à la technologie planaire avec une mise en forme circulaire. L'hydrogène arrive par le centre de la pile alors que l'air provient de l'extérieur. Le "stack" est réalisé avec 50 monocellules montées en série. Cette SOFC permet d'atteindre des rendements d'environ 85 % lorsqu'elle est utilisée en cogénération, avec une puissance électrique maximale de 1 kW [2].

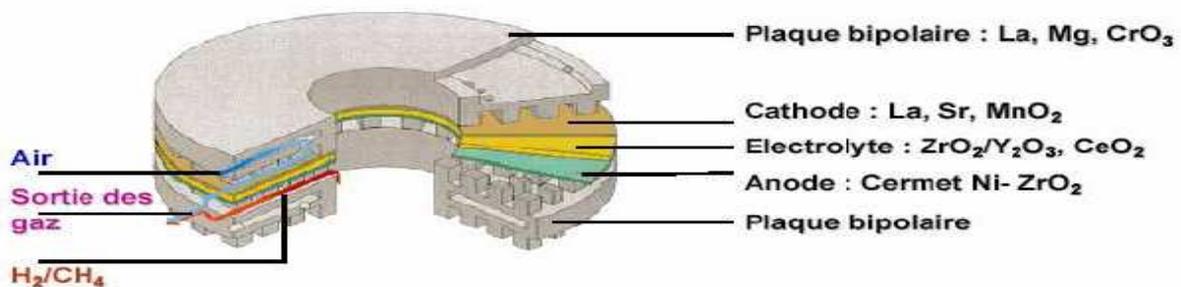
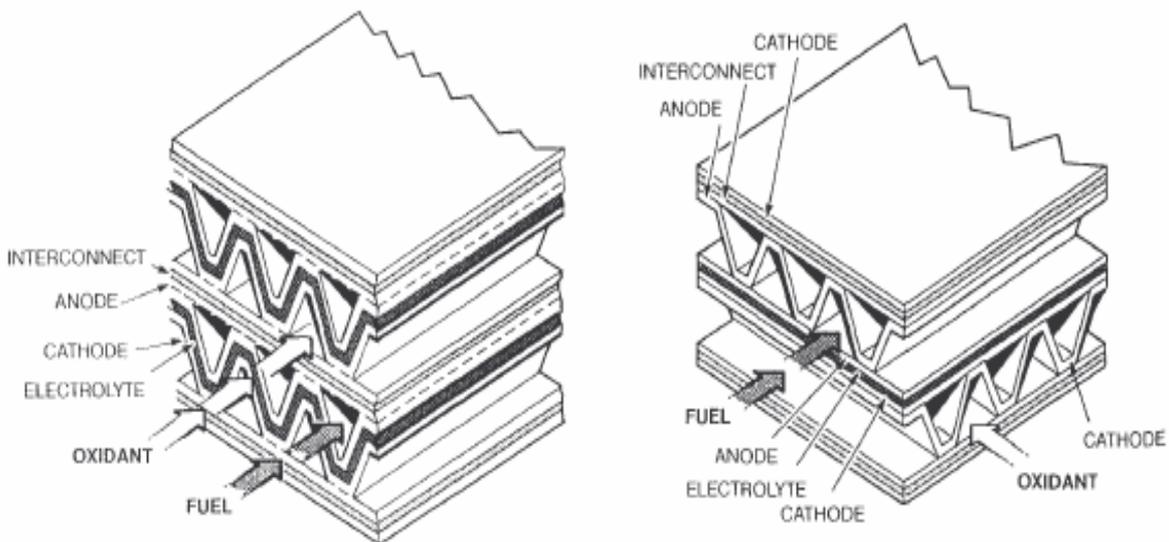


Figure I.8 Géométrie planaire de Sulzer-Hexis [32]

**I.6.3 Configuration monolithique :** La structure monolithique est formée d'une partie plane et d'une partie ondulée. Dans le cas où les flux de gaz sont dans le même sens, la partie plane est un empilement anode, interconnecteurs, cathode et la partie ondulée est composée de l'ensemble cathode, électrolyte. La composition des différentes parties est inversée quand la configuration est en flux croisés. L'épaisseur des cellules est d'environ 100  $\mu\text{m}$  et la distance qui les sépare est de 1-2mm. La géométrie monolithique présente de faibles dimensions et offre une forte densité de puissance, rendue possible par une grande surface active, une forte

densité de courant et une faible masse. Dans cette mise en forme, le gain de masse s'est fait en éliminant les éléments porteurs inactifs. Cet ensemble de propriétés, faible masse et faible encombrement pour une puissance maximale, permet d'envisager son utilisation dans le domaine spatial et comme source d'énergie mobile. Un des inconvénients majeurs de cette géométrie réside dans la mise en forme qui nécessite l'utilisation de techniques onéreuses et relativement complexes. De plus, cet assemblage supporte mal les contraintes provoquées par la différence de coefficients d'expansion linéaire [2].



**Figure I.9 Géométrie monolithique coflow et crossflow [8]**

### I.7 Applications des piles à combustible

La pile à combustible peut être utilisée dans quasiment toutes les situations où de l'énergie électrique est demandée. Par ordre de taille, trois types d'applications sont généralement distingués. Les applications stationnaires visent la fourniture d'énergie électrique dans des réseaux de grande ou petite taille et simultanément d'énergie thermique. Dans des véhicules, elles permettent l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord. Finalement, les applications portables couvrent un grand champ d'appareils électriques : ordinateurs, caméscopes, téléphones et autres. A ces grands domaines s'ajoutent les applications de niches [7].

**I.7.1 Stationnaire** : Dans les applications stationnaires, la pile à combustible délivre de l'énergie électrique à des endroits où un réseau n'est pas disponible ou quand la production simultanée de chaleur et de l'électricité (cogénération) permet un rendement élevé. Un autre concept de production décentralisée voit aujourd'hui le jour. Il s'agit des centrales de production électriques virtuelles construites à l'aide d'un grand nombre de piles à combustibles dispersées dans la zone alimentée. Dans le premier cas. Un apport de combustible (généralement de l'hydrogène sous pression) est moins cher que l'établissement d'une alimentation continue par câble. La pile à combustible remplace le générateur diesel utilisé habituellement. Le gain en rendement est souvent moins important que la diminution du bruit et de la maintenance. L'hydrogène peut également être produit sur place par des éoliennes ou des panneaux photovoltaïques. La cogénération permet une production d'énergie avec un rendement très élevé, car les pertes sont valorisées sous forme de chaleur. La pile à combustible peut remplacer une chaudière à gaz dans un immeuble. Dans ce cas, elle sera alimentée en gaz naturel de ville. Un grand nombre d'installations de démonstration avec une puissance entre 1 kW pour des maisons individuelles et quelques centaines de kW pour des résidences a été installé dans différents pays. Un ensemble de petites centrales domestiques mises en réseau et commandées à partir d'un centre de contrôle peut rapprocher la production d'énergie du lieu de consommation et donc réduire les pertes dans le réseau tout en profitant des avantages de la cogénération [7].

**I.7.2 Transport** : Utilisée dans des véhicules, les piles à combustible peuvent contribuer à une baisse de pollution et à un comportement plus agréable lors de la conduite. Le rendement plus élevé par rapport à un moteur à explosion permet de diminuer le besoin d'énergie du véhicule. De plus, en fonction du combustible utilisé (hydrogène, gaz naturel), il peut être localement peu polluant ou même non polluant. Un déplacement des rejets vers la zone de production du combustible peut présenter un intérêt notamment pour les véhicules utilisés dans les zones urbaines. Finalement, l'hydrogène constitue un vecteur de stockage d'énergie électrique permettant de remplacer une batterie [7].

**I.7.3 Portable** : Pour des applications portables, les piles à combustible sont en concurrence avec les batteries. On espère gagner en temps d'autonomie et pouvoir recharger plus vite des réserves d'énergie épuisées. Les piles utilisées dans ce domaine doivent être extrêmement robustes et peu sensibles aux conditions extérieures. De plus, de fortes contraintes d'encombrement et de poids sont imposées. Il est important de noter que les applications

---

portables sont la seule application où l'utilisateur peut attendre des gains importants en terme de confort et pour lesquels il est prêt à payer le prix. Un grand nombre de prototypes a été réalisé, Le méthanol est le combustible préféré pour les petites applications car il est liquide et peut être facilement transporté. L'autorisation pour le transport aérien de cartouches de méthanol vient d'être obtenu par Smart Fuel Cell. A côté des applications civiles, l'armée américaine travaille sur des systèmes d'une puissance d'environ 50 W pour équiper des soldats [7].

## **Introduction générale**

Pour ses besoins et sa survie, l'homme utilise depuis longtemps les richesses de son environnement. Cependant, depuis quelques années une prise de conscience collective de la nécessité de protéger et de perdurer cet environnement est apparue. Elle s'illustre notamment par différents protocoles qui voient le jour ou le durcissement des normes de rejets des industries et des particuliers dans l'environnement. Enfin, l'épuisement à terme des richesses naturelles fossiles (pétrole, gaz...) conduit à les économiser en améliorant des solutions existantes, mais aussi en recherchant de nouvelles solutions alternatives à la production d'énergie pour la satisfaction de nos besoins.

Une solution proposée depuis plusieurs années consiste à produire l'énergie par le moyen des centrales nucléaires. Dans le futur, la production d'énergie devra être diversifiée, mais les moyens pour la produire ne sont pas encore définis. Cependant, ces méthodes de production devront être non polluantes et efficaces. Les techniques évoquées sont la géothermie, l'éolien, le photovoltaïque et le vecteur hydrogène utilisé dans un convertisseur énergétique, la pile à combustible est perçue comme l'une des solutions les plus propres. L'intérêt pour la pile à combustible connaît actuellement une croissance importante qui se poursuivra sûrement dans les années à venir. Un grand nombre d'industriels dans les secteurs de l'automobile, de la production de l'énergie électrique et du pétrole investissent dans le développement de cette technologie proposant de participer à la solution des problèmes liés à la consommation d'énergie et à la pollution résultante de cette dernière. Le succès de cette technologie n'a pas toujours été très important. Après sa découverte en 1838 par Grove, la pile à combustible est restée longtemps à côté des grands axes de recherche. Dans les années 1950 Les premières piles à combustible commerciales ont été construites pour des applications essentiellement spatiales et sous-marines. Ce n'est que depuis la fin des années 1990 qu'un grand nombre de scientifiques et d'industriels travaillent sur ce sujet.

Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique, Donc" nous sommes amenés à admettre que le courant en question est créé par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène". Cette réaction peut se produire dans un domaine de température très large (80-1000°C), Les piles SOFC travaillent à haute température, de l'ordre de 600 à 1000°C actuellement. Ces hautes températures peuvent, dans une certaine mesure, être avantageuses car la chaleur dégagée peut être mise à profit pour d'autre systèmes (exo: couplage aux turbines). Cependant, les contraintes résultantes sur le choix des matériaux (aspects mécaniques, chimiques, ...etc) ont limité les développements

technologiques et entraînent des coûts élevés. Deux développements ont cependant rendu la pile à combustible à nouveau intéressante d'une part son rendement élevé, surtout appréciée pour les petites installations, d'autre part la conversion électrochimique de combustible en courant continu qui ne produit pratiquement pas de polluants. Cela est valable pour tous les types de piles à combustible. L'existence de plusieurs types de piles à combustible est un avantage important. Certaines peuvent utiliser les combustibles classiques pour une conversion plus ou moins efficace en courant continu, d'autre nécessite pour leur fonctionnement de l'hydrogène pur qui doit être produit artificiellement. L'énergie nécessaire pour la production d'hydrogène peut dans les meilleur des cas être à nouveau récupérée. L'hydrogène n'est qu'un moyen de transport de l'énergie, qui doit d'abord être disponible; La diffusion des piles à combustible à basse température est donc limitée pour des raisons physiques dues à l'hydrogène. Les piles à combustible à haute température peuvent, elle, convertir directement les hydrocarbures elles sont déjà adaptées à l'utilisation du gaz naturel, à l'avenir, elles pourront aussi utiliser du biogaz. L'intérêt pour les piles à électrolyte solide ou à carbonates fondus croît régulièrement alors qu'un certain désenchantement est observé pour les piles à basses températures. Les recherches actuelles sont orientées sur la diminution de température de fonctionnement de SOFC tout en conservant des propriétés optimales. D'où, le but de notre travail est de trouver une plage de température pour la bonne consommation des espèces en conservant un rendement élevé. Bien entendu, avant de se lancer dans le développement de piles SOFC, il était nécessaire d'acquérir un savoir-faire et des compétences de base sur ces piles. Pour atteindre ces objectifs, dans ce cadre notre travail a été structurée et est présentée autour des chapitres suivants:

Au cours du premier chapitre, après un bref rappel historique, une étude sera présentée sur le principe de fonctionnement des piles à combustible ainsi que sur les différentes technologies existantes. Une attention particulière sera apportée à la nécessité de diminuer la température de fonctionnement des SOFC; en fin les applications industrielles des piles. Le second chapitre décrit la thermodynamique de la pile, les différentes pertes qui influent sur la tension et la performance. Puis une synthèse sur les matériaux constituant les éléments de la pile. Le troisième chapitre sera consacré à la modélisation et discrétisation numérique des équations régissant le phénomène de transfert de chaleur et de masse dans le cœur de la cellule. Puis un résumé sur l'outil numérique utilisé est entamé (volume finis) et leur application sur notre étude. Le quatrième chapitre regroupe les résultats de la simulation unidimensionnelle et bidimensionnelle. Enfin je termine par une conclusion générale et des recommandations pour les travaux futurs sur ce domaine.

## II.1 Thermodynamique appliquée au système électrochimique SOFC

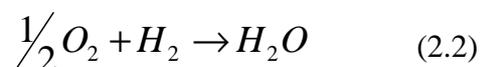
### II.1.1 La Force électrochimique et la tension

Pour chaque conversion d'énergie, il est nécessaire de quantifier l'énergie apportée à un système et l'énergie fournie par ce dernier. Dans le cas de la pile à combustible, l'énergie apportée est l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile. L'énergie fournie par la pile c'est l'énergie électrique et thermique. Ces dernières sont faciles à quantifier. Contrairement à l'énergie fournie, l'énergie chimique n'est pas facile à quantifier. Ici, la définition de l'énergie libre de Gibbs s'applique. Elle signifie l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements en pression ou volume. Une autre grandeur importante est l'enthalpie qui inclut l'énergie libre de Gibbs et l'énergie due à la création d'entropie. L'énergie libre de Gibbs a les propriétés suivantes:

- ◆ Le point zéro peut être défini n'importe où. Normalement, il est défini pour des éléments dans leur état normal à température et pression normales.
- ◆ Ce qui compte pour les calculs d'énergie est uniquement la différence d'énergie libre de Gibbs entre les produits et les réactants. Cette différence est notée  $\Delta G$ .
- ◆ L'énergie libre de Gibbs est liée à l'enthalpie  $H$  par le terme de création d'entropie  $TS$ . Ce dernier traduit la deuxième loi de la thermodynamique

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Pour des utilisations pratiques, On peut considérer  $H$  et  $S$  constants, et en déduire la dépendance de  $G$  avec la température  $T$ . L'énergie libre de Gibbs est souvent ramenée à une mole et prend donc l'unité (J/ mol). L'équation (2.2) exprime la réaction dans la pile pour une mole d'hydrogène consommée



Pour établir une relation entre l'énergie libre de Gibbs et l'énergie électrique, il suffit de connaître le débit molaire d'hydrogène nécessaire pour un courant donné. Pour cela, on se rappelle que deux électrons sont échangés par chaque molécule d'hydrogène. Une mole consiste en  $NA$  électrons ( $NA=6,022 \cdot 10^{23}$ , le nombre d'Avogadro). Et puis, un électron porte la charge élémentaire

$q = -1,602 \cdot 10^{19} C$ . La charge échangée par mole d'hydrogène est donc

$-2qNA = -2F$  où  $F = 96485 C/mol$ , est la constante de Faraday. Le courant est donc bien le produit de la charge par mole par le débit molaire :

$$I = -2Fd \quad (2.3)$$

Le travail électrique finalement est le produit de la charge électrique par la tension  $V$ . Dans le cas d'une réaction réversible, il doit être égal au travail chimique représenté par l'énergie libre de Gibbs :

$$-2FV = \Delta G \quad (2.4)$$

$$V = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (2.5)$$

On peut également La puissance électrique doit être égale à la puissance chimique qui s'écrit comme le produit de l'énergie libre de Gibbs par le débit molaire  $d$

$$IV = \Delta Gd \quad (2.6)$$

Dans des conditions normales, la tension thermodynamique d'une pile à hydrogène est

$V = 1,23$  V. Ceci est la tension d'une pile idéale qui ne comporte pas d'irréversibilités [7].

## II.2 Les différentes pertes de tension

### II.2.1 Polarisation d'activation (Charge transfert kinetics) [12]

Les réactions électrochimiques impliquent une barrière d'énergie appelée énergie d'activation et notée " $E_a$ ", que les espèces réactives doivent franchir. La polarisation d'activation peut être vue comme le potentiel supplémentaire nécessaire pour réduire l'énergie de l'étape déterminante de la réaction à une valeur telle que la réaction d'électrode se passe à la vitesse souhaitée. La polarisation d'activation est liée à la densité de courant par l'équation de Butler- Volmer :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha \eta_a F}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \eta_a F}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Où  $\alpha$  : c'est le coefficient de transfert,

$i_0$  : la densité de courant échangée.

Le coefficient de transfert est considéré comme la fraction de la variation de la polarisation qui mène à une variation de la constante de réaction. La densité de courant échangée est liée quant à elle au bilan de la réaction d'électrode à l'équilibre. Une densité de courant importante se traduit par une réaction électrochimique importante, et donc de grandes performances sont attendues pour la pile. Expérimentalement, la détermination de la densité de courant échangée est réalisée en extrapolant la courbe  $\log i$  en fonction de  $\eta$  à  $\eta=0$ . Pour de

grandes valeurs de  $\eta$  (positives ou négatives), l'un des termes entre crochet de l'équation (2.7) devient négligeable ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\eta_a = a \pm b \log i \quad (2.8)$$

Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation ( $\eta_{act}$ ) sont supérieures à 50- 100 mV.  $\eta_{act}$  est décrit par l'équation générale suivante :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.9)$$

### II.2.2 Polarisation ohmique [12]

La résistance de polarisation est causée par la résistance rencontrée lors du transport des ions à travers de l'électrolyte mais aussi des électrons au travers des électrodes et collecteurs de courant. Elle provient également des résistances de contact entre les différents matériaux constituant la pile. on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante :

$$\eta_{ohm} = i.R \quad (2.10)$$

Où  $i$ : est la densité de courant traversant la pile.

R: la résistance totale de la pile.

### II.2.3 Polarisation de concentration (Mass Transport) [12]

La polarisation de diffusion devient importante lorsque la réaction d'électrode est gênée par le phénomène de transport des espèces chimiques, c'est à dire quand l'arrivée des réactifs et/ou le départ des produits par diffusion vers ou en provenance de l'électrode est moins important que la charge/décharge du courant  $i$  correspondant. Quand le processus d'électrode est complètement régi par la diffusion, un courant limite  $i_L$  est atteint. L'expression de  $i_L$  dépend des coefficients de diffusion des réactifs  $D$ , de leur concentration  $C$ , et de l'épaisseur de la couche de diffusion suivant l'équation :

$$i_L = nFD\Delta C / \delta \quad (2.11)$$

En l'absence de polarisation d'activation, la polarisation de concentration peut s'écrire :

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.12)$$

De manière générale, le transport de masse est fonction de la température, de la pression et de la concentration des espèces. Les réactifs doivent diffuser au travers de la porosité des électrodes d'où l'importance de la microstructure et de la géométrie de celles-ci.

La polarisation totale à chaque électrode s'exprime donc comme:

$$\eta_{anode} = \eta_{act}^a + \eta_{conc}^a \quad (2.13)$$

$$\eta_{cathode} = \eta_{act}^c + \eta_{conc}^c \quad (2.14)$$

On obtient une surtension totale:

$$\eta = |\eta_a| + |\eta_c| + R^* j \quad (2.15)$$

La polarisation est une diminution du potentiel idéal de l'électrode

$$V_{\text{électrode}} = E_{\text{électrode}} \pm |\eta_{\text{électrode}}| \quad (2.16)$$

Cette surtension vient diminuer la tension d'équilibre. En général, on distingue 3 domaines dans les courbes caractéristiques "Tension-Courant surfacique":

- Pour les faibles intensités, ce sont les transferts de charge lents à la cathode qui dominent.
- Pour les moyennes intensités, ce sont les résistances des composés (en particulier dans la membrane), on a une courbe linéaire: c'est en général dans ce domaine que l'on tente de travailler.
- Pour les fortes intensités, ce sont les surtensions dues au transfert de matière par diffusion qui dominent, ce qui amène une brusque chute du potentiel de la pile.

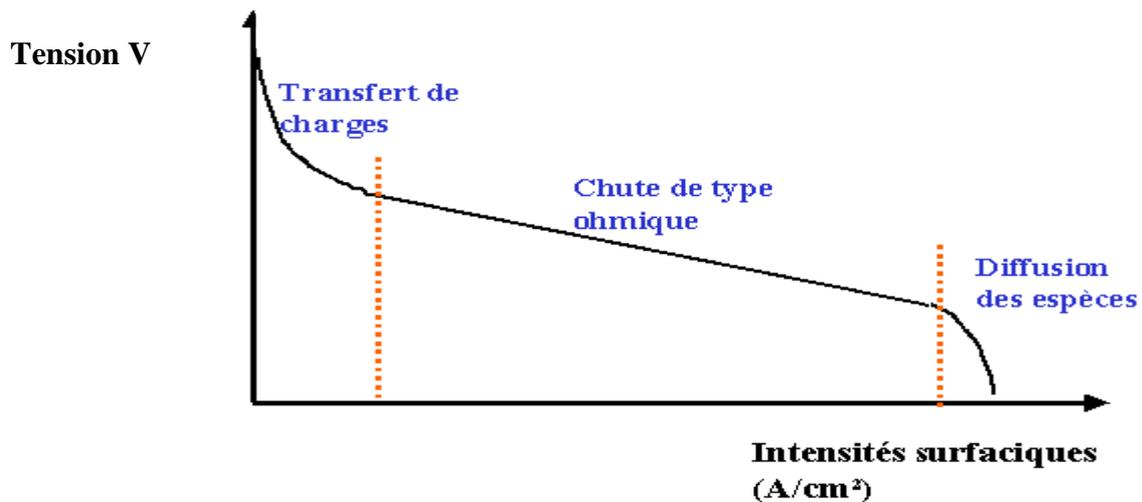


Figure II.1 Caractéristiques "Tension-Courant surfacique" [11]

### II.3 Rendements de la pile

Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme suit :

$$\eta = \frac{\text{energie récupérée}}{\text{energie fournie}} \quad (2.17)$$

Pour un processus chimique comme la pile à combustible, il est difficile de quantifier l'énergie fournie sous forme de réactants chimiques. Le repère généralement utilisé est l'énergie libérée lors de la combustion des réactants [7]

#### II.3.1 Rendement en matière

Il n'est pas possible de fournir à une pile à combustible exactement la quantité de gaz qui serait nécessaire à la réaction. Pour des raisons de distribution à l'intérieur de la pile et des impuretés des gaz, un certain excès est toujours nécessaire. Pour le bilan d'énergie, cette quantité de gaz est perdue. On définit donc le rendement en matière [7]:

$$\eta_{mat} = \frac{\text{débit consommé}}{\text{débit fournie}} \quad (2.18)$$

Un défi du développement des piles à combustibles est la minimisation de l'excès d'hydrogène. Ceci est possible en optimisant la structure des canaux. Néanmoins, l'hydrogène en excès n'est pas forcément perdu pour le système. L'énergie correspondante peut également être transformée en chaleur dans un brûleur catalytique dans des systèmes où de la chaleur est nécessaire. Ceci est le cas en présence d'un reformeur ou d'une cogénération d'électricité et de chaleur.

#### II.3.2 Rendement énergétique maximal

Avec l'énergie libre de Gibbs qui indique l'énergie électrique maximale qui peut être produite dans une pile à combustible, il est possible de donner une limite supérieure pour le rendement. Cette grandeur est appelée rendement énergétique maximal ou rendement au sens du premier principe de thermodynamique :

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.19)$$

Comme  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , on peut donner la limite du rendement en fonction de la température. Plus la température monte, plus le rendement est faible [7].

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.20)$$

### II.3.3 Rendement en tension

Pour différentes raisons, l'énergie délivrée par la pile à combustible ne correspond pas à l'énergie libre de Gibbs, et la tension théorique de 1,23 V n'est jamais atteinte dans une vraie pile. Plusieurs facteurs interviennent dans cette perte de tension :

- La surtension d'activation due à la vitesse de la réaction électrochimique, Une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction, similaire à l'étincelle nécessaire pour démarrer une explosion.
- Le courant interne et les fuites de combustible à travers la membrane sont des phénomènes à effets identiques. Dans le premier cas, on observe un courant dû à une faible conductivité en électrons de la membrane, Vue de l'extérieur, les phénomènes sont identiques.
- Les pertes ohmiques dues au flux d'électrons dans les différents matériaux et au flux d'ions  $O^{2-}$  dans la membrane.
- La surtension de concentration due à la concentration des réactants aux électrodes.

Si l'on compare la puissance électrique délivrée à la puissance théorique déduite de l'énergie libre de Gibbs, on trouve le rendement en tension

$$\eta_{tens} = \frac{VI}{-\Delta G \left( \frac{1}{2F} \right)} = \frac{V}{1.23} \quad (2.21)$$

Le rendement en tension peut donc être exprimé uniquement à l'aide de la tension délivrée et de la température si on tient compte de la relation  $\Delta G = f(T)$ . Ceci facilite beaucoup l'analyse des mesures en fonctionnement d'une pile à combustible. Le rendement en tension permet de comparer plusieurs piles à combustible. Pour une pile à combustible idéale, il peut monter jusqu'à 100 %. Pour la comparaison avec d'autres sources d'énergie électrique, il est nécessaire d'intégrer au moins le rendement énergétique

$$\eta_{energie} = \eta_{tens} * \eta_{th} = \frac{V}{-\frac{\Delta G}{2F}} * \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{V}{1.48} \quad (2.22)$$

La tension de 1,48 V correspond à la tension à vide d'une pile qui transforme toute l'énergie disponible dans les gaz en électricité (valeur de  $\Delta H$ , PCS). La deuxième loi de thermodynamique interdit un fonctionnement à ce point, dit point thermo neutre. Il s'agit donc d'une valeur purement théorique permettant un calcul simple du rendement énergétique à partir de la tension aux bornes de la pile [7].

### II.3.4 Rendement faradique

Ce rendement tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de carburant présent. Pour l'hydrogène, on a en général un rendement de **1** (c'est à dire 2 électrons par mole d'hydrogène); Le rendement faradique tient aussi compte des possibilités de court circuit interne, soit par conduction électronique dans l'électrolyte, soit par mise en contact du combustible et du comburant [7].

### II.3.5 Rendement système

Que ce soit dans des applications mobiles ou stationnaires, une pile ne fonctionne pas seule: des composants périphériques sont nécessaires. Il s'agit de compresseur, du système de contrôle, des échangeurs de chaleur, du système de reformage (désulfuration, reformeur, échangeur, purification des gaz). Ces composants ont une consommation qui vient baisser le rendement [7].

### II.3.6 Rendement général de la pile :

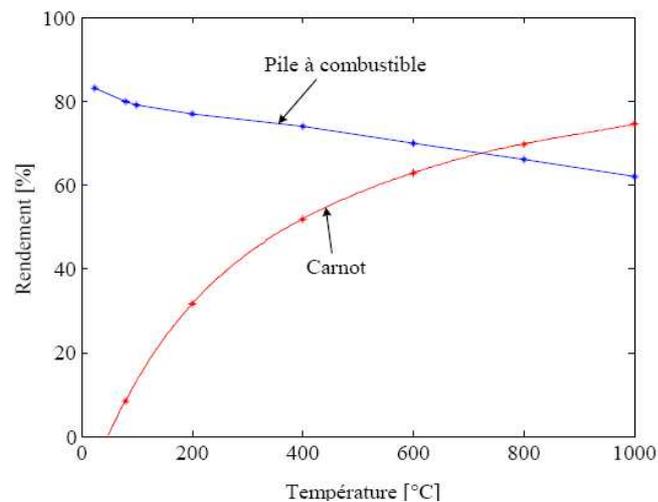
Le rendement de la pile est le produit de tous les rendements vus précédemment

$$\eta_{globale} = \eta_{th} * \eta_{tens} * \eta_{mat} * \eta_{syst} * \eta_{faraa} \quad (2.23)$$

Il peut être intéressant de comparer ce rendement avec celui d'autres modes de conversion d'énergie. Pour un moteur à explosion évoluant selon un cycle de Carnot, le rendement s'écrit :

$$\eta_{th} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (2.24)$$

Pour une température de la source froide  $T_f$  fixe, le rendement augmente avec la température de la source chaude  $T_c$ . En traçant les rendements pour les deux procédés pile à combustible et moteur thermique, on voit que la pile à combustible a un rendement meilleur que le moteur thermique. pour les basses températures (figure II.2). En d'autres mots, la pile à combustible permet de dépasser les limites de principe du moteur thermique [7].



**Figure II.2 Comparaison des rendements d'une pile à combustible et d'un moteur thermique [22]**

## II.4 Les différents matériaux de la pile

### II.4.1 Introduction:

Actuellement Les matériaux utilisés sont assez variés, mais il reste toujours une part pour l'innovation dans ce domaine. Toutes les recherches dans cet axe sont orientées afin de trouver des matériaux ou des solutions technologiques originales pour produire de l'électricité avec des systèmes moins onéreux à fabriquer.

### II.4.2 Matériaux de l'électrolyte:

**II.4.2.1 Electrolytes à base de zircon** : C'est avec les électrolytes à base d'oxyde de zirconium que l'histoire des piles SOFC débute vraiment. Le plus connu, la zirconie dopée à l'yttrium (YSZ) avec 8 à 10% molaire de  $Y_2O_3$  présente une conductivité purement ionique pour des températures supérieures à 800°C. Elle est très stable chimiquement et résiste très bien aux atmosphères oxydantes et réductrices d'utilisation. Le seul problème de cette zirconie est sa faible conductivité ionique aux températures d'utilisation visées (600-700°C) ce qui rend son utilisation délicate avec des épaisseurs importantes (> 100  $\mu m$ ) [8].

**II.4.2.2 Electrolytes à base de cérium** : Les électrolytes à base de cérium sont meilleurs conducteurs que ceux à base de zirconie, notamment la cérium dopée au samarium, à l'yttrium ou la plus connue au gadolinium (CGO). Cependant, ces électrolytes développent une conduction électronique sous atmosphère réductrice, liée à la formation de cerium trivalent

$Ce^{3+}$ , réduisant ainsi la tension en circuit ouvert de la pile. Il apparaît tout de même que le domaine électrolytique de la cérine gadolinée s'accroît avec la diminution de la température de fonctionnement rendant l'utilisation de CGO propice pour des températures de fonctionnement de l'ordre de 500-600°C. Mais, malgré l'accroissement du domaine électrolytique pour les basses températures, la limite de ce domaine aux faibles  $pO_2$  est encore loin de celle exigée par le système et donc une conduction électronique apparaît tout de même. Une solution a été envisagée consistant à recouvrir la surface de CGO exposée à l'atmosphère réductrice par une couche mince de l'ordre du micromètre de YSZ beaucoup plus stable. La tenue mécanique des couches micrométriques de YSZ est facilitée par des coefficients de dilatation proche entre CGO et YSZ [8].

$$(\alpha_{YSZ} \approx 10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \alpha_{CGO} \approx 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}).$$

**II.4.2.3 Electrolytes à base de bismuth :** La conductivité des oxydes à base de bismuth comme BICUVOX est la plus importante de tous les matériaux d'électrolytes mais ils sont aussi beaucoup moins stables sous atmosphère réductrice. Les oxydes de bismuth sont très facilement réduits sous de faibles pressions partielles d'oxygène (formation de Bi pour  $pO_2 = 10^{-13}$  atm). Pour cette raison, leur utilisation est soumise à la condition d'être protégée en atmosphère réductrice souvent par une couche micrométrique de YSZ [8].

**II.4.2.4 Electrolytes à base de gallate de lanthane :** Les premiers travaux sur les pérovskites à base de gallate de lanthane furent menés par "Ishihara" au milieu des années 90. De formule  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_3$ , ils présentent une conductivité ionique de l'ordre de  $1,7 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  à 800°C. Mais, ces matériaux très prometteurs sont aussi très chers du fait du gallium, et ne présentent pas une résistance mécanique très importante. Les recherches actuelles sur ces matériaux portent surtout sur l'amélioration de la résistance mécanique [8].

**II.4.2.5 Les hydroxyapatites :** Ces matériaux connus surtout pour leur possible utilisation dans la réparation osseuse, ont montré des propriétés intéressantes pour les piles à combustible. Malheureusement, les difficultés de synthèse de ces matériaux qui nécessitent de hautes températures (1600°C) les rendants pour le moment moins intéressants. Avant de continuer l'exposé sur les autres matériaux de pile, il est bon de noter que malgré les faibles performances en terme de conduction ionique, la zircone yttrée est tout de même l'électrolyte qui est le plus largement utilisé au sein des laboratoires mais surtout au sein des entreprises

-----

comme Westinghouse ou Sulzer qui commercialisent des empilements de piles. En effet, malgré son désavantage en terme de conduction, la zircone yttrée de part sa stabilité chimique, sa stabilité en atmosphère réductrice et oxydante et sa bonne résistance mécanique, est la candidate idéale pour un électrolyte de pile SOFC. Enfin, les données commerciales sur le long terme fournies par Siemens par exemple montrent que la zircone yttrée répond complètement aux exigences du marché en terme de durée de vie qui doit être de l'ordre de 50000h d'utilisation et plus. Ces données ne sont pas disponibles pour d'autres matériaux d'électrolytes dont le développement est resté pour le moment au stade du laboratoire [8].

### II.4.3 Matériaux de la cathode

**II.4.3.1 Cathode à base de pérovskites de type  $\text{LaMO}_3$  :** Pour les températures de fonctionnement de l'ordre de 1000°C, les oxydes à base de  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) présentent les meilleures caractéristiques. Mais pour améliorer encore leurs propriétés surtout en conduction, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane. La plus couramment employée est le manganite de lanthane dopée au strontium, communément notée LSM [8].

**II.4.3.2 Les manganites de lanthane dopé au strontium :** Le rôle du dopage par le strontium est d'accroître la conductivité électronique de  $\text{LaMnO}_3$ . Les valeurs de conductivité les plus importantes ont été obtenues avec  $0,3 < x < 0,7$ . Malheureusement, le coefficient de dilatation de LSM augmente largement avec le pourcentage de strontium. Par conséquent, le pourcentage de strontium couramment utilisé varie entre 0,2 et 0,3 ce qui représente le meilleur compromis en terme de conductivité électronique, de propriété catalytique et d'accord dilatométrique avec la zircone notamment. Il a été montré que la part de la cathode LSM dans les pertes de la pile était la plus faible de toutes à 950°C, mais quand la température de fonctionnement diminue à 820°C, elle devient prépondérante sur les autres formes de pertes. Les performances des cathodes LSM ont été accrues grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant des cathodes à gradient de composition YSZ et LSM pour multiplier les zones de point triple. Cependant, ces études ont été menées à des températures de fonctionnement supérieures à 800°C : qu'en sera-t-il pour des températures plus basses? [8].

**II.4.3.3 Les cobaltites de lanthane :** Des matériaux à conductivité mixte comme (La, Sr)  $\text{CoO}_3$  (LSC) ou (La, Sr)  $(\text{Co, Fe})\text{O}_3$  (LSCF) ont été développés pour des applications à plus basse température d'utilisation. Les réactions d'électrode peuvent apparaître à la surface de ces matériaux. De plus, ces matériaux ont des coefficients d'échange surfacique avec l'oxygène très grands ce qui réduit beaucoup la surtension. Cependant, ces matériaux de cathode, cobaltites comme manganites de lanthane, réagissent avec la zircone yttrée pour donner des phases non conductrices comme  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$ . D'autre part, avec des coefficients de dilatation de l'ordre de  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour LSC et de  $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour LSCF, l'accord dilatométrique avec la zircone est plutôt défavorable ( $\alpha_{\text{YSZ}} \approx 10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). De bonnes performances de cellule ont peut être obtenues avec ces matériaux de la serine notamment grâce à l'accord dilatométrique ( $\alpha_{\text{cérine}} \approx 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [8].

#### Autres matériaux

**II.4.3.4 Oxyde d'indium :** De nombreux matériaux ont été proposés comme cathode de pile à combustible, mais les inconvénients de la plupart d'entre eux étaient toujours un désaccord dilatométrique, une réactivité chimique avec la zircone ou une conductivité trop faible. L'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , fût l'un de ces matériaux. Il présente une très bonne conductivité en atmosphère oxydante, peut être appliqué en couche mince sur l'électrolyte et satisfaisait très bien les conditions d'utilisation d'une pile sur 5000 h sans se dégrader. Mais son coût, le plus élevé de tous les composants de la pile et son faible stabilité thermodynamique le rendent moins intéressant que les manganites de lanthane. Toutefois, des cathodes basées sur les mélanges  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-PrO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-PrO}_2\text{-ZrO}_2$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ont été proposées. Dans la même famille, des cathodes comme  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$  et  $\text{YFeO}_3$  ont été étudiées [24].

**II.4.3.5 Cermets :** Enfin, tout comme pour les anodes qui seront traitées par la suite, des cathodes consistant en un cermet à base du matériau d'électrolyte et d'un métal noble ont été étudiées. La cathode  $\text{RuO}_2/\text{YSZ}$  en est un exemple, ainsi que la cathode  $\text{Ag}/\text{YSZ}$  plus développée pour des applications de plus basses températures notamment à cause du point de liquéfaction de l'argent. Cependant, l'argent présente une tendance au frittage, et ceci même à

des températures de l'ordre de 600°C ce qui est dommageable car il présente une très bonne conductivité et une très bonne activité catalytique pour la réduction de l'oxygène [24].

**II.4.3.6 Les nickelâtes :** Les nickelâtes et cupro-nickelates développés par l'ICMCB de Bordeaux, et de formule générale  $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$  présentent des performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des pérovskites classiquement utilisées [24].

#### **II.4.4 Matériaux de L'anode:**

**II.4.4.1 Cermet Ni-YSZ :** L'anode basée sur le cermet de nickel zirconite est la plus répandue et connue des anodes pour application pile à combustible haute température (1000°C). Le nickel a une très bonne activité catalytique vis-à-vis de l'hydrogène. Des études de polarisation ont montré que le nickel présentait la plus faible surtension parmi tous les matériaux de catalyse à 1000°C. Cependant, malgré ses très bonnes propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène, le nickel a aussi tendance à très bien fritter aux températures de fonctionnement des piles SOFC. d'une part de stabiliser l'anode en évitant le frittage du nickel, et d'autre part d'augmenter les zones de point triple. Une étude a montré en ce sens la relation compliquée entre les paramètres de préparation et la surtension du cermet Ni-YSZ, concluant sur la nécessité pour obtenir au final de bonnes performances d'avoir :

- des contacts nickel-nickel, YSZ-YSZ et nickel-YSZ très intimes,
- un pourcentage volumique de nickel supérieur ou égal à 30% pour une bonne percolation de la phase nickel.

Enfin, dans le mélange servant à réaliser les cermets, la taille des particules de nickel et de zirconite joue un rôle important sur les performances. De manière générale, il est acquis que plus les particules de YSZ et Ni seront petites plus les zones de point triple seront nombreuses. Cependant, des études ont démontré qu'à l'extrême, des particules trop petites conduisaient à une limitation du transport des ions oxygène vers les zones de point triple. Dans le même esprit, des études portant sur le rapport granulométrique entre les particules de YSZ et de Ni ont conclu sur le fait que la surtension anodique diminuait quand le rapport entre les particules de YSZ et de Ni augmentait avec un optimum pour des tailles de particules de 10,4  $\mu\text{m}$  pour YSZ et 1,2  $\mu\text{m}$  pour Ni. Cependant, des tailles de particules plus importantes pour YSZ peuvent limiter d'une part les zones de point triple mais également augmenter les résistances inter faciales. Ainsi, il y a un optimum de distribution de taille de grain de YSZ

pour avoir un optimum de performance de l'anode Ni-YSZ. Enfin, les énergies d'activation des cermets Ni-YSZ mesurées sont très proches de celle de l'électrolyte YSZ [8].

**II.4.4.2 Cermet Co-YSZ :** Le cobalt est un autre oxyde approprié pour les piles SOFC tant qu'il résiste à l'atmosphère réductrice et reste non oxydé. Par rapport au nickel, le cobalt présente une très grande tolérance à des atmosphères chargées en sulfures, mais son coût trop important le rend encore peu usité vis-à-vis du nickel. Le potentiel d'oxydation du cobalt étant plus grand que celui du nickel, il est nécessaire lors du fonctionnement d'une pile d'avoir un excès de combustible de manière à conserver une atmosphère réductrice [8].

**II.4.4.3 Cermet Ru-YSZ :** Avec un point de fusion plus élevé que celui du nickel, le ruthénium ( $T_f = 2310^\circ\text{C}$ ) évite une dégradation de l'anode à cause de la fusion du métal. Les cermets Ru-YSZ ont donc montré une densification minimale aux températures de fonctionnement des piles à combustible, une très faible résistance interfaciale comparée aux métaux tels que Pt, Pd, Rh ou Ni, et enfin une très grande activité catalytique pour le reformage interne avec un dépôt de carbone négligeable lors du reformage. Cependant, son coût très élevé rend son utilisation intensive peu probable [8].

**II.4.4.4 Oxyde à conduction mixte :** Avec une électrode entièrement conducteur mixte dans des fractions équivalentes de conduction ionique et électronique, la réaction électrochimique, ici d'oxydation de l'hydrogène, n'est plus limitée aux zones de point triple, mais intervient sur toute la surface de l'électrode. Les pertes par polarisation avec ces électrodes doivent donc être fortement réduites par rapport à des électrodes purement conductrices électroniques. Les solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ont été largement étudiées et présentent les performances les plus prometteuses. Ces électrodes sont intéressantes de par leur compatibilité très grande avec l'électrolyte YSZ. Ces solutions solides peuvent dissoudre jusqu'à 15% molaire de  $\text{TiO}_2$  pour des zircone yttrée avec 12% molaire d'oxyde d'yttrium pour former une structure fluorite à conduction mixte, la conduction électronique étant liée à la formation du cation ( $\text{TO}^{+3}$ ) en atmosphère réductrice. Par exemple, pour une zircone dopée à 10% molaire d'oxyde d'yttrium, le pourcentage molaire optimum de  $\text{TiO}_2$  sera de 9,3%. Pour finir, le dernier oxyde étudié est la cérine dopée qui présente sous atmosphère très réductrice une conduction électronique. Elle est censée remplacer la zircone dans les cermets et peut-être utilisée comme électrolyte [8].

**II.4.5 Matériaux d'interconnecteurs :**

Les matériaux classiquement utilisés à haute température sont des chromites de lanthane  $\text{LaCrO}_3$  diversement substitués (Ca, Sr sur le site du lanthanide et Mg, Ti, Ga, Fe... sur le site du chrome) ou des aciers réfractaires. De nombreuses recherches sont actuellement engagées pour optimiser les matériaux d'interconnecteurs à plus basse températures (700 - 800 °C), des aciers plus classiques (ferritiques) et donc moins onéreux peuvent être avantageusement utilisés [8].

### III.1 Introduction:

Lors du développement d'une pile à combustible, il n'est pas toujours possible d'effectuer des mesures de paramètres au sien de la pile. De telles informations sont cependant primordiales pour la compréhension et l'optimisation des différents élément et paramètres. Il convient alors de faire appel à la modélisation qui permet de simuler mathématiquement les éléments de la pile, la pile elle-même avec ses organes ainsi que l'application utilisant cette pile.

La modélisation d'une pile à combustible et ses éléments jusqu'à l'application permet de comprendre les processus en jeu, d'optimiser les matériaux. Le design et la faisabilité technique et économique.

La modélisation peut se faire à différents niveaux :

- Compréhension et mécanisme des réactions chimiques;
- Phénomène thermique, électrique et hydraulique au sien du cœur de pile;
- Application;
- Système de sécurité.

La modélisation ne peut cependant pas être indépendante de l'expérimentation qui permet, elle, de valider le modèle et de fournir des données pour la résolution des équations [26].

### III.2 Définition et choix d'un Modèle :

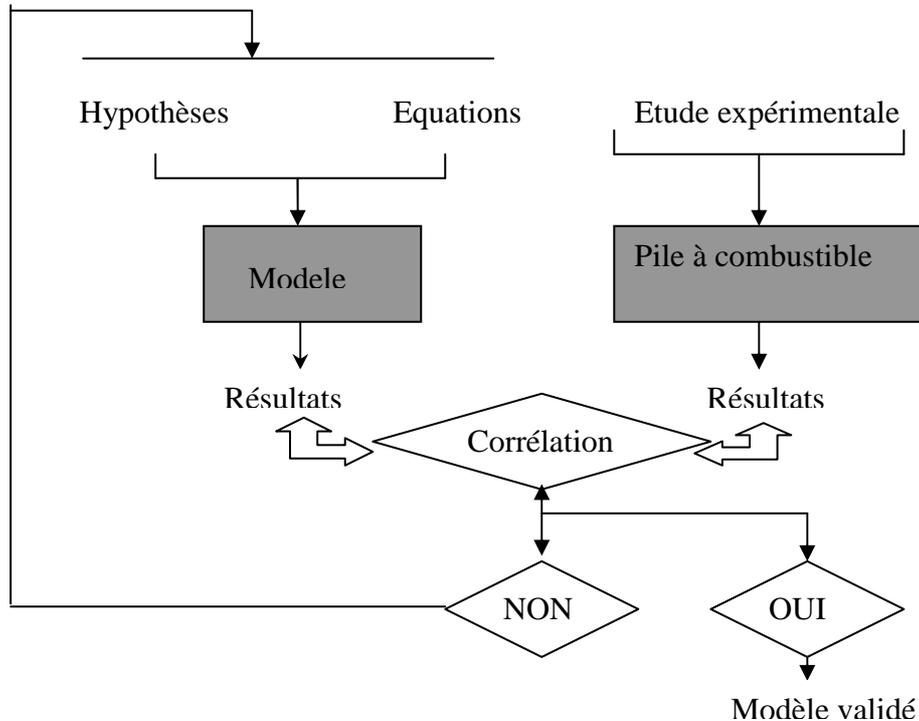
Un modèle est une présentation mathématique basée sur des équations simulant les phénomènes à étudier. Le développement d'un modèle est complexe, car il devrait faire intervenir de très nombreux paramètres physique, chimique, électrochimique, mécanique, thermique...etc. dans certains interagissent; d'où l'utilisation de modèles simplifiés permettant cependant le prendre en compte les paramètres clés.

Les modèles utilisés peuvent être statique (stationnaires) ou dynamiques

(Transitoires) : ce statique utilisent par exemple l'analyse des courbes tension densité de courant, et ceux dynamique sont basés sur l'approche par la mécanique de fluide qui permet d'exige aussi une bonne connaissance des phénomène électrochimique. Les modèles peuvent aussi être uni, bi ou tridimensionnels ou bien pseudo (2D-3D). Ils peuvent éventuellement permettre une simulation en temps réel.

Un modèle est défini par des hypothèses sur les éléments d'entrée sortie, sur le fonctionnement interne ou sur tous ces éléments on utilise des équations faisant intervenir les paramètres que l'on veut étudier. Des hypothèses simplificatrices (par exemple considérer les gaz comme des gaz parfaits) permettent une première approche plus rapide. Les résultats issus

de la simulation sont comparés à des résultats issus de mesures afin de valider le modèle. En cas de divergence, le modèle est reconsidéré et vérifié. Cette approche itérative permet d'affiner le modèle qui doit alors permettre une généralisation de la modélisation obtenue [1].



**Figure III.1** Itérations pour validation d'un modèle [1]

### III.3 Position du problème :

Notre domaine d'étude est représenté par la figure (III.2) caractérisé par ses dimensions, c'est une géométrie plane comporte deux milieu poreux (anode et cathode), délimitées à l'extérieur par les canaux des gaz venants (carburant et comburant) et à l'intérieur par un domaine dense et purement solide imperméable (l'électrolyte). L'hydrogène et l'oxygène sont réagissent au niveau de l'anode et produisant l'eau, chaleur et courant. Donc deux écoulements des fluides distinguées, le premier celle de milieu poreux caractérisé par une transfert de masse et chaleur par diffusion, le deuxième convective celle de la zone des canaux ou les gaz sont assimilées comme des gaz parfaits. Notre simulation serait appliquée au niveau d'une seule cellule pour pouvoir déterminer la performance de cette dernier, puis ce généralisé sur le prototype dimensionné afin d'acquérir la puissance souhaitée par la pile.

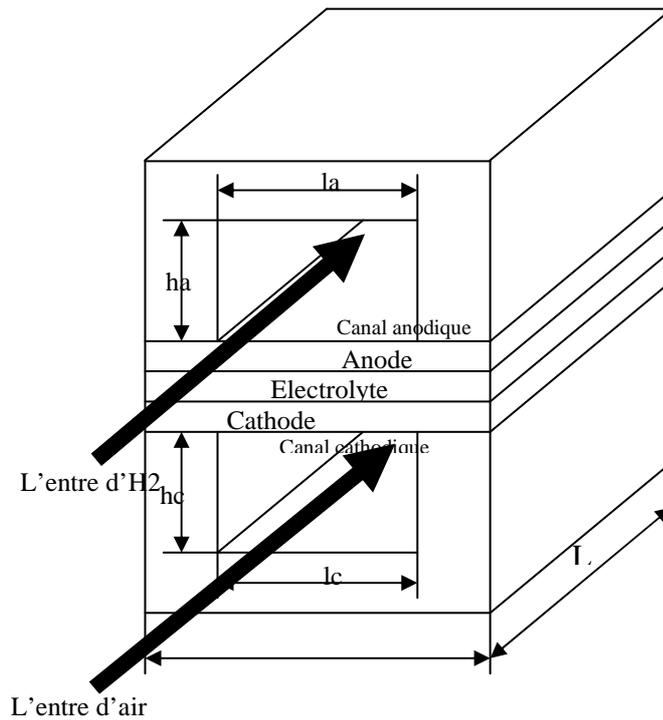
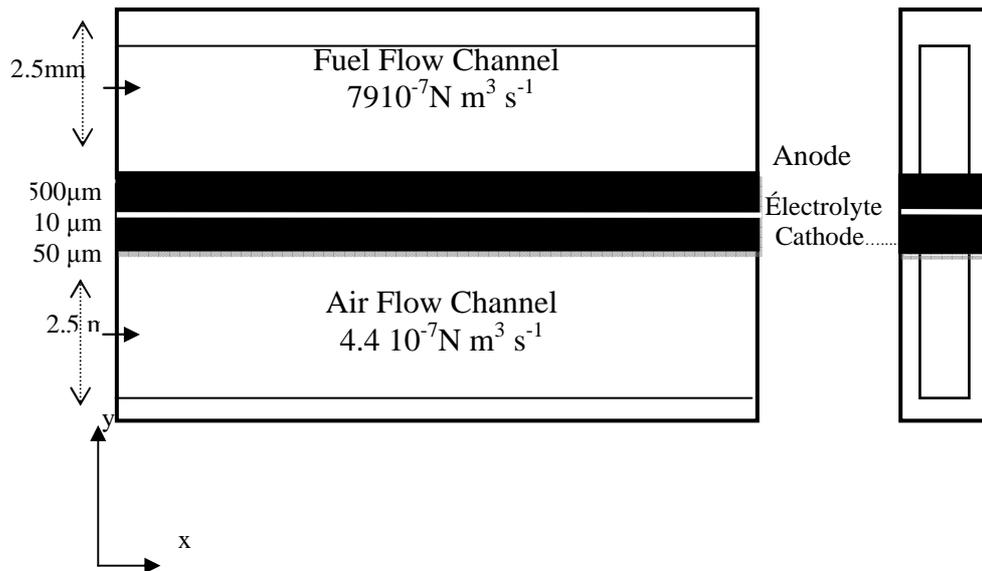


Figure III.2 Schéma d'une cellule élémentaire [18]

#### III.4 Modèle physique :

D'une façon simplifiée, la pile SOFC type planaire a deux types de configurations: l'électrolyte supportée et les électrodes supportées. L'avantage de ces dernière réside dans la faible résistance ohmique comparer au cas des structures à l'électrolyte supportée. La résistance ohmique dans l'électrolyte est causée par une faible conductivité. Les pertes ohmiques peuvent êtres réduites par diminution de l'épaisseur de l'électrolyte



**Figure III.3 Géométrie d'une cellule SOFC d'anode supporté [28]**

La figure III.3 la coupe de la cellule au plan parallèle au sens d'écoulement OXY.

Donc notre travail est de déterminer la distribution de température, les espèces ( $H_2$ ,  $O_2$ , et  $H_2O$ ) selon le plan "xoy" -d'une façon thermique- qui permet de déterminer le potentiel de la cellule, les différents pertes -d'une façon électrochimique- a fin d'évaluer la puissance et le rendement (la performance) de cette dernier.

### III.5 Modèle mathématique

Les modèles mathématiques offrent un outil notable et indispensable pour approuver la conception et la performance des piles à combustible. L'approche principale inclut le modèle structural, qui vise à simuler le transfert de chaleur, le transport de masse et les phénomènes électrochimiques produits dans la pile. Certains de ces modèles se concentrent sur la modélisation des éléments spécifiques de comportement de la pile, telle que l'anode, la cathode et la membrane, alors que d'autres visent à présenter une simulation complète de la pile à combustible. Tous ces modèles prévoient d'expliquer les processus fondamentaux se produisant dans le système de pile à combustible et en conséquence servir d'outil pour la conception et l'optimisation des différents composants de cellules [13].

### III.6 Hypothèses simplificatrices du problème :

Vu la haute température de fonctionnement, aussi vu la nature des gaz réactants nous avons posés les hypothèses suivantes :

- ✚ L'écoulement soit permanent c-a-d :  $\frac{\partial}{\partial t} = 0$
- ✚ Les gaz réactants et produits sont assimilés comme des gaz parfaits donc :
 
$$\frac{P}{\rho} = r * T$$
- ✚ L'écoulement dans le milieu poreux (les électrodes) est laminaire coflow stratifié en 2D.
- ✚ La cellule est isolée (pas de rayonnement de l'extérieure et à l'intérieur entre les gaz et les composants).
- ✚ Le milieu poreux est homogène isotrope c a d  $k_x = k_y = k_z$

### III.7 Equations régissant le phénomène :

#### III.7.1 Equation de conservation des espèces

**III.7.1.a l'anode :** L'équation de conservation de la masse d'hydrogène dans l'anode de la pile, tient compte de deux flux, diffusif et convectif et prend la forme suivante :

$$(III.1) \quad \frac{\partial}{\partial x}((\rho u).X_{H_2}) + \frac{\partial}{\partial y}((\rho v).X_{H_2}) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff,H_2} \cdot \frac{\partial X_{H_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{eff,H_2} \cdot \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} \right) + S_{H_2,an}$$

On a une consommation d'hydrogène du côté anodique, l'expression du terme source et le coefficient de diffusion prends les formes suivantes :

$$D_{eff,H_2} = \left( \frac{\zeta}{\tau} \right) * D_{H_2,H_2O} \quad (III.2)$$

$$D_{H_2,H_2O} = \frac{(a1 + a2.T + a3.T^2)}{(1 + b1.T)} \quad (III.3)$$

$$S_{H_2,an} = - \frac{M_{H_2} \cdot j}{2F} \quad (III.4)$$

$\zeta, \tau$  sont respectivement la porosité et la tortuosité.

$M_{H_2}$  : La masse molaire de l'hydrogène,

$J$  : La densité de courant

$F$  : le constant de Faraday,

$D_{eff,H_2}$  : Le coefficient de diffusion effective de L'H<sub>2</sub>.

Le terme source de l'hydrogène désigné par le signe moins puisque c'est un taux de consommation, par contre le source de vapeur d'eau c'est un taux de production.

La masse de la vapeur d'eau est transportée par diffusion et convection dans l'anode, l'équation de la conservation de masse d'eau est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u \cdot X_{H_2O}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \cdot X_{H_2O}) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff,H_2O} \cdot \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{eff,H_2O} \cdot \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} \right) + S_{H_2O,an} \quad (III.5)$$

Cette source massique de la vapeur d'eau est due à la réaction électrochimique, c'est une production d'eau dans l'anode [9]:

$$S_{H_2O,an} = \frac{M_{H_2O} \cdot j}{2F} \quad (III.6)$$

### III.7.1.b La Cathode :

La masse de l'espèce oxygène est transportée par diffusion et convection dans la cathode de la pile. L'équation de conservation de masse d'oxygène est donnée par [9]:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u \cdot X_{O_2}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \cdot X_{O_2}) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} \right) + S_{O_2,cat} \quad (III.7)$$

$$D_{eff,O_2}(T) = 0.181 * \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (III.8)$$

$$S_{O_2,cat} = -\frac{M_{O_2} \cdot j}{2F} \quad (III.9)$$

### III.7.2 Equation de conservation de mouvement

L'équation de conservation de mouvement est écrite dans le cas stationnaire et bidimensionnel :

Suivant l'axe x:

$$\rho_k u_k \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x} + \rho_k v_k \cdot \frac{\partial u_k}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu_k \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu_k \cdot \frac{\partial u_k}{\partial y} \right) + S_{u,k} \quad (III.10)$$

$$S_{u,k} = -\varepsilon \cdot \frac{\mu_k}{K_m} \cdot u_k \quad (III.11)$$

Suivant l'axe y :

$$\rho_k u_k \cdot \frac{\partial v_k}{\partial x} + \rho_k v_k \cdot \frac{\partial v_k}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu_k \cdot \frac{\partial v_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu_k \cdot \frac{\partial v_k}{\partial y} \right) + S_{v.k} \quad (\text{III.12})$$

$$S_{v.k} = -\varepsilon \cdot \frac{\mu_k}{\kappa_m} \cdot v_k \quad (\text{III.13})$$

K : désigne le H2, O2, H2O

m : désigne anode ou cathode

### III.7.3 Equation de continuité

L'équation de conservation de masse dans les électrodes s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_k u_k)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_k v_k)}{\partial y} = 0 \quad (\text{III.14})$$

**III.7.4 Equation d'énergie :** Le transfert de chaleur due aux diffusions dans la partie solide de la pile est plus dominant que le transfert due aux conductions donc l'équation s'écrit comme suit [31] :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_T = 0 \quad (\text{III.15})$$

#### III.7.4.1 Le terme source

La source d'énergie c'est la somme des trois sources, ohmique, chimique et activation elle est exprimée comme suit [27]:

$$S_T = S_{Ohm} + S_{act} + S_{chi} \quad (\text{III.16})$$

La source d'énergie due aux pertes ohmiques c'est la somme des pertes ohmique anode, cathode et électrolyte :

$$S_{ohm} = S_{ohm.an} + S_{ohm.ele} + S_{ohm.ca} \quad (\text{III.17})$$

$$\text{Ou : } S_{Ohm,ele} = \frac{i^2}{\sigma_{ele}}, S_{Ohm,an} = \frac{i^2}{\sigma_{an}}, S_{Ohm,cat} = \frac{i^2}{\sigma_{cat}} \quad (\text{III.18})$$

✓ La source due aux pertes d'activation cathodique s'écrit :

$$S_{act,cat} = \eta_{act,cat} \cdot j \quad (\text{III.19})$$

La perte d'activation cathodique prend la forme suivante :

$$\eta_{act,cat} = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_{0,cat}} \right) \quad (III.20)$$

Avec  $i_{0,cat}$  la densité de courant d'échange, qui a la forme :

$$i_{0,cat} = \frac{RT}{4F} \cdot k_{cat} \cdot \exp \left( \frac{-E_{cat}}{RT} \right) \quad (III.21)$$

✓ La source due aux pertes d'activation anodique s'exprime comme suit :

$$S_{act,an} = \eta_{act,an} \cdot j \quad (III.22)$$

La perte d'activation anodique prend la forme suivante :

$$\eta_{act,an} = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_{0,an}} \right) \quad (III.23)$$

Avec  $i_{0,an}$  : la densité de courant d'échange, elle s'exprime sous la forme :

$$i_{0,an} = \frac{RT}{2F} \cdot k_{an} \cdot \exp \left( \frac{-E_{an}}{RT} \right) \quad (III.24)$$

La source de chaleur due à la réaction électrochimique s'écrit :

$$S_{chi} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{j}{2F} = T \cdot \left( \Delta S^0 + \int_{i_0}^T \frac{\Delta C_{pr}(T)}{T} dT \right) \cdot \frac{j}{2F} \quad (III.25)$$

$$\Delta C_{pr}(T) = C_{pH_2O}(T) - C_{pH_2}(T) - \frac{1}{2} C_{p,O_2}(T) \quad (III.26)$$

$$C_{pH_2}(T) = 56.505 - 702.74 * \left( \frac{T}{100} \right)^{-0.75} + 1165 * \left( \frac{T}{100} \right)^{-1} - 560.7 * \left( \frac{T}{100} \right)^{-1.5} \quad (III.27)$$

$$C_{pO_2}(T) = 37.432 + 0.0201 * \left( \frac{T}{100} \right)^{1.5} - 178.57 * \left( \frac{T}{100} \right)^{-1.5} + 236.88 * \left( \frac{T}{100} \right)^{-2} \quad (III.27)$$

$$C_{pH_2O}(T) = 143.05 - 183.54 * \left( \frac{T}{100} \right)^{0.25} + 82.751 * \left( \frac{T}{100} \right)^{0.5} - 3.6959 * \left( \frac{T}{100} \right) \quad (III.28)$$

La source d'énergie dans l'anode c'est la somme des trois sources, ohmique, activation et chimique, elle est exprimée comme suit :

$$S_{T,an} = S_{Ohm,an} + S_{act,an} + S_{chi} \quad (III.29)$$

La source d'énergie dans la cathode est donc la somme de deux sources, ohmique et activation :

$$S_{T,cat} = S_{Ohm,cat} + S_{act,cat} \quad (III.30)$$

Les équations des conservations utilisées pour la description des phénomènes de transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement dans la pile SOFC; peuvent être écrite sous la forme suivante [31]:

$$\frac{\partial(\rho u\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\phi)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \cdot \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \cdot \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) + S_{\phi} \quad (III.31)$$

Cette équation s'appelle l'équation générale de transport

Où :  $\phi$  : Scalaire conservatif comme la température, les espèces;

T : la fraction massique de chaque espèce;

$\rho$  : la masse volumique du fluide ;

$\Gamma$  : le coefficient de diffusion ;

u : La vitesse suivant l'axe x;

v : La vitesse suivant l'axe y.

$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}$  : Le terme d'accumulation;

$\frac{\partial(\rho u\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\phi)}{\partial y}$  : Le terme de convection ;

$\frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \cdot \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \cdot \frac{\partial\phi}{\partial y} \right)$  : Le terme de diffusion ;

$S_{\phi}$  : Le terme source.

### III.8 Le Modèle électrochimique à densité de courant imposé

Dans une pile à combustible, la relation électrique entre le potentiel  $U_{cell}$  et la densité de courant imposé est donnée par [19]:

$$U_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{Ohm} - \eta_{conc,an} - \eta_{conc,cat} - \eta_{act,an} - \eta_{act,cat} \quad (III.32)$$

Les pertes ohmiques  $\eta_{Ohm}$  sont dues aux résistances électriques des trois parties solides de la cellule, Suivant la loi d'Ohm, les pertes ohmiques sont exprimées comme suit :

$$\eta_{Ohm} = i \cdot R_{Ohm} \quad (III.33)$$

$$R_{Ohm} = \frac{e_{an}}{\sigma_{an}} + \frac{e_{\acute{e}le}}{\sigma_{\acute{e}le}} + \frac{e_{cat}}{\sigma_{cat}} \quad (III.34)$$

$$\sigma_{an} = \frac{95.10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad (\text{III.35})$$

$$\sigma_{ca} = \frac{42.10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \quad (\text{III.36})$$

$$\sigma_{ele} = 3.34.10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \quad (\text{III.37})$$

Tels que  $e_{an}$ ,  $e_{cat}$ ,  $e_{ele}$ ,  $\sigma_{an}$ ,  $\sigma_{cat}$ ,  $\sigma_{ele}$  sont respectivement les épaisseurs et les conductivités électriques 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 produits et les gaz réactant au niveau des interfaces électrodes. Les pertes de concentration au niveau de l'anode et la cathode prennent les formes suivantes:

$$\eta_{concan} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2O,TPB} P_{H_2,f}}{P_{H_2O,f} P_{H_2,TPB}}\right) \quad (\text{III.38})$$

$$\eta_{conc,cat} = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2,a}}{P_{O_2,TPB}}\right) \quad (\text{III.39})$$

$$P_{H_2,TPB} = P_{H_2,f} - \frac{RT e_{an}}{2FD_{eff,an}} i \quad (\text{III.40})$$

$$P_{H_2O,TPB} = P_{H_2O,f} + \frac{RT e_{an}}{2FD_{eff,an}} i \quad (\text{III.41})$$

$$P_{O_2,TPB} = P - (P - P_{O_2,a}) \exp\left(\frac{RT e_{cat}}{4FD_{eff,car} P} i\right) \quad (\text{III.42})$$

Calcul de potentiel de Nernst  $E_{Nernst}$  :

$$E_{Nernst}(T) = E^0(T) + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) \quad (\text{III.43})$$

Avec  $p_{H_2O} = p \cdot X_{H_2O}$ ,  $p_{H_2} = p \cdot X_{H_2}$ ,  $p_{O_2} = p \cdot X_{O_2}$  (III.44)

Donc 
$$E_{Nernst}(T) = E^0(T) + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left( \frac{p^{\frac{1}{2}} \cdot X_{H_2} \cdot X_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{X_{H_2O}} \right) \quad (III.45)$$

$$E^0(T) = -\frac{\Delta G_r(T)}{n.F} \quad (III.46)$$

$$\Delta G_r(T) = \Delta H_r(T) - T \cdot \left( \Delta S_r^0 + \int \frac{\Delta c_{pr}(T)}{T} \cdot dT \right) \quad (III.47)$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0 + \int \Delta c_{pr}(T) \cdot dT \quad (III.48)$$

$\Delta C_{pr}$  est déterminé par l'équation (III.47).

Calcul de puissance : 
$$P = U_{cell} \cdot j \quad (III.49)$$

**Tableau III.1 Données géométriques et paramètres initiaux**

Paramètres	valeurs
L	10 cm
nc	22
e <sub>e</sub>	10 μm
e <sub>a</sub>	500 μm
e <sub>c</sub>	50 μm
YOH <sub>2</sub>	97%
YOO <sub>2</sub>	21%
YOH <sub>2</sub> O	3 %
QH <sub>2</sub>	7.9 10 <sup>-8</sup> Nm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
QO <sub>2</sub>	4.4 10 <sup>-7</sup> Nm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
L <sub>a</sub>	2 mm
h <sub>a</sub>	2.5 mm
L <sub>c</sub>	2 mm
h <sub>c</sub>	2.5 mm

**Tableau III.2 Données caractéristiques fluides et matériaux**

Paramètre	Valeur	Unité
$\lambda$	2	w/m.k
$\kappa$	1	Darcy
$\varepsilon$	0.5	/
MH <sub>2</sub>	2	g/mol
MO <sub>2</sub>	32	g/mol
MH <sub>2</sub> O	18	g/mol
$k_{an}$	$6.54E + 11$	$\Omega^{-1}.m^{-2}$
$k_{cat}$	$2.35E + 11$	$\Omega^{-1}.m^{-2}$
$E_{an}$	140	<i>kJ / mole</i>
$E_{cat}$	135	<i>kJ / mole</i>
$P$	1	<i>bar</i>
$\Delta H_r^0$	-242	Kj/mol
$\Delta S_r^0$	-44.4	j/mol

**Tableau III.3 Données des constants de diffusion**

a1	a2	a3	b1
-0.152272	0.001572	7.031465E-6	0.000109

### III.9 Méthode numérique

#### III.9.1 Maillage et volume de contrôle :

Dans la méthode numérique décrite, l'objectif est de calculer les valeurs des variables précédentes, en un certain nombre de points d'un maillage discret. Les équations de ces valeurs, (appelées équations de discrétisation) sont obtenues par intégration de l'équation régissant le phénomène sur un sous domaine autour de chaque point du maillage. Ces sous domaines sont appelés : volumes de contrôle.

La première étape dans cette méthode consiste à diviser le domaine de calcul en un nombre fini et discret de volume de contrôle, on dit qu'on génère un maillage. L'opération consiste à subdiviser le domaine de calcul en un certain nombre de segments (Volume de contrôle). Le centre de chaque volume est placé exactement au milieu du segment correspondant. L'équation générale peut, être intégrée sur un volume de contrôle (FIG 2). Le volume de contrôle est construit autour d'un point centre "p" du maillage. Les autres point du maillage sont : E,W,N,S ( est, ouest, nord, sud), les faces correspondantes (du volume de contrôle ) sont notées : e, w, n et s [29].

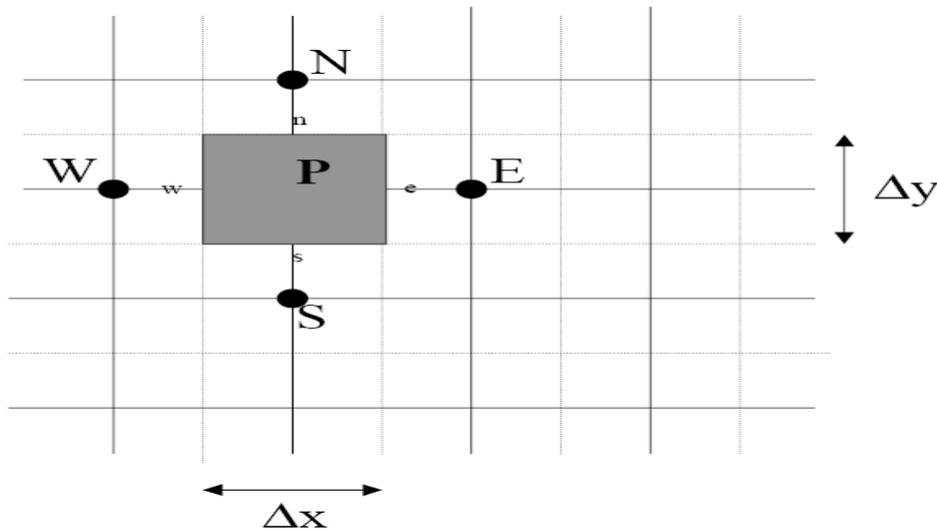


Figure III.4 Discrétisation d'un élément de volume de contrôle [21]

#### III.9.2 Discrétisation [31]

$$\int_n^s \int_w^e \left( \frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} \right) dx dy = \int_n^s \int_w^e \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) dx dy + \int_n^s \int_w^e S_\phi dx dy \quad (\text{III.50})$$

### III.9.2.1 La discrétisation de terme de convection

$$\int_n^e \int_w^s \left( \frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} \right) dx dy + \int_n^e \int_w^s \left( \frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} \right) dx dy = \Delta y \int_w^e \left( \frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} \right) dx + \Delta x \int_n^s \left( \frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} \right) dy =$$

$$\Delta y \int_w^e \partial(\rho u \phi) + \Delta x \int_n^s \partial(\rho v \phi) = \Delta y \cdot (\rho u \phi)_e - \Delta y \cdot (\rho u \phi)_w + \Delta x \cdot (\rho v \phi)_s - \Delta x \cdot (\rho v \phi)_n \quad (\text{III.51})$$

### III.9.2.2 La discrétisation de terme de diffusion

$$\int_n^e \int_w^s \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy + \int_n^e \int_w^s \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy = \Delta y \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx + \Delta x \int_n^s \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy =$$

$$\Delta y \int_w^e \partial \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \Delta x \int_n^s \partial \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) = \Delta y \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \Delta y \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w + \Delta x \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s - \Delta x \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n \quad (\text{III.52})$$

### III.9.2.3 La discrétisation de terme de source

$$\int_n^e \int_w^s S_\phi dx dy = S_\phi \cdot \Delta x \cdot \Delta y = (s_p \cdot \phi_p + s_u) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (\text{III.53})$$

D'après les équations (III.51), (III.52) et (III.53) l'équation de transport sur le volume de contrôle prend la forme suivante :

$$\Delta y \cdot (\rho u \phi)_e - \Delta y \cdot (\rho u \phi)_w + \Delta x \cdot (\rho v \phi)_s - \Delta x \cdot (\rho v \phi)_n = \Delta y \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \Delta y \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w$$

$$+ \Delta x \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s - \Delta x \cdot \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n + (s_p \cdot \phi_p + s_u) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (\text{III.54})$$

Après la discrétisation de l'équation de transport on peut définir deux variables  $F$  et  $D$ , qui représentent respectivement le flux de masse convectif par unité de surface et la conductance :

Dans un volume de contrôle on peut écrire les variables  $F$  et  $D$  sous la forme suivante :

$$F_e = \Delta y \cdot (\rho u)_e, \quad F_w = \Delta y \cdot (\rho u)_w, \quad F_s = \Delta x \cdot (\rho v)_s, \quad F_n = \Delta x \cdot (\rho v)_n$$

$$D_e = \frac{\Delta y \cdot \Gamma_e}{\Delta x}, \quad D_w = \frac{\Delta y \cdot \Gamma_w}{\Delta x}, \quad D_s = \frac{\Delta x \cdot \Gamma_s}{\Delta y}, \quad D_n = \frac{\Delta x \cdot \Gamma_n}{\Delta y}$$

En intégrant les terme de diffusion de l'équation (III.54) on aura :

$$\Delta y \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e = \Delta y \Gamma_e \cdot \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} = \frac{\Delta y \Gamma_e}{\Delta x} (\phi_E - \phi_P) = D_e (\phi_E - \phi_P)$$

$$\Delta y \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w = \Delta y \Gamma_w \cdot \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} = \frac{\Delta y \Gamma_w}{\Delta x} (\phi_P - \phi_W) = D_w (\phi_P - \phi_W)$$

$$\Delta x \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s = \Delta x \Gamma_s \cdot \frac{\phi_S - \phi_P}{\Delta y} = \frac{\Delta x \Gamma_s}{\Delta y} (\phi_S - \phi_P) = D_s (\phi_S - \phi_P)$$

$$\Delta x \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n = \Delta x \Gamma_n \cdot \frac{\phi_P - \phi_N}{\Delta y} = \frac{\Delta x \Gamma_n}{\Delta y} (\phi_P - \phi_N) = D_n (\phi_P - \phi_N)$$

On injecte ces expressions de diffusion dans l'équation (III.54), cette dernière devienne :

$$\begin{aligned} F_e \cdot \phi_e - F_w \cdot \phi_w + F_s \cdot \phi_s - F_n \cdot \phi_n &= D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) \\ &+ D_s (\phi_S - \phi_P) - D_n (\phi_P - \phi_N) + (s_p \cdot \phi_p + s_u) \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (III.55)$$

### III.9.3 Schéma de différence centrée [31]

Le schéma de différence centrée est utilisé pour calculer les termes convectifs aux faces de, volume de contrôle avec un maillage uniforme, comme suit :

$\phi_e$	$\phi_w$	$\phi_s$	$\phi_n$
$(\phi_E + \phi_P)/2$	$(\phi_P + \phi_W)/2$	$(\phi_S + \phi_P)/2$	$(\phi_P + \phi_N)/2$

On substitue ces dernières expressions des termes convectifs dans l'équation (III.55) donne :

$$\begin{aligned} \frac{F_e}{2} (\phi_E + \phi_P) - \frac{F_w}{2} (\phi_P + \phi_W) + \frac{F_s}{2} (\phi_S + \phi_P) - \frac{F_n}{2} (\phi_P + \phi_N) &= D_e (\phi_E - \phi_P) \\ - D_w (\phi_P - \phi_W) + D_s (\phi_S - \phi_P) - D_n (\phi_P - \phi_N) + (s_p \cdot \phi_p + s_u) \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (III.56)$$

Après un réarrangement de cette dernière équation on aura :

$$\begin{aligned} \left( \left( D_w - \frac{F_w}{2} \right) + \left( D_e + \frac{F_e}{2} \right) + \left( D_n - \frac{F_n}{2} \right) + \left( D_s + \frac{F_s}{2} \right) - s_p \cdot \Delta x \Delta y \right) \phi_P = \\ \left( D_w + \frac{F_w}{2} \right) \phi_W + \left( D_e - \frac{F_e}{2} \right) \phi_E + \left( D_n + \frac{F_n}{2} \right) \phi_N + \left( D_s - \frac{F_s}{2} \right) \phi_S + s_u \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (III.57)$$

$$\left( \left( D_w + \frac{F_w}{2} \right) + \left( D_e - \frac{F_e}{2} \right) + \left( D_n + \frac{F_n}{2} \right) + \left( D_s - \frac{F_s}{2} \right) + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_p \cdot \Delta x \cdot \Delta y \right) \cdot \phi_P =$$

$$\left( D_w + \frac{F_w}{2} \right) \cdot \phi_W + \left( D_e - \frac{F_e}{2} \right) \cdot \phi_E + \left( D_n + \frac{F_n}{2} \right) \cdot \phi_N + \left( D_s - \frac{F_s}{2} \right) \cdot \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (III.58)$$

L'équation (III.58) peut s'écrire:

$$a_p \cdot \phi_P = a_w \cdot \phi_W + a_e \cdot \phi_E + a_n \cdot \phi_N + a_s \cdot \phi_S + b \quad (III.59)$$

En identifiant les équations (III.58) et (III.59) on aura :

$a_w$	$a_e$	$a_n$	$a_s$
$\left( D_w + \frac{F_w}{2} \right)$	$\left( D_e - \frac{F_e}{2} \right)$	$\left( D_n + \frac{F_n}{2} \right)$	$\left( D_s - \frac{F_s}{2} \right)$
$a_p = a_w + a_e + a_n + a_s + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_p \cdot \Delta x \cdot \Delta y$			
$b = s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y$			

### III.9.4 Notation indicielle [21] :

En notation indicielle de notre équation s'écrit :

$$p \equiv (i, j), N \equiv (i, j+1), E \equiv (i+1, j), S \equiv (i-1, j), W \equiv (i-1, j)$$

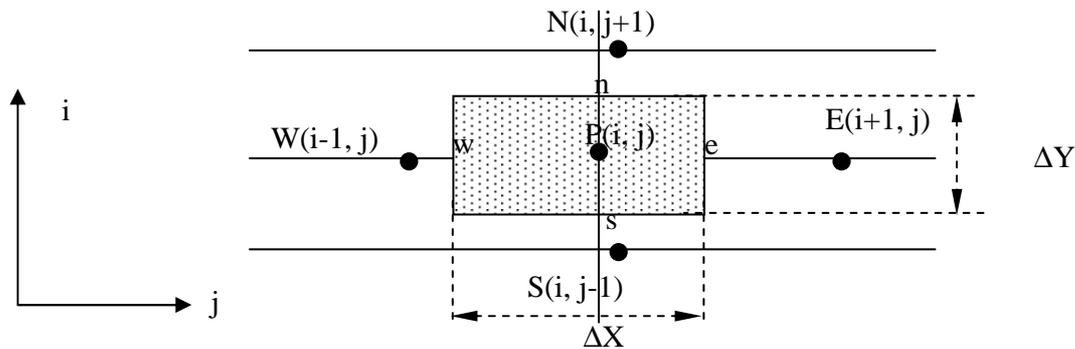


Figure III.5 Élément de volume de contrôle [21]

$$\text{Où : } a_{i,j} \cdot \phi_{i,j} = a_{i+1,j} \cdot \phi_{i+1,j} + a_{i-1,j} \cdot \phi_{i-1,j} + a_{i,j+1} \cdot \phi_{i,j+1} + a_{i,j-1} \cdot \phi_{i,j-1} + b \quad (III.60)$$

Pour résoudre le problème de convection-diffusion bidimensionnelle, nous écrivons l'équation discrétisée sous une forme analogue à l'équation (III.59), pour chaque nœud de maillage. On obtient un système d'équations algébriques qu'il faut résoudre pour obtenir la distribution du scalaire transporté  $\phi$ .

### III.9.5 Principales propriétés d'un schéma de discrétisation

Théoriquement, la solution numérique est indépendante du schéma de discrétisation utilisé quand le nombre de noeuds considérés tend vers l'infini, alors qu'en pratique ce nombre est toujours fini. Ceci nous conduit à une étude plus détaillée des schémas de convection.

Un bon schéma de convection doit vérifier les trois propriétés suivantes :

**III.9.5.1 Conservativité (conservativeness):** Le flux sortant par la face d'un volume "i" doit être égale au flux entrant par la face du volume "i+1". Cette propriété est généralement satisfaite par la méthode des volumes finis elle même.

**III.9.5.2 Limitatibilité (boundedness):** Par exemple la valeur calculée  $\phi$  sur une face du volume de contrôle ne doit pas être supérieur ou inférieur aux valeurs voisines utilisées pour son calcul. En général cette propriété est vérifiée si tout les coefficients son positifs.

**III.9.5.3 Transportivité (transportiveness):** Cette propriété est liée à la nature du transport qui est généralement traduit par le nombre de Peclet (rapport entre le coefficient de convection et celui de diffusion). Les faibles valeurs du nombre de Peclet reflètent un transport dominé par la diffusion alors que l'inverse caractérise un transport dominé par la convection. Un bon schéma de convection doit refléter cette propriété [30].

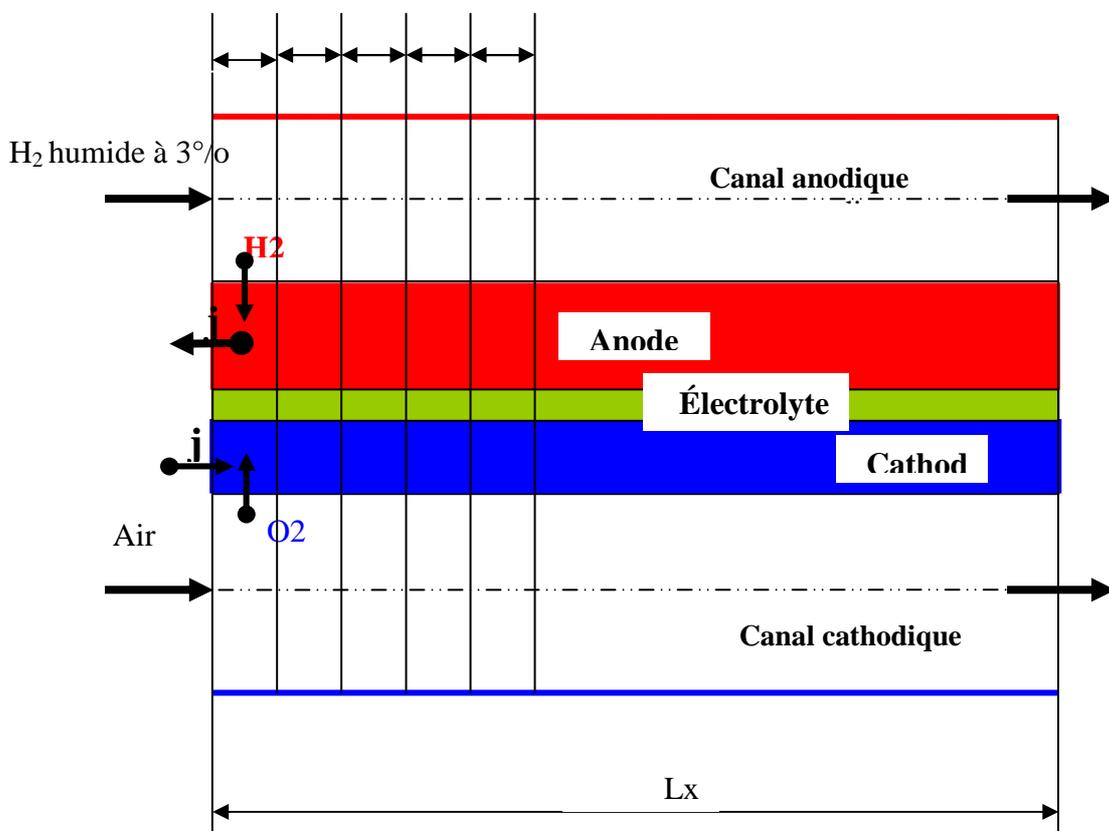


Figure III.6 Discrétisation des conditions aux limites

**III.9.6 Conditions aux limites dynamiques et thermiques:**

- ✓ l'entrée du canal cathodique:

$$x=0 : \quad u = u_{ini,O_2} = \frac{Q_{O_2}}{S_{canal}}, \quad v = v_{ini,O_2} = 0, \quad P = P_{atm}$$

$$\text{La sortie du canal : } x = L \quad \frac{\partial u_{O_2}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v_{O_2}}{\partial x} = 0$$

- ✓ l'entrée du canal anodique:

$$x=0 : \quad u = u_{ini,H_2} = \frac{Q_{H_2}}{S_{canal}}, \quad v = v_{ini,H_2} = 0, \quad P = P_{atm}$$

$$u_{ini,H_2O} = 0, \quad v_{ini,H_2O} = 0$$

$$\text{La sortie du canal : } \begin{array}{l} x = L \\ k = H_2; H_2O \end{array} \quad \frac{\partial u_k}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v_k}{\partial x} = 0$$

- ✓ Conditions à l'interface cathode/canal cathodique:

$$y = e_c \quad T = T_f, \quad \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial u_{O_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial v_{O_2}}{\partial y} = 0$$

L'interface cathode/électrolyte:

$$y = 0 \quad u_{O_2} = 0, \quad v_{O_2} = 0, \quad X_{O_2} = 0$$

- ✓ Conditions à l'interface anode/électrolyte:

$$y = 0$$

$$k = H_2, H_2O \quad : \quad u_k = 0, \quad v_k = 0, \quad X_{H_2} = 0, \quad X_{H_2O} = 0$$

L'interface anode/canal anodique:

$$y = e_a \quad T = T_f, \quad \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} = 0$$

- ✓ Conditions à l'extrémité de la partie solide à l'entrée:

$$\text{Condition thermique commun : } T = 800^0 k$$

Partie anode :  $X_{H_2} = X_{O_{H_2}} = 0.97, X_{H_2O} = X_{O_{H_2O}} = 0.03$

Partie cathode :  $X_{O_2} = X_{O_{O_2}} = 0.21$

✓ Conditions à l'extrémité de la partie solide à la sortie:

Condition thermique commun  $T = 1023^0 k$

Partie anode :  $\frac{\partial X_{H_2}}{\partial x} = 0, \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial x} = 0$

Partie cathode :  $\frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} = 0$

### III.9.7 Résolution numérique :

La résolution du système matriciel peut se faire par l'algorithme TDMA, On prend cette fois l'indice j comme paramètre et on arrange l'équation (III.60) sous la forme suivante :

$$-a_{i+1,j} \cdot \phi_{i+1,j} + a_{i,j} \cdot \phi_{i,j} - a_{i-1,j} \cdot \phi_{i-1,j} = a_{i,j+1} \cdot \phi_{i,j+1} + a_{i,j-1} \cdot \phi_{i,j-1} + b_{i,j} \quad (III.61)$$

Posant :  $C_{i,j} = a_{i,j+1} \cdot \phi_{i,j+1} + a_{i,j-1} \cdot \phi_{i,j-1} + b_{i,j}$  (III.62)

Donc notre équation s'écrit :

$$-a_{i+1,j} \cdot \phi_{i+1,j} + a_{i,j} \cdot \phi_{i,j} - a_{i-1,j} \cdot \phi_{i-1,j} = C_{i,j} \quad (III.63)$$

Pour :  $i=2 \quad \forall j$  l'équation devient :

$$-a_{1,j} \cdot \phi_{1,j} + a_{2,j} \cdot \phi_{2,j} - a_{3,j} \cdot \phi_{3,j} = C_{1,j} \quad (III.64)$$

En introduisant la condition au limite on élimine  $\phi_{1,j}$

$$a_{2,j} \cdot \phi_{2,j} - a_{3,j} \cdot \phi_{3,j} = C_{1,j} + a_{1,j} \cdot \phi_{1,j} \quad (III.65)$$

Pour  $i=n-1 \quad \forall j$  l'équation s'écrit :

$$-a_{n-2,j} \cdot \phi_{n-2,j} + a_{n-1,j} \cdot \phi_{n-1,j} - a_{n,j} \cdot \phi_{n,j} = C_{n-1,j} \quad (III.66)$$

Eliminant  $\phi_{n-1,j}$  et ceci en utilisant la condition au limite

$$-a_{n-2,j} \cdot \phi_{n-2,j} + a_{n-1,j} \cdot \phi_{n-1,j} = a_{n,j} \cdot \phi_{n,j} + C_{n-1,j} \quad (III.67)$$



$$p_1 = \frac{b_1}{a_1}; \quad Q_1 = \frac{d_1}{a_1} \quad (\text{III.74})$$

$$p_n = 0; \quad Q_n = \frac{d_n + c_n Q_{n-1}}{a_n - c_n p_{n-1}} \quad (\text{III.75})$$

La séquence de calcul est la suivante :

- ✓ Calcul de  $p_1$  et  $Q_1$ ;
- ✓ Pour  $i=2$  à  $n$ , calcul des  $p_i$  et  $Q_i$
- ✓ au point  $n$  :  $\phi_n = Q_n$
- ✓ le calcul des  $\phi_i$  en redescendant, de " $i=n-1$  à  $1$ " par l'équation (III.69)

Pour le système 2D, comme il a été vu précédemment la relation du système de  $(n*m)$  équations en 2D peut utiliser la même procédure que celle en 1D.

En réécrivant le système sous forme analogue à un système à une dimension sur une ligne ou sur une colonne, pour notre cas on a l'équation :

$$-a_{i+1,j} \cdot \phi_{i+1,j} + a_{i,j} \cdot \phi_{i,j} - a_{i-1,j} \cdot \phi_{i-1,j} = C_{i,j} \quad (\text{III.76})$$

$$\text{Avec} \quad C_{i,j} = a_{i,j+1} \cdot \phi_{i,j+1} + a_{i,j-1} \cdot \phi_{i,j-1} + b_{i,j} \quad (\text{III.77})$$

au point  $(i=1, j=1, nc)$  :

$$p_1 = \frac{a_{2,j}}{a_{1,j}}; \quad Q_1 = \frac{a_{1,j+1} \phi_{1,j+1} + a_{1,j-1} \phi_{1,j-1} + b_{1,j}}{a_{1,j}} \quad (\text{III.78})$$

au point  $(i=2, nl, j=1, nc)$  :

$$p_i = \frac{a_{i+1,j}}{a_{i,j} - a_{i-1,j} p_{i-1}} \quad (\text{III.79})$$

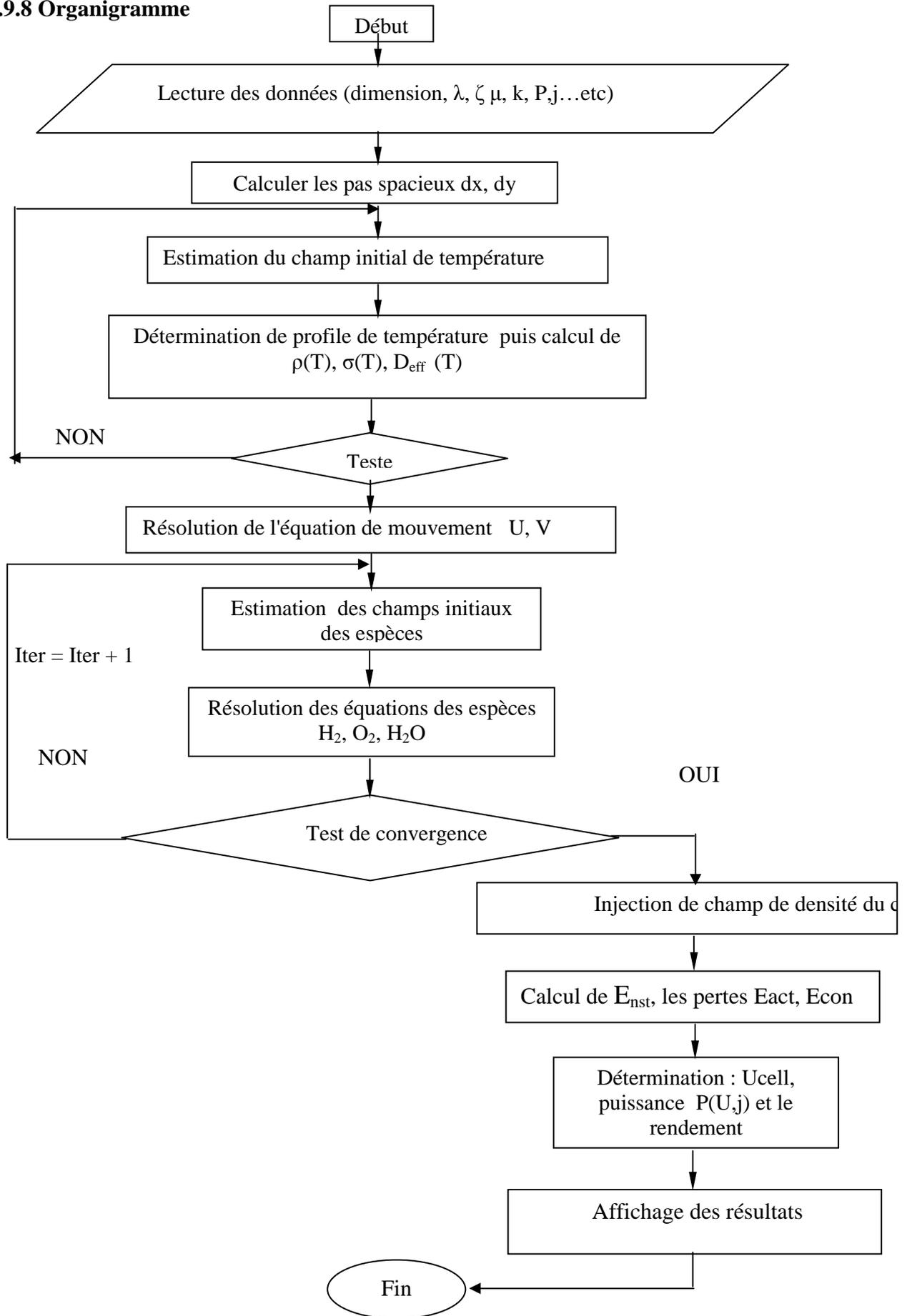
$$Q_i = \frac{a_{i+1,j} \phi_{i,j+1} + a_{i,j-1} \phi_{i,j-1} + b_{i,j} + a_{i-1,j} Q_{i-1}}{a_{i,j} - a_{i-1,j} p_{i-1}} \quad (\text{III.80})$$

$$\text{Puis} \quad \phi_{n,j} = Q_n \quad (\text{III.81})$$

$$\text{Pour } i=n-1 \dots 1 : \quad \phi_{i,j} = p_{i,j} \phi_{i+1,j} + Q_i \quad (\text{III.82})$$

Cet algorithme permet donc la résolution du système de  $N$  équation à  $N$  inconnus, en évitant l'utilisation de matrice [29], [30].

III.9.8 Organigramme



---

## Introduction

Les résultats présentés ci-dessous sont obtenus par deux cas : le cas unidimensionnel et le cas bidimensionnel, montrant l'effet de variation des différentes données sur les paramètres calculés. En présente l'effet des débits des gaz, porosité et la tortuosité sur les fractions massiques d' $H_2$ , d' $H_2O$  et d' $O_2$  au niveau des électrodes; en suite l'effet des pertes ohmiques et concentrations sur la performance de la cellule SOFC suivant des différentes plages de densités de courant imposées.

La simulation en 2D est faite dans le plan parallèle au sens de l'écoulement, déterminant les champs de température et des espèces en fonction des types des sources du chaleur (sans source, avec source ohmique, chimique, activation et global). Puis l'influence de ces derniers sur la puissance et le rendement énergétique maximale de la pile d'une part, d'autre part la tension de la pile est estimée en tenant compte des surtensions des électrodes.

Dans une autre partie, le champ de température et celui des fractions massiques de l'eau sont discutés suivant les caractéristiques des électrodes et leurs dimensions.

### IV.1 Modélisation unidimensionnelle

#### IV.1.1 Effet du débit suivant les espèces consommables

Le résultat des figures (IV.1 et IV.2) représente le profile de l' $H_2$  et l' $O_2$  le long des canaux anodique et cathodique pour les débits d' $H_2$  respectivement de l' $O_2$ . On remarque que plus le débit de combustible devient considérable, le taux de consommation de l' $H_2$  est grand. Par exemple à la moitié de la cellule pour un débit de  $Q_{H_2}=80E-9$  la fraction massique sera 0.56, cette dernière devient 0.628 pour  $Q_{H_2}=80E-6$ .

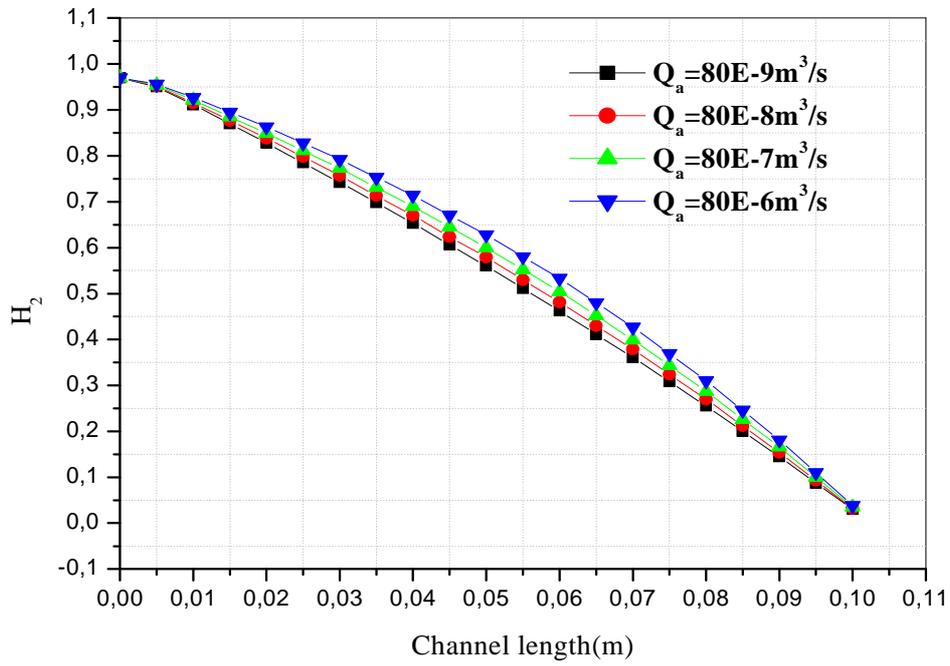
Pour l'air, plus le débit de comburant devient considérable, le taux de consommation de l' $O_2$  est grand avec petite similitude aux extrêmes du canal.

**Tableau IV.1 Fraction massique de l'hydrogène pour différents débits**

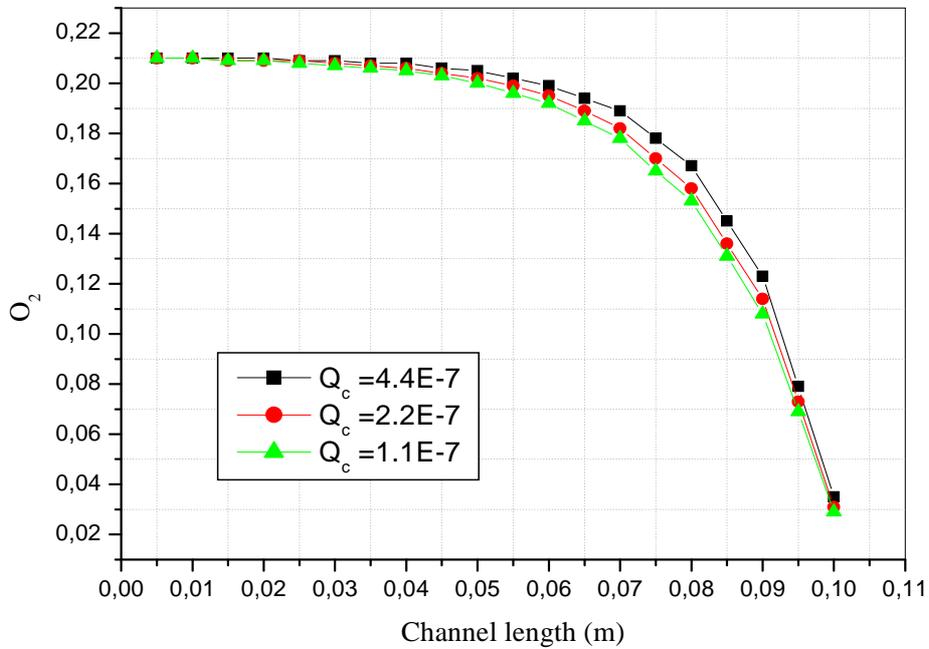
Longueur de l'anode (m)	Fraction massique de l'hydrogène pour différents débits en (m <sup>3</sup> /s)			
	Q <sub>H<sub>2</sub></sub> =80E-9	Q <sub>H<sub>2</sub></sub> =80E-8	Q <sub>H<sub>2</sub></sub> =80E-7	Q <sub>H<sub>2</sub></sub> =80E-6
0,005	0,95	0,952	0,954	0,956
0,01	0,911	0,915	0,921	0,927
0,05	0,56	0,579	0,6	0,628
0,055	0,511	0,53	0,552	0,58
0,1	0,03	0,032	0,035	0,038

**Tableau IV.2 Fraction molaire de l'Oxygène pour différents débits**

Longueur de Cathode (m)	Fraction molaire de l'Oxygène pour différents débits en (m <sup>3</sup> /s)		
	Q <sub>O<sub>2</sub></sub> =4.4E-7	Q <sub>O<sub>2</sub></sub> =2.2E-7	Q <sub>O<sub>2</sub></sub> =1.1E-7
0,025	0,209	0,209	0,208
0,03	0,209	0,208	0,207
0,05	0,205	0,202	0,2
0,055	0,202	0,199	0,196
0,1	0,035	0,031	0,029



**Figure IV.1** Profile de l'hydrogène Pour différents débits anodique



**Figure IV.2** Profile de l'oxygène pour différents débits cathodique

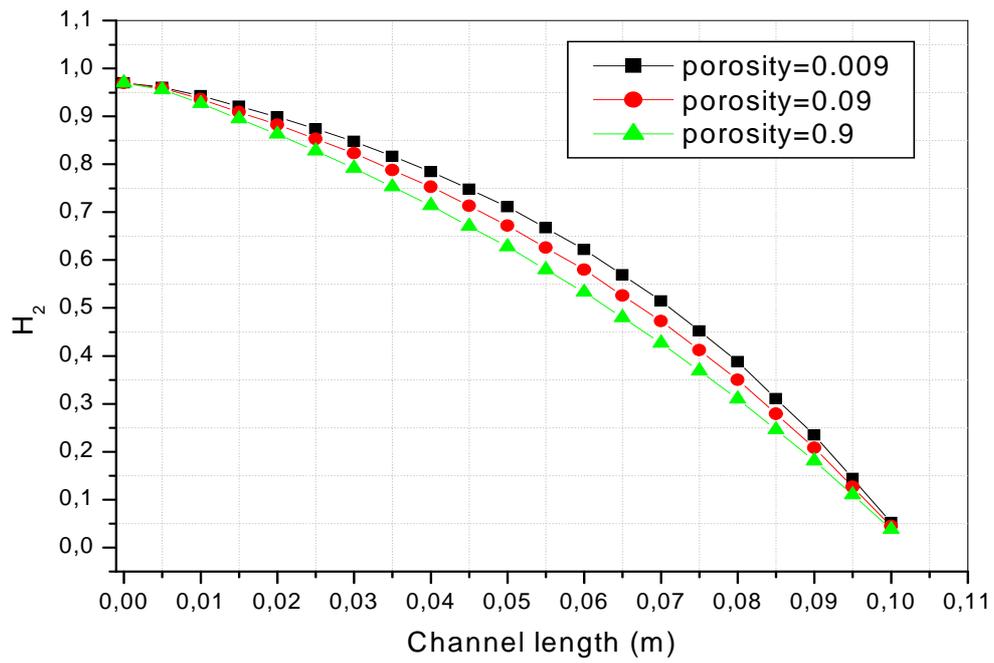
## IV.1.2 Effet des caractéristiques des matériaux des électrodes

### IV.1.2.1 Effet de porosité :

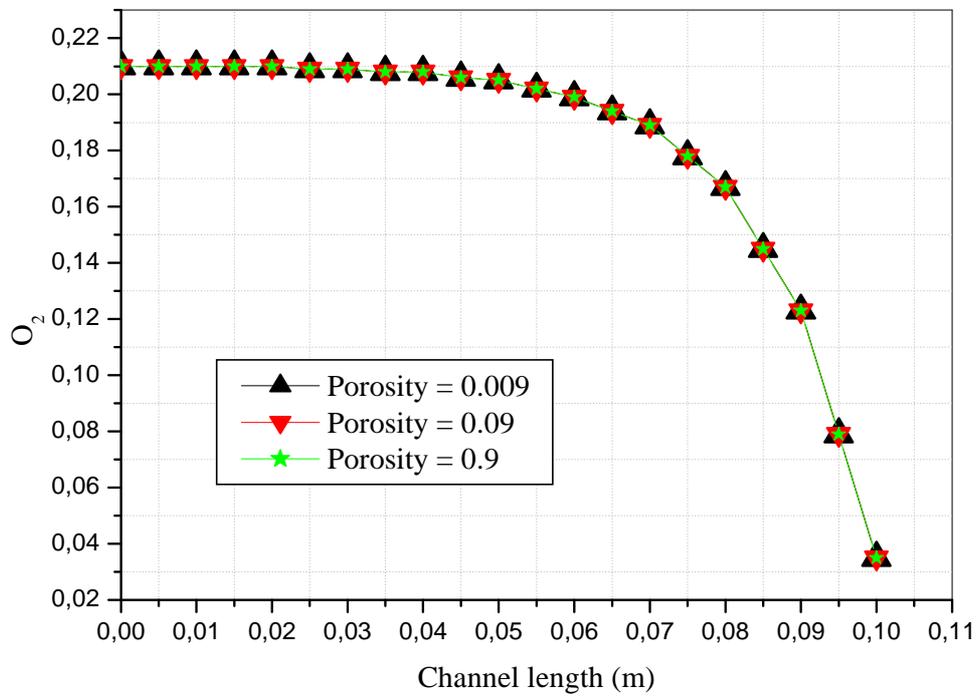
Les figures IV.3 et IV.4 représentent les profils hydrogène, oxygène le long des canaux anodique et cathodique respectivement pour différentes valeurs de porosité. En remarque que plus la porosité augmente, plus la circulation de l'H<sub>2</sub> est importante dans l'anode. Cependant la consommation de l'O<sub>2</sub> au niveau de la cathode est minime.

**Tableau IV.3 Fraction molaire de l'hydrogène pour différentes porosités**

Longueur de l'anode (m)	Fraction molaire de l'hydrogène pour différentes porosités		
	$\Phi=0.009$	$\Phi=0.09$	$\Phi=0.9$
0,005	0,961	0,959	0,956
0,01	0,943	0,936	0,927
0,05	0,711	0,672	0,628
0,055	0,667	0,626	0,58
0,1	0,052	0,045	0,038



**FigureIV.3** Profile de l'hydrogène pour différentes porosités



**FigureIV.4** Profile de l'oxygène pour différentes porosités

### IV.1.2.2 Effet de tortuosité

La figure IV.5 représente le profil de l' $H_2$  le long du canal anodique pour différentes valeurs de tortuosité. On remarque que l'effet de la tortuosité sur le taux de consommation de l' $H_2$  est négligeable.

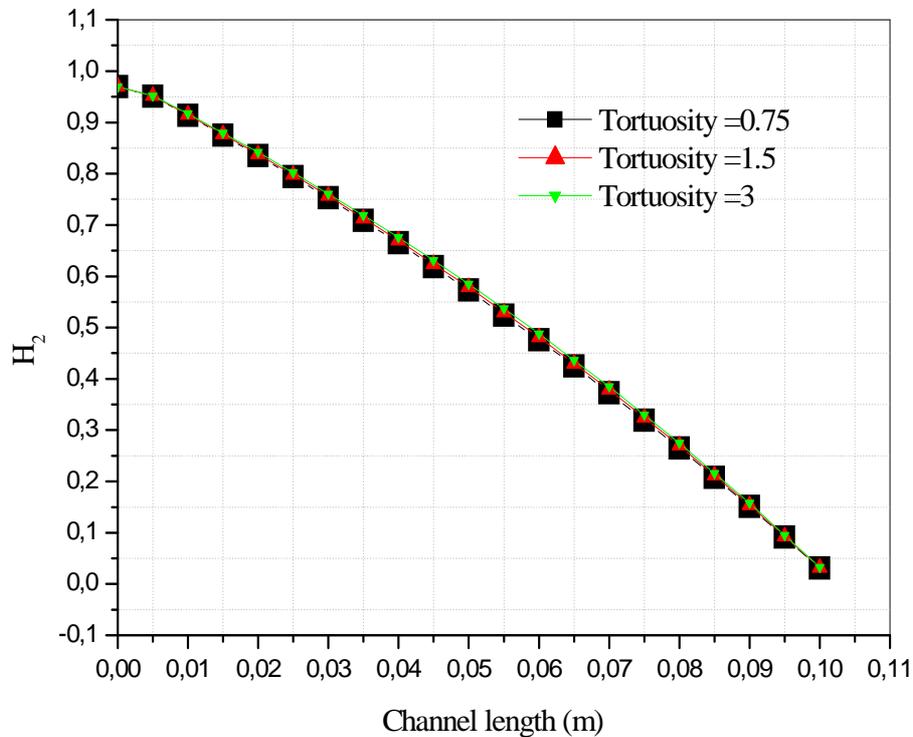
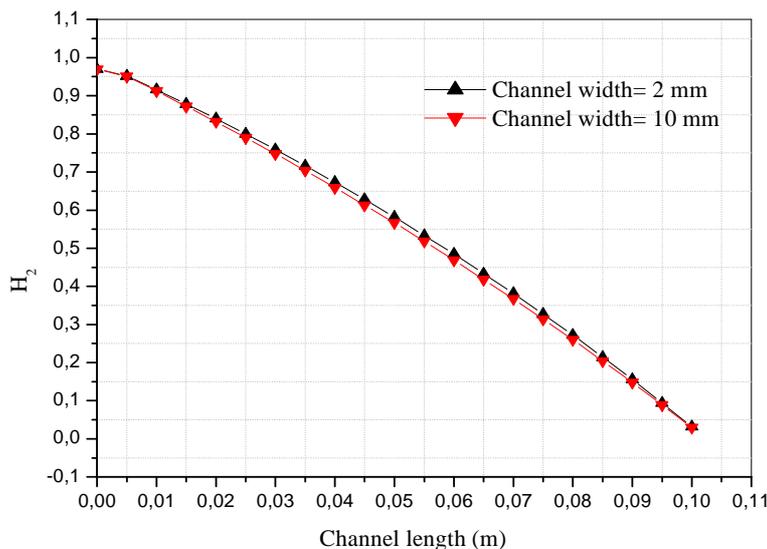


Figure IV.5 Profil de l' $H_2$  pour différentes tortuosités

### IV.1.2.3 Effet de la largeur du canal

La figure IV.6 représente le profil de l' $H_2$  le long de la surface de contact canal-anode pour différentes valeurs de largeur du canal anodique.

On remarque que le taux de consommation de l' $H_2$  change si on augmente la dimension de cinq fois la dimension initiale (largeur du canal). Autrement dit il existe une proportionnalité entre la largeur de canal et le taux de consommation de l' $H_2$ .



**Figure IV.6 Profile de  $L'H_2$  avec différentes valeurs de largeur du canal**

#### IV.1.3 profile de température sur l'anode

Figure IV.7 : représente le profile de la température dans la région anodique. On remarque une évolution progressive de température au cours de fonctionnement de la pile et on déduit que la réaction exothermique de l'inverse de l'électrolyse de l'eau sera déroulée dans une plage vaste des hautes températures.

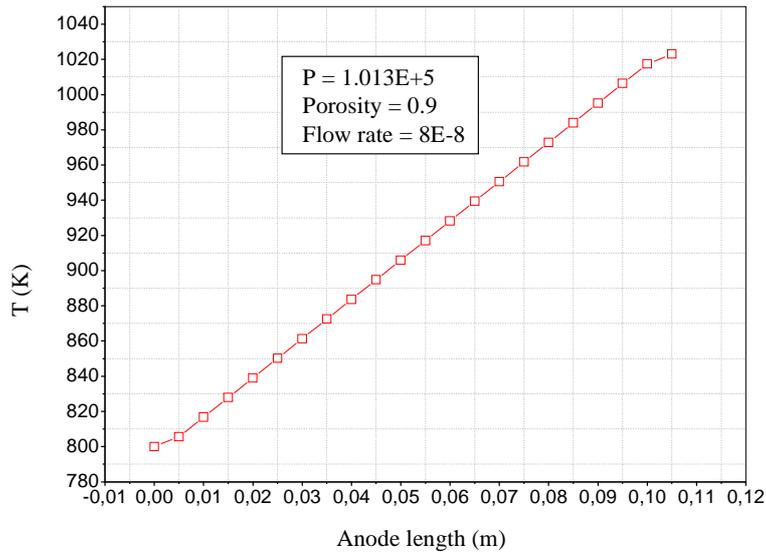
Le tableau IV.4 fournis des brèves valeurs sur l'évolution de cette dernière le long de l'anode

**Tableau IV.4  $T=f(L)$**

Longueur d'anode(m)	Température (K)
0,005	805,575
0,01	816,725
0,045	894,775
0,05	905,925
0,095	1006,275
0,1	1023

**Tableau IV.5  $H_2O=f(L)$**

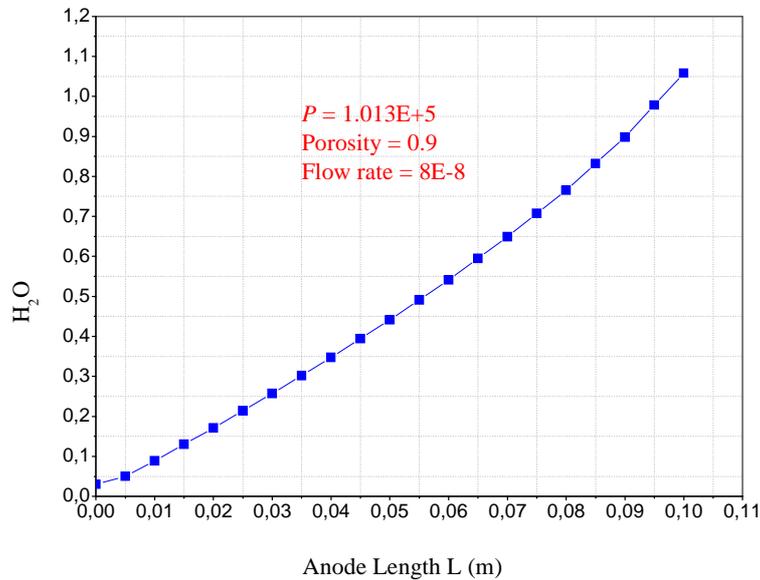
Longueur	L'espèce $H_2O$
0,005	0,05
0,01	0,089
0,045	0,394
0,05	0,441
0,095	0,978
0,1	1,058



**Figure IV.7 Profile de la Température dans la région anodique**

**IV.1.4 Profile de la vapeur d'eau**

Figure IV.7 : représente le profile de vapeur d'eau produit dans l'anode. On remarque un excès de vapeur d'eau à la fin de combustion. Le tableau IV.5 présente quelques valeurs de la progression de cet espèce au cour de la réaction dans la pile.



**Figure IV.8 Profile de vapeur d'eau produit dans l'anode**

## IV.2 la performance de la cellule

### IV.2.1 Effet de débit sur la puissance

Le résultat présenté par la figure IV.9 indique la puissance de la cellule en fonction de densité du courant pour différents débits de combustible.

On remarque qu'au démarrage de la pile, lorsque le débit d'hydrogène augmente la puissance augmente. Cependant à la stabilisation l'excès de débit de combustible n'influe plus sur l'augmentation de la puissance.

Dans Le tableau IV.6, on remarque que la puissance maximale atteint pour un débit  $Q_{H_2}=80E-8 \text{ m}^3/\text{s}$ ; aussi pour ce débit en fin de réaction la puissance chutera à  $0.031 \text{ W}/\text{cm}^2$  qui reste la valeur la plus grande par rapport aux valeurs correspondants aux débits d'hydrogène plus élevées.

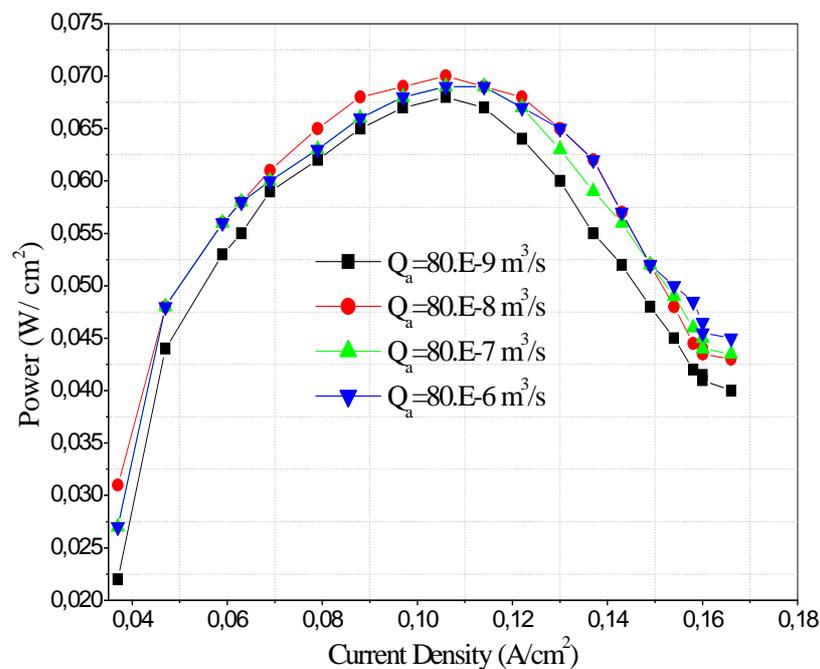


Figure IV.9 Puissance-densité du courant pour différents débits d' $H_2$

**Tableau IV.6 Puissance de la cellule pour différent débit anodique**

Densité de courant (A/Cm <sup>2</sup> )	Puissance (W/Cm <sup>2</sup> ) pour différent débit anodique en (m <sup>3</sup> /s)			
	Qh <sub>2</sub> =80E-9	Qh <sub>2</sub> =80E-8	Qh <sub>2</sub> =80E-7	Qh <sub>2</sub> =80E-6
0,166	0,04	0,043	0,0435	0,045
0,16	0,041	0,0435	0,044	0,0455
0,122	0,064	0,068	0,067	0,067
0,114	0,067	0,069	0,069	0,069
0,047	0,044	0,048	0,048	0,048
0,037	0,022	0,031	0,027	0,027

#### IV.2.2 Effet de densité de courant

Les figures IV.10 et IV.11 représentent la performance de la cellule pour différentes plages de densité du courant. Pour les densités du courant inférieures (de l'ordre de 200 à 1800 A/m<sup>2</sup>), la tension varie rapidement de plus de 1 à 0.1V, la puissance chutera d'une valeur maximum de 0.07 à 0.015 W/Cm<sup>2</sup>. Puisque dans ce cas les pertes d'activation et de concentration des électrodes sont grandes et vaincrant le potentiel idéal (potentiel de Nernst) puis empêchent la circulation de courant qui provoqueront une diminution de la puissance.

Par contre pour les densités du courant élevées (l'ordre de 1800 à 40000 A/m<sup>2</sup>), la tension reste dans la plage de 1.25 à 1V, qui donne une puissance maximale 37500 W/m<sup>2</sup> puis chute légèrement à 35500 W/m<sup>2</sup>. Les grandes valeurs de courant favorisent un grand échange des électrons entre les électrodes qui génèrent un grand voltage.

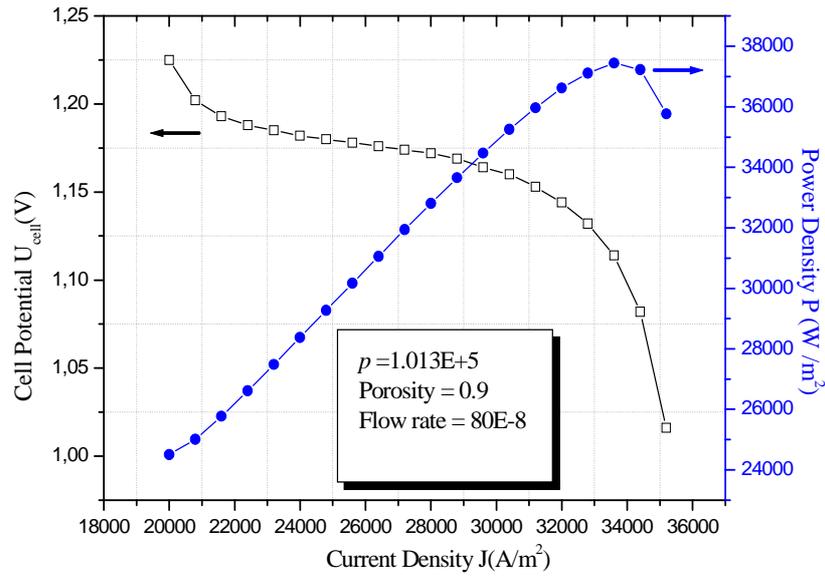


Figure IV.10 Performance de la cellule pour grandes densités du courant

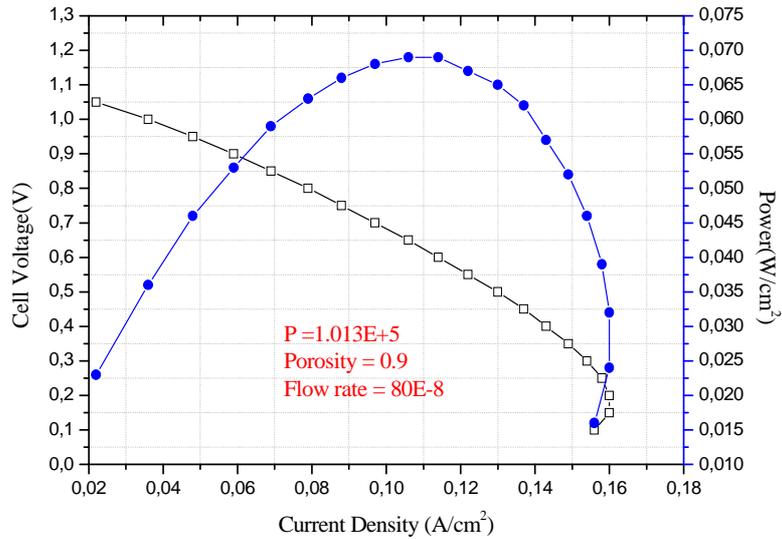


Figure IV.11 Performance de la cellule pour faibles densités du courant

**Tableau IV.7 Performance avec grande densité de courant**

Densité de courant (A/m <sup>2</sup> )	Potentiel (V)	Puissance (W/m <sup>2</sup> )
20800	1,202	25006,212
21600	1,193	25770,454
28000	1,172	32803,085
28800	1,169	33654,002
34400	1,082	37228,571
35200	1,016	35762,095

**Tableau IV.8 Performance avec faible densité de courant**

Densité de courant (A/Cm <sup>2</sup> )	Potentiel (V)	Puissance (W/Cm <sup>2</sup> )
0,156	0,1	0,016
0,16	0,15	0,024
0,122	0,55	0,067
0,114	0,6	0,069
0,036	1	0,036
0,022	1,05	0,023

### IV.2.3 Effet des pertes suivant les configuration géométrique

L'effet des pertes sur la performance de la cellule a été étudié pour les géométries d'électrolyte supportée (a) et anode supportée (b) d'une cellule SOFC avec les matériaux Ni-YSZ/YSZ/LSM. La cellule SOFC a électrolyte supporté présente des densités de courant très inférieures (1000 à 11000 A/m<sup>2</sup>) à celui d'anode supportée, la puissance générée est de l'ordre de 200 à 1300 W/m<sup>2</sup>, puisque dans ce cas les pertes ohmiques sont des pertes très importantes par rapport aux autres pertes, et le potentiel chute jusqu'à une valeur de l'ordre de 0.09V. Si les pertes de concentration sont considérées le potentiel tombe jusqu'à 0.04 V. Dans le cas d'anode supportée les densités de courant correspondent à des densités de l'ordre de 20000 à 38000A/m<sup>2</sup>; le potentiel varie de 1.225 à 0.9V. La puissance chutera de 36000 à 34500W/m<sup>2</sup>, car les pertes ohmiques sont faibles puisque l'épaisseur d'électrolyte est petite devant l'épaisseur de l'anode. Aussi pour ce cas les pertes de concentration présentent une influence moins importante que le premier cas.

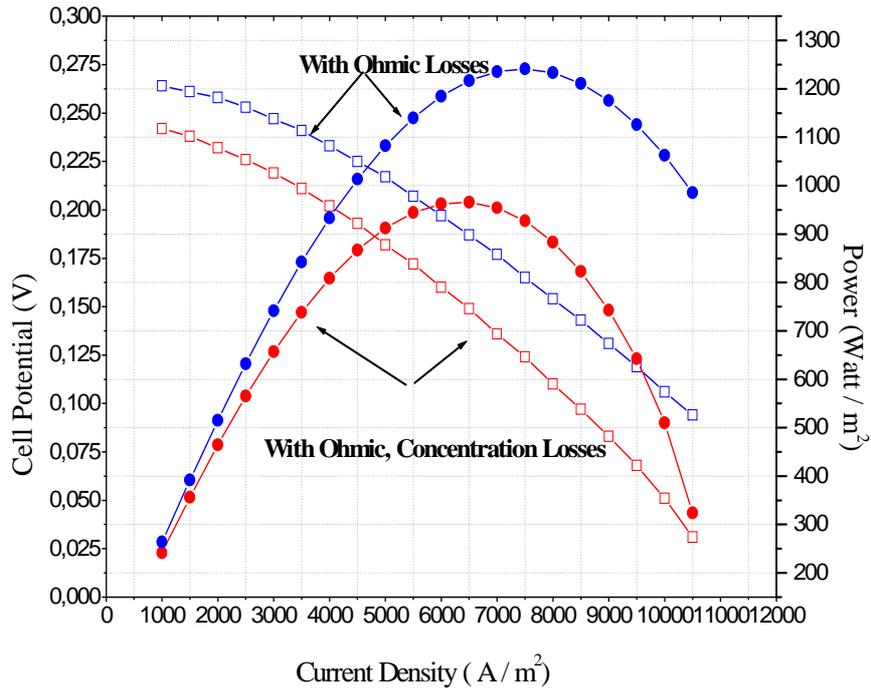


Figure IV.12a Performance de la cellule à électrolyte supporté

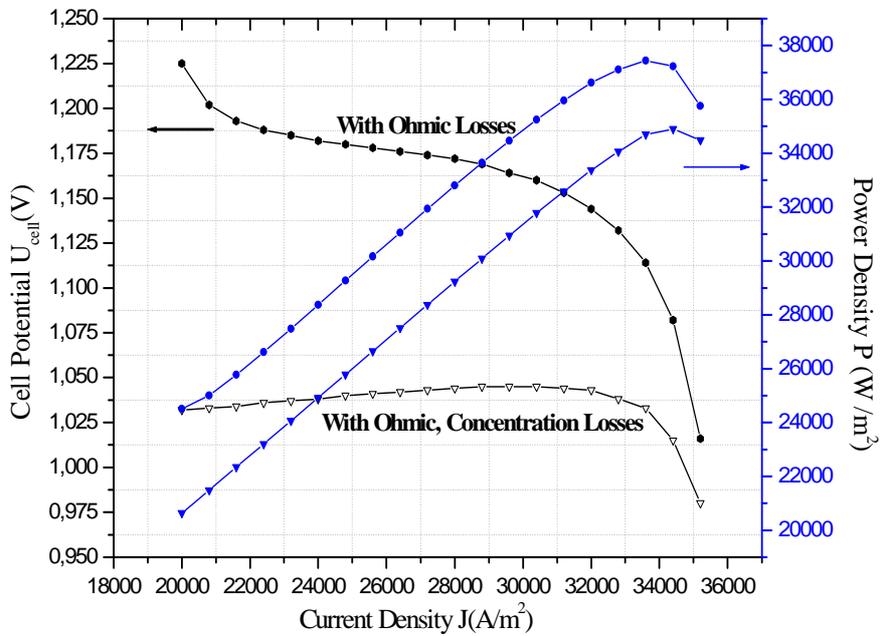


Figure IV.12b Performance de la cellule à anode supportée

**Tableau IV.9 La performance à anode supportée**

anode supportée ( $e_a=500\mu\text{m}$ , $e_c=10\mu\text{m}$ , $e_c=50\mu\text{m}$ )				
Densité de courant ( $\text{A/m}^2$ )	Potentiel (V) avec pertes		Puissance ( $\text{W/m}^2$ ) avec pertes	
	Ohmique	Ohmique et Concentration	Ohmique et Concentration	Ohmique
20800	1,033	1,202	21487,974	25006,212
21600	1,034	1,193	22343,494	25770,454
28000	1,044	1,172	29233,099	32803,085
28800	1,045	1,169	30092,574	33654,002
34400	1,015	1,082	34903,622	37228,571
35200	0,98	1,016	34489,259	35762,095

**Tableau IV.10 La performance à électrolyte supporté**

Electrolyte supportée ( $e_a=50\mu\text{m}$ , $e_c=150\mu\text{m}$ , $e_c=50\mu\text{m}$ )				
Densité de courant ( $\text{A/m}^2$ )	Potentiel (V) avec pertes		Puissance ( $\text{W/m}^2$ ) avec pertes	
	Ohmique et Concentration	Ohmique	Ohmique et Concentration	Ohmique
1000	0,242	0,264	241,524	263,816
1500	0,238	0,261	356,266	391,92
5000	0,182	0,217	912,375	1082,689
5500	0,172	0,207	944,435	1139,916
10000	0,051	0,106	510,054	1062,863
10500	0,031	0,094	323,863	985,688

---

### IV.3. Modélisation bidimensionnelle

#### IV.3.1 Effet de terme source de chaleur sur le champ de la température

Les résultats présentés ci-dessous, montrent l'influence de modèle du calcul qui est focalisé sur de l'équation de la chaleur avec et sans source de chaleur existantes. Ces sources sont l'effet Joule (source ohmique), source chimique et celle due aux pertes d'activation, elles influent sur l'augmentation de la température et le taux de consommation des espèces et celle de production de vapeur d'eau dans la cellule SOFC à anode supportée suivant le plan parallèle au sens de l'écoulement.

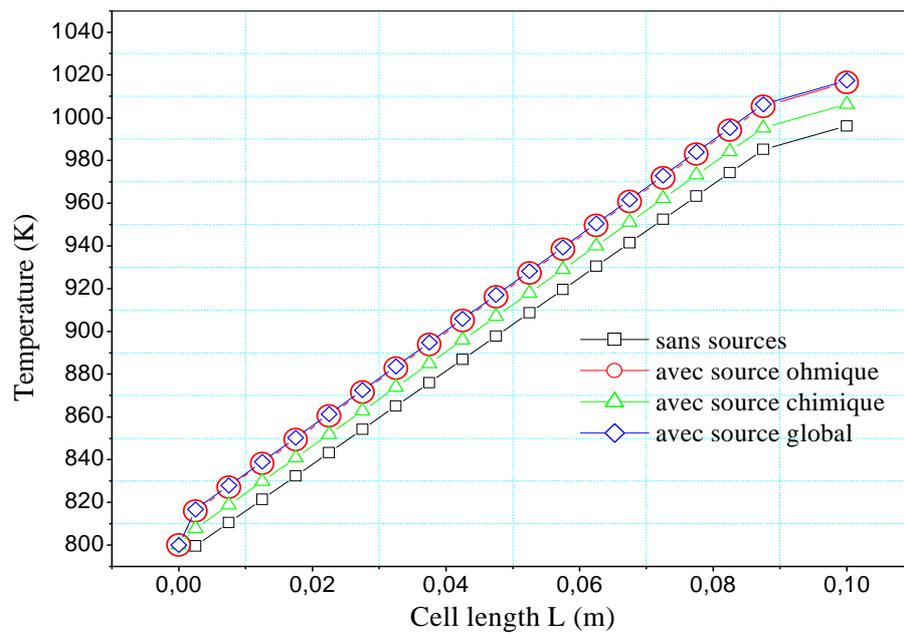
Les figures IV13.14a, b, c, d montrent l'évolution de la température sur le plan parallèle. On remarque que la source de chaleur due par l'effet joule est plus intense que la source de chaleur dégagée par la réaction chimique. Et par conséquent la somme des termes source joue un rôle très importante pour élever la température de le cellule. L'élévation progressive de la température causée par l'effet ohmique présente un puits de chaleur à l'interface anode électrolyte d'une part, d'autre part par la dissipation de chaleur par la réaction (source chimique). Aussi à la sortie, les gaz sont presque consommés totalement et remplacés par la vapeur d'eau chaude qui participe dans cette élévation de la température.

La figure IV14.E présente un abaissement de température sur l'interface anode électrolyte causé par la chute de densité du courant qui influe d'une façon par la diminution de l'effet joule (source ohmique) au niveau de l'électrolyte. Le tableau IV.11 donne des brèves valeurs sur la répartition de température sous l'effet des différentes sources à la moitié et la sortie de la pile.

Notre résultats (figureIV14.e) sont identiques à (figureIV14.f) celle de Stefano. Cordiner et al. [15], R.T. Leah et al [16]

**Tableau IV.11** Profile de température sous l'effet des sources

Longueur (m)	T(K) Sans source	T(K) source Ohmique	T(K) source chimique	T(K) source globale
0	800	800	800	800
0.0475	897,8162	916,1577	906,9869	917,0748
0.0525	908,732	927,2965	918,0143	928,2247
0.09	996,059	1016,4076	1006,2333	1017,425

**Figure IV.13** Profile de température sous l'effet des sources

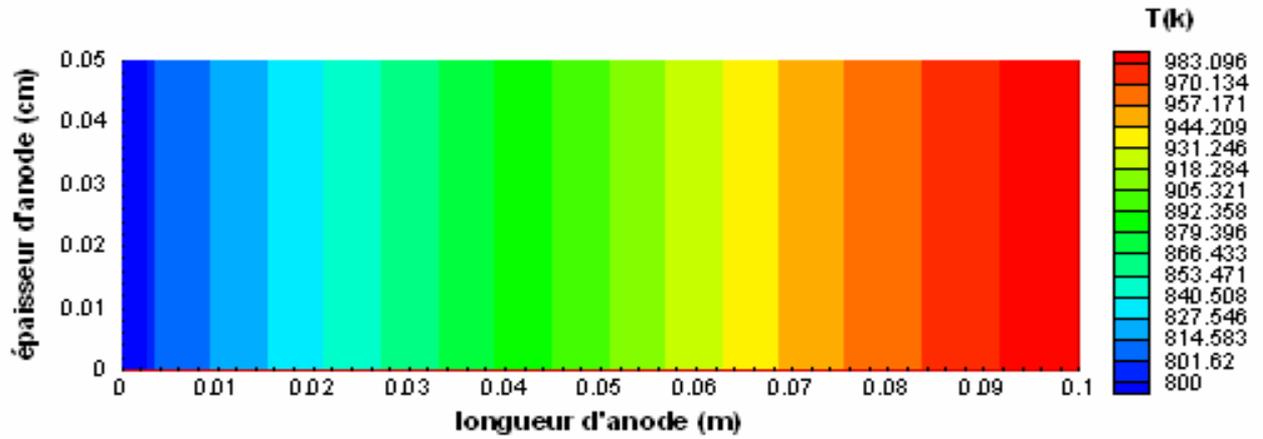


Figure IV.14a Champ de température sans source  $j= 10000 \text{ A/m}^2$

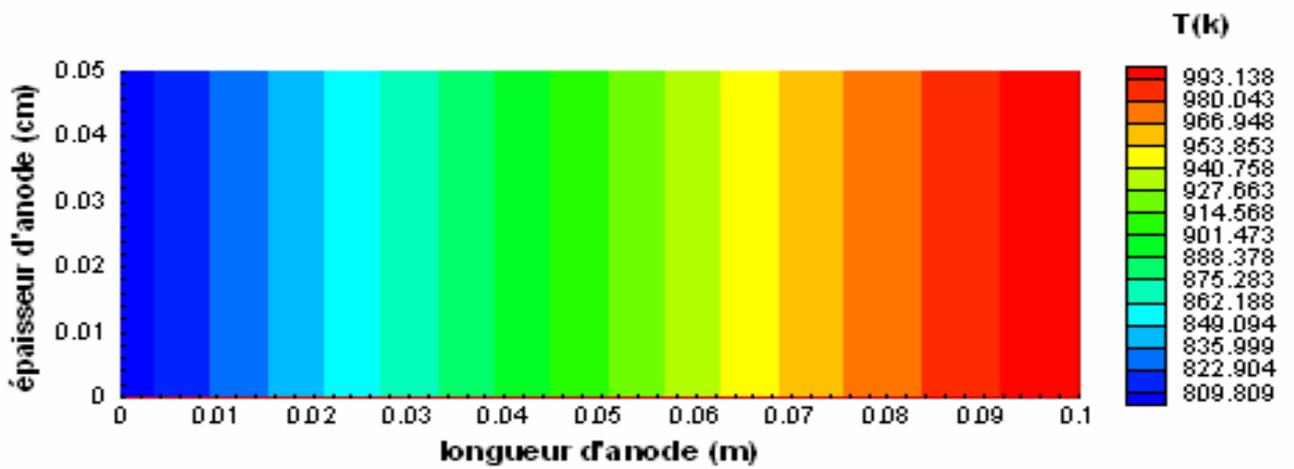


Figure IV.14b Champ de température avec source chimique;  $j= 10000 \text{ A/m}^2$

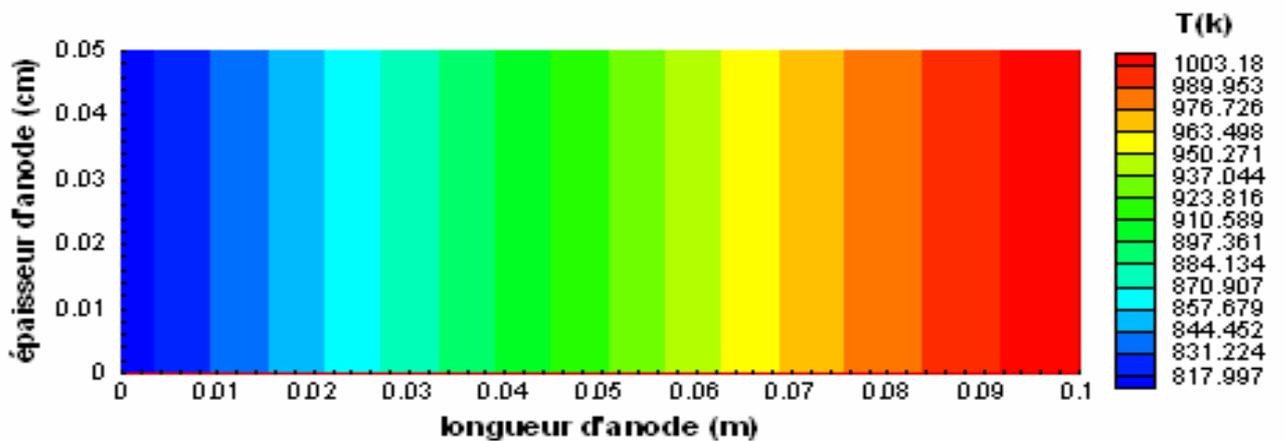


Figure IV.14c Champ de température avec source ohmique;  $j= 10000 \text{ A/m}^2$

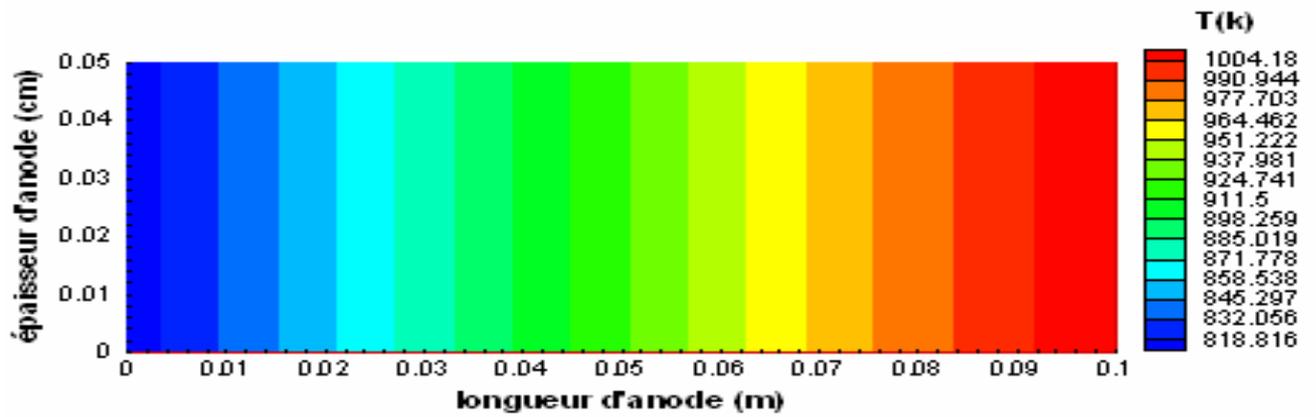


Figure IV.14d Champ de température avec source globale;  $j= 10000 \text{ A/m}^2$

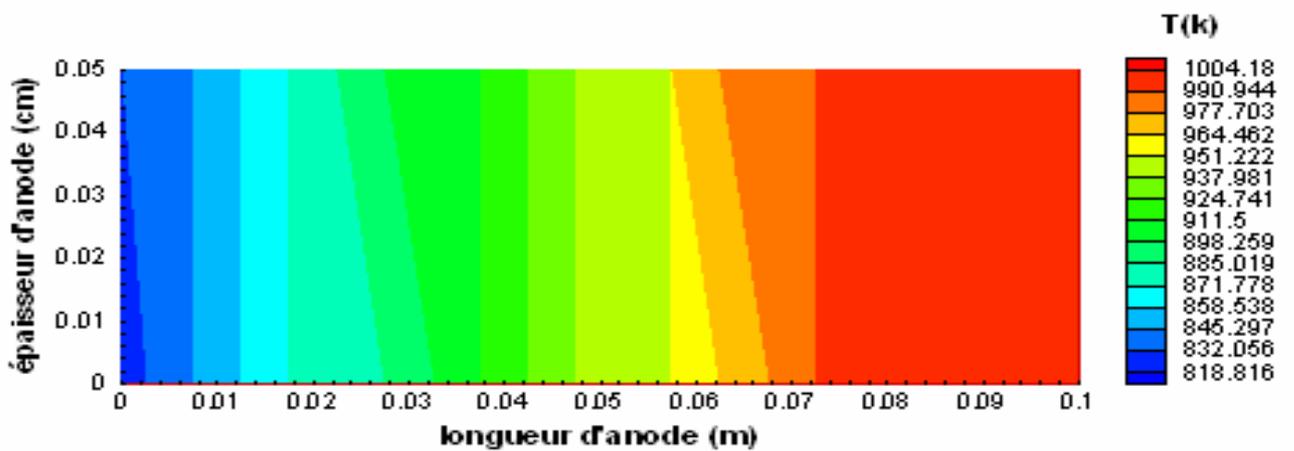


Figure IV.14e Champ de température avec source globale;  $j= 5000 \text{ A/m}^2$

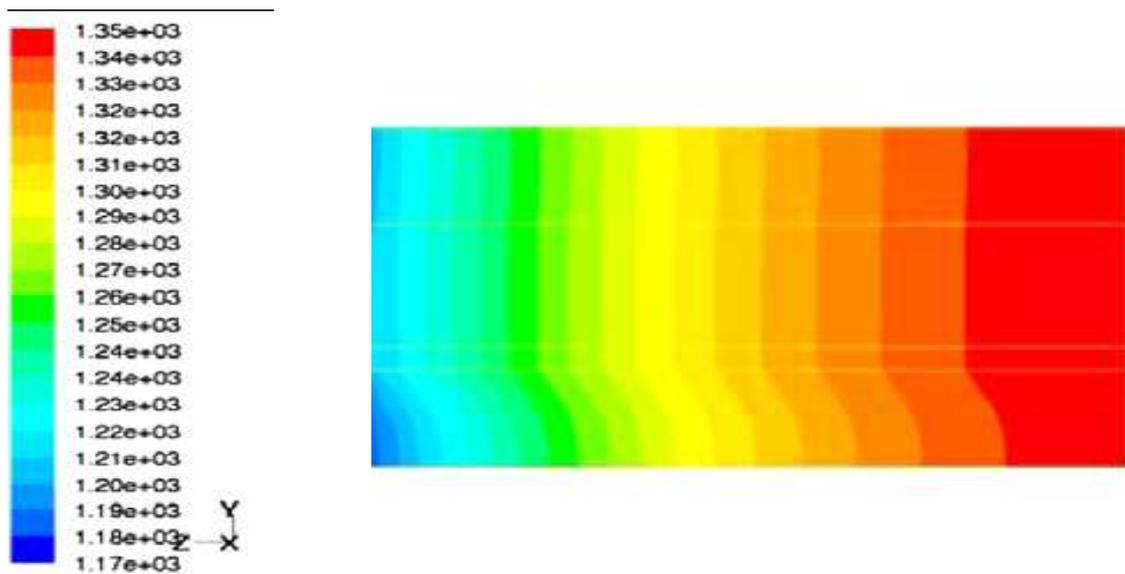


Figure IV.14f Température distribution on an axial section [15]

### IV.3.2 la distribution des espèces sur le plan parallèle

Les résultats obtenus ci-dessous, montrent les variations des fractions massiques des espèces dans les électrodes. Il est bien clair que les quantités de l'hydrogène et celle de l'oxygène diminuée, tandis que celles de vapeur d'eau augmentent. On remarque que la diminution de la fraction de l'oxygène est plus grande que celle de l'hydrogène au début de réaction (c'est l'étape la plus lente); malgré la réaction ce déroule à une température de fonctionnement élevée, la combustion n'atteindra jamais la cent pourcent c-a-d ils restent des résidus de combustible de l'ordre de 7% pour l'hydrogène et 4% pour l'oxygène.

Notre résultats (figures IV16.17) sont identiques à (figures IV18a et 18b) celle de Stefno. Cordiner et al. [15], R.T. Leah et al [16]

Le tableau IV.11 présente quelques valeurs sur ces distributions des espèces.

**Tableau IV.12 Profile des espèces**

Longueur (m)	L'espèce H2	L'espèce O2	L'espèce H2O
0	0,97	0,21	0,03
0,0475	0,7404	0,1979	0,2656
0,0525	0,7028	0,1953	0,3046
0,1	0,07	0,0345	1,0178

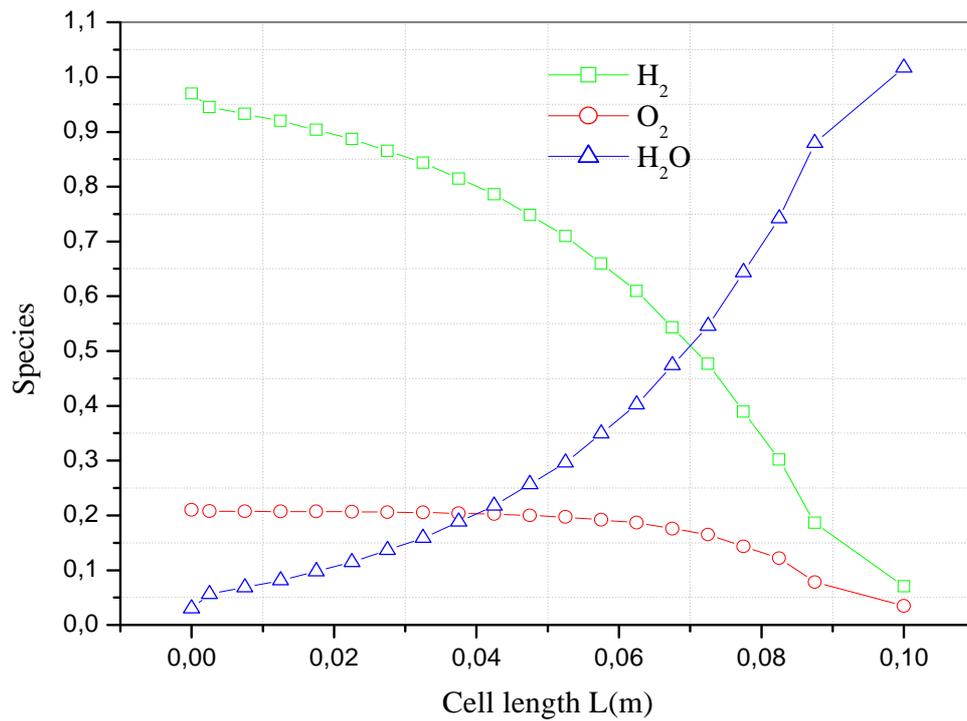


Figure IV.15 Distribution des fractions massiques consommables et produits

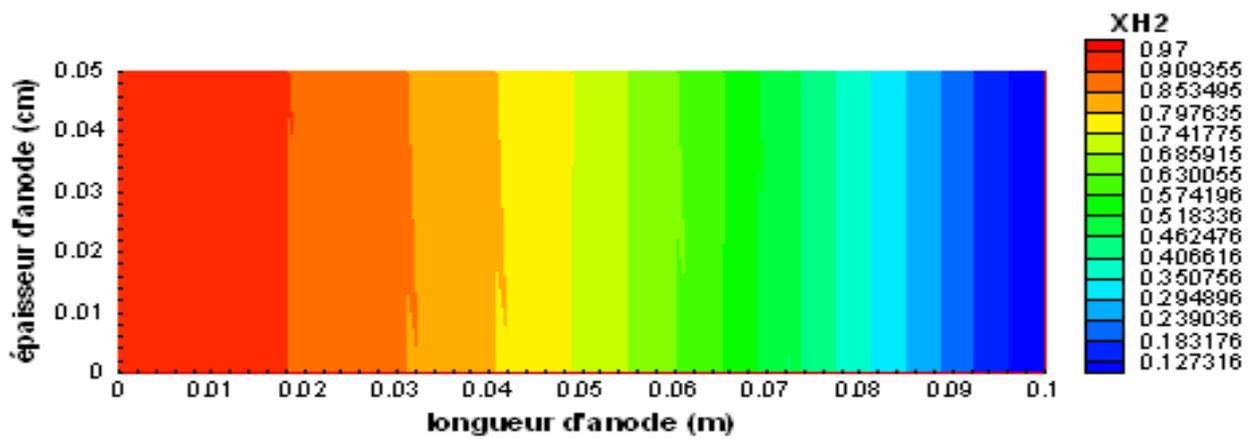


Figure IV.16 Champ de l'hydrogène sur l'anode

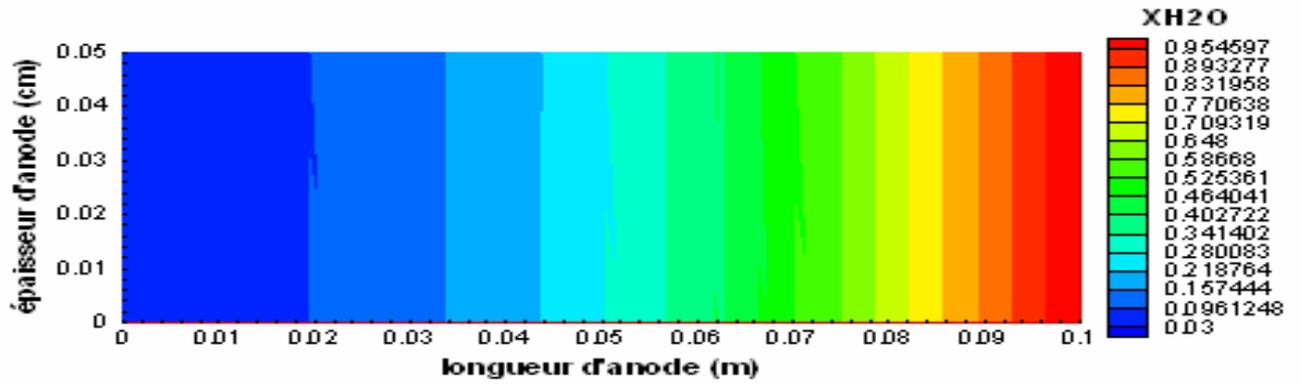


Figure IV.17 Champ de vapeur d'eau sur l'anode

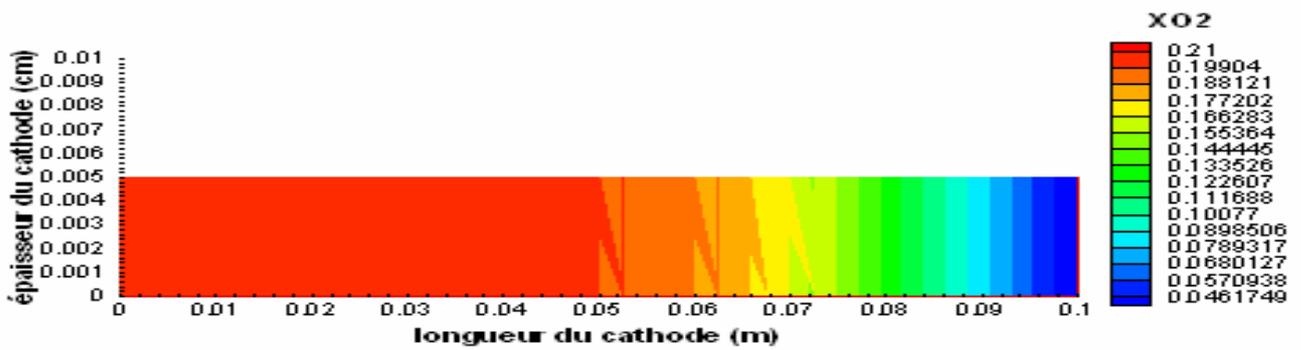


Figure IV.18 Champ de l'oxygène sur la cathode

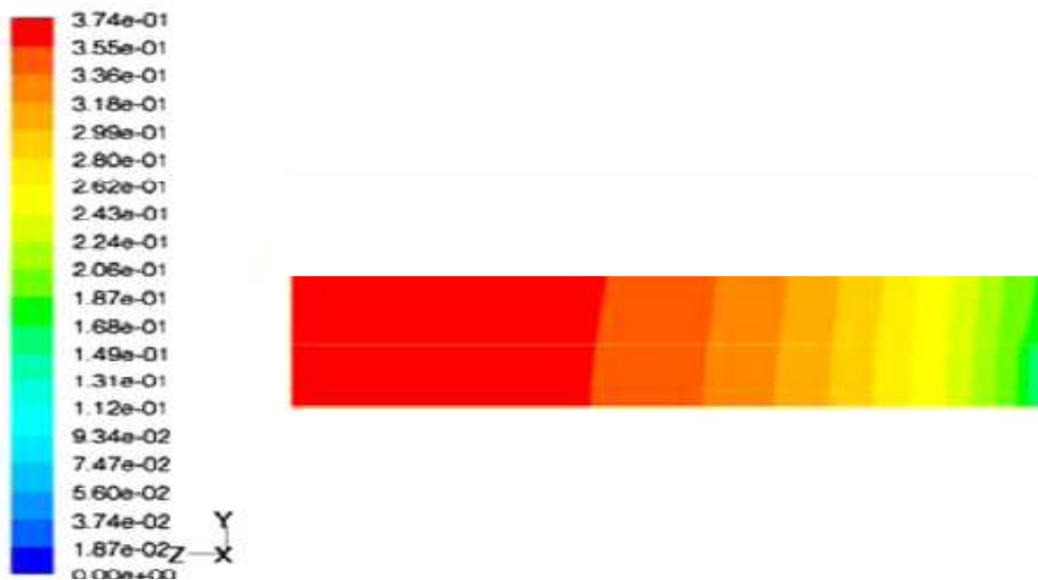


Figure IV.18a H<sub>2</sub> distribution on an axial section [15]

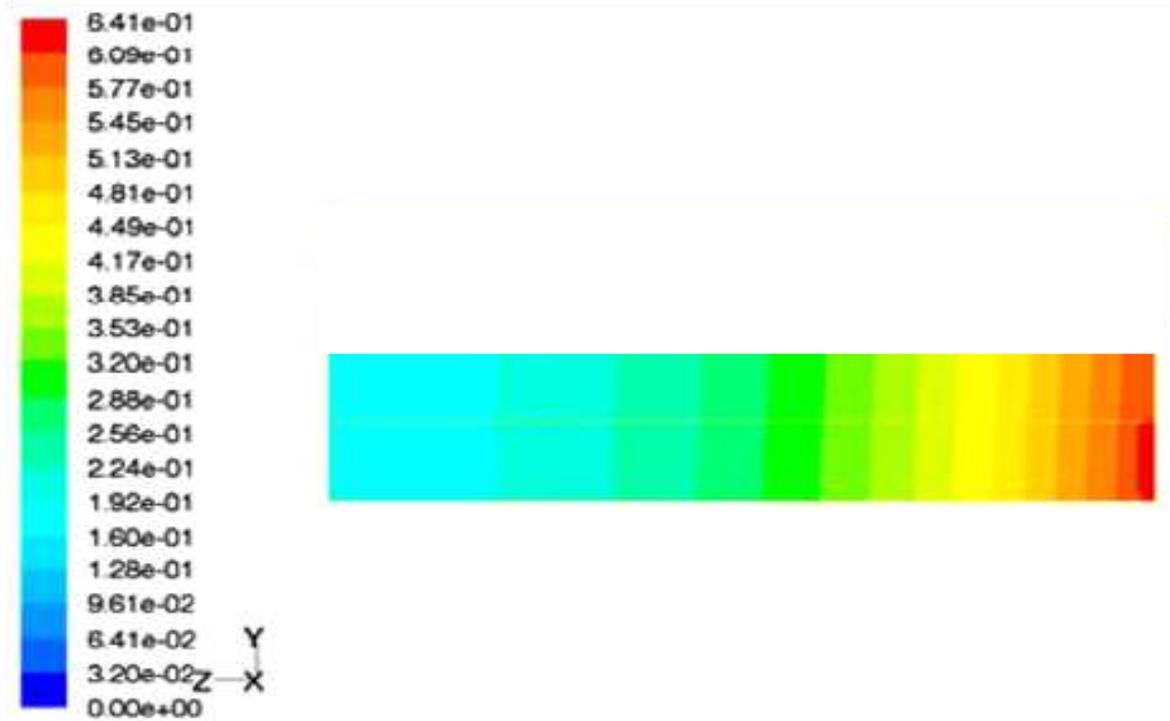


Figure IV.18b H<sub>2</sub>O distribution on an axial section [15]

### IV.3.3 Effet de la porosité sur les espèces

Les figures ci-dessous montrent l'évolution de champ des espèces H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O pour différentes valeurs de porosité d'anode, on remarque que la grande valeur de porosité favorise une rapidité au niveau de la réaction chimique qui évolue de part et d'autre le taux de consommation de l'hydrogène, et résulte une formation de quantité plus de vapeur d'eau.

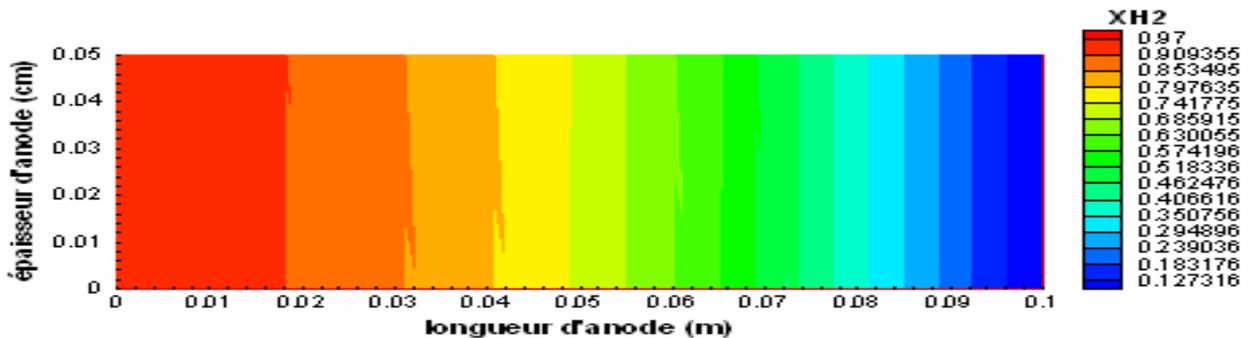


Figure IV.19a Champ de l'hydrogène pour  $\phi=0.9$

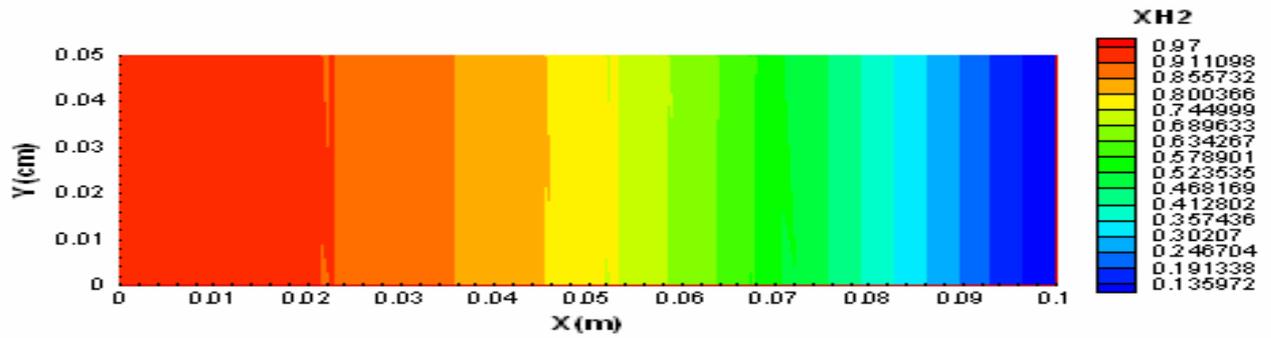


Figure IV.19b Champ de l'hydrogène pour  $\phi=0.3$

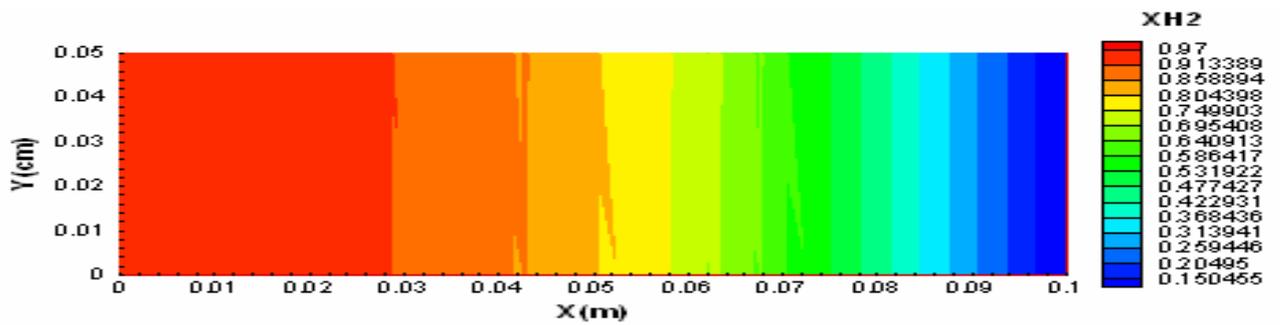


Figure IV.19c Champ de l'hydrogène pour  $\phi=0.09$

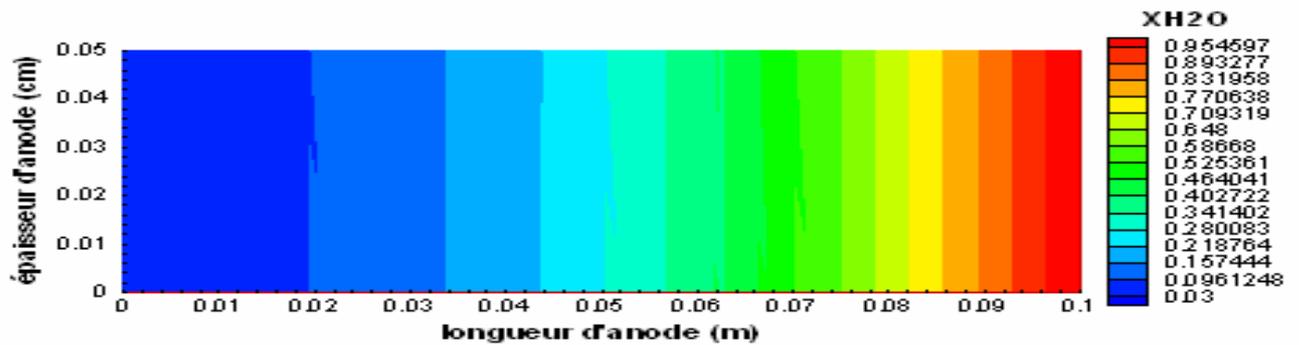
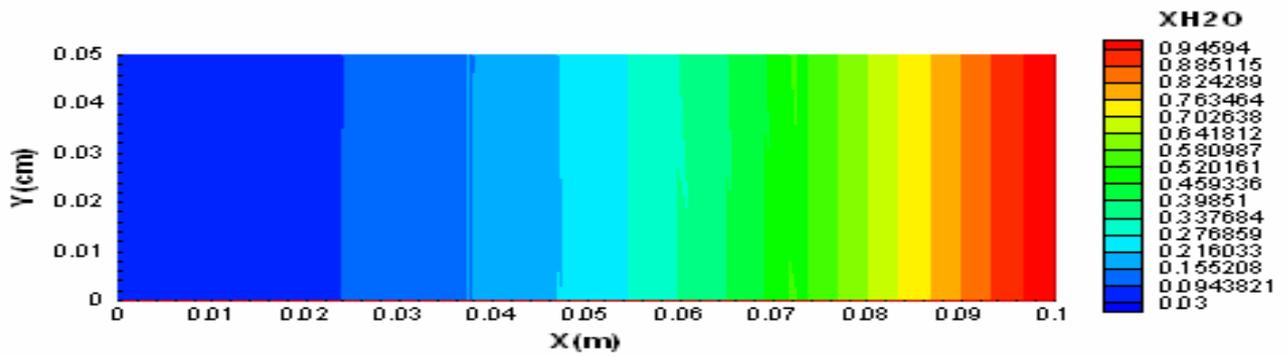
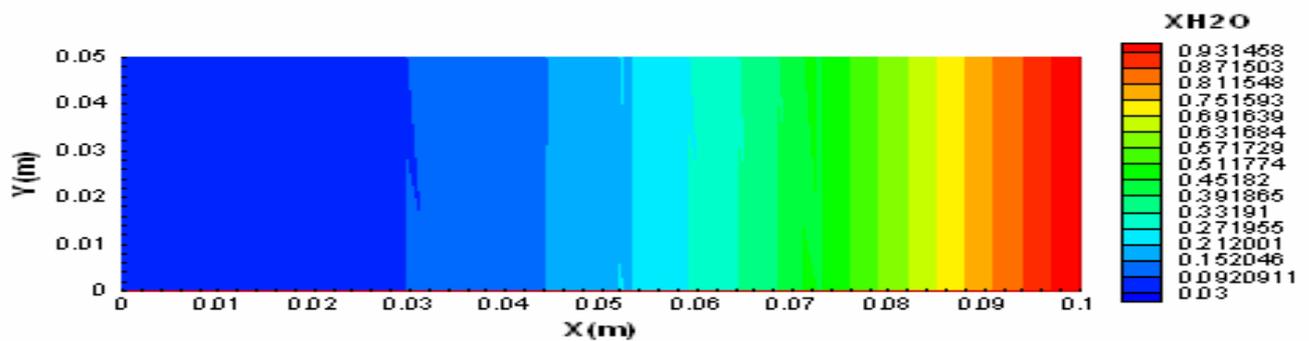


Figure IV.20a Champ de vapeur d'eau pour  $\phi=0.9$

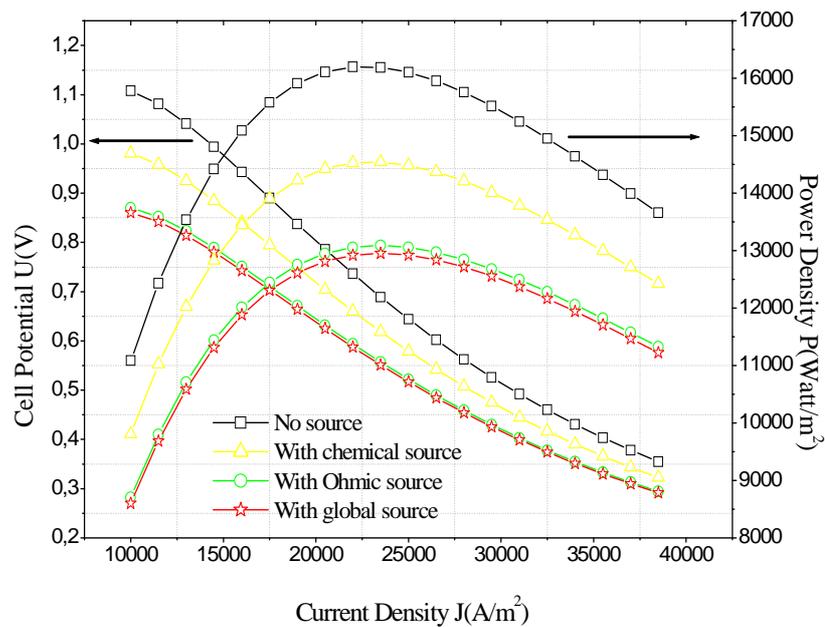
Figure IV.20b Champ de vapeur d'eau pour  $\phi=0.3$ Figure IV.20c Champ de vapeur d'eau pour  $\phi=0.09$ 

#### IV.4 Influence du modèle du calcul sur la performance

La figure IV.21 montre la performance de la cellule, qui est inversement proportionnelle à l'ajout d'un terme source, la puissance est petite dans le cas où la chaleur est produite par l'effet joule que la chaleur dégagée par la réaction chimique. Évidemment, la tension de la pile diminue pour les différentes pertes apparues au niveau des électrodes et l'électrolyte, on remarque que la tension chutera d'une valeur de 0.35 à 0.29V dans le cas de la présence de source global par rapport à l'absence de ce dernier. Aussi la puissance diminue de l'ordre de  $3000 \text{ W/m}^2$ . Le Tableau IV.11 présente ces évolutions en fonction de densité du courant

**Tableau IV.13 La performance sous l'effet de source de chaleur**

Densité de courant (A/m <sup>2</sup> )	Sans source		Avec source Ohmique		Avec source chimique		Avec source globale	
	U(V)	P (W/m <sup>2</sup> )	U(V)	P (W/m <sup>2</sup> )	U (V)	P (W/m <sup>2</sup> )	U (V)	P (W/m <sup>2</sup> )
10000	1,108	11083,061	0,870	8704,809	0,981	9809,833	0,860	8602,568
19000	0,837	15913,948	0,671	12751,753	0,748	14228,841	0,663	12614,337
20500	0,78	16113,036	0,631	12950,510	0,703	14428,938	0,625	12812,851
38500	0,354	13658,812	0,294	11326,258	0,322	12425,699	0,291	11223,007



**Figure IV.21 performance de la cellule sous l'effet de source de chaleur**

### IV.5 Rendement de la cellule

Le rendement pour un moteur thermique dépend du gradient de température (source froide et source chaude) tandis que c'est l'inverse pour la pile à combustible. La figure IV.22 montre que le rendement diminue linéairement en fonction de l'augmentation de la température et aussi par l'addition des pertes dans le terme source d'énergie. La tension maximale aux bornes de la pile ( $E_{MAX} = E_a - E_c$ ) diminue quand la température augmente (les pertes augmentent). Le rendement diminue donc lui aussi en fonction de la température. Dans la réalité, il existe toujours des phénomènes d'irréversibilité des réactions, on vient de voir entre autres que les surtensions baissent le niveau de la tension de la pile. L'existence de surtensions aux électrodes et de résistance dans l'électrolyte. Le catalyseur utilisé, l'état des électrodes ont une influence déterminante sur l'abaissement de rendement.

Le tableau IV.12 présente quelques valeurs sur l'évolution de rendement.

**Tableau IV.14 Le rendement l'effet de source de chaleur**

T (K)	Rend (%) Sans source	Rend (%) Avec source Ohmique	Rend (%) Avec source chimique	Rend (%) Avec source globale
807,7411	82,1721	81,8079	81,7897	81,99
895,9597	80,225	79,821	79,8008	80,023
906,9869	79,9816	79,5726	79,5522	79,7771
1006,2333	77,7911	77,3374	77,3147	77,5642

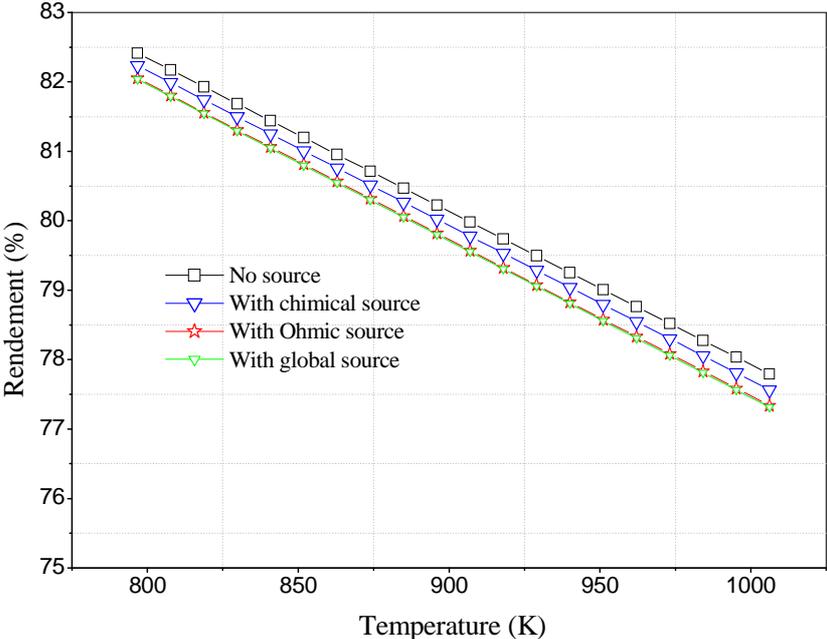


Figure IV.22 Rendement de la cellule en Fonction de Température

## Conclusion générale et recommandations

D'après l'étude effectuée dans ce mémoire, nous pouvons dire que la pile à combustible est perçue comme l'une des systèmes de production d'énergie les plus propres et utilisée dans les différentes application stationnaire, transport et portable. Ce système est un dispositif électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur et l'eau.

Notre travail consiste a une simulation et optimisation de la performance de la pile à combustible type SOFC à anode supportée. Cette dite simulation nous permis d'acquérir des bonnes connaissances sur les phénomènes de transfert de chaleur et de masse qui se déroulent au cour de la pile. Des équations mathématiques ont été modélisées pour deux cas: unidimensionnel et bidimensionnel. Un programmé informatique en "visual fortran 5.0" était développé. La méthode des volumes finis a été choisie pour la résolution de ces équations et l'algorithme TDMA est utilisé pour résoudre le système matriciel.

Cette étude numérique est faite suivant le plan parallèle au sens d'écoulement pour déterminé le champ de température en fonction de type de source du chaleur et la densité de courant imposé, le champ des espèces sont discutés en fonction de débit des gaz entrants, les dimensions et les caractéristiques des matériaux (porosité et tortuosité). Puis on a essayé de voir l'influence des pertes ohmique et de concentration sur la puissance et la tension de la pile, aussi l'influence de terme source de chaleur sur la performance est analysé en fonction des différents plages de densité de courant. Enfin le rendement de la pile est discuté en fonction de la température.

Les solutions du modèle ont éclaircis beaucoup des phénomènes ayant lieu dans les composants de la pile, dont nous avons conclus les résultats suivants:

- ☞ La configuration géométrique planaire à anode supportée fournis une bonne puissance et vaincre l'effet joule par leur épaisseur minimale d'électrolyte.
- ☞ Une bonne porosité de l'anode augmente la possibilité de réaction entre l'hydrogène et l'oxygène.
- ☞ La performance est dégradée pour les températures de fonctionnement les plus élevées.

Donc d'après les résultats obtenus nous proposons:

- ☞ L'étude des phénomènes en tenant compte le transfert par rayonnement.
- ☞ L'étude de l'écoulement contre-courant.
- ☞ L'étude des phénomènes dans la géométrie tubulaire.

---

## REFERENCES

- [1] Méziane Boudellal, La pile a combustible Structure Fonctionnement Applications, L'usine nouvelle, Dunod, Paris 2007.
- [2] Pascal Briois, Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine, 28 octobre 2005.
- [3] annso freesurf, Les piles à combustible Principe et fonctionnement, «1 of 5» 2005/02/12.
- [4] Cécile Lalanne, synhèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour pile IT SOFC : réalisation et teste de cellule, thèse de doctorat l'université de bordeaux 1, 24 octobre 2005.
- [5] Tristan Pichonat, Etude, conception et réalisation d'une pile à combustible pour applications portables, thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté, 27 février 2004
- [6] A.S.Corbeau (research associate engineering, department: European gas) Cambridge Energy Research Associates CERA.2004.  
<http://www.annso.freesurf.fr>
- [7] Wolfgang FRIEDE, Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible de type PEM, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine, 28 août 2003.
- [8] David ROTUREAU, Développement de piles a combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie, thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de saint-etienne, 2005
- [9] SAIGHI SLIMANE, Etude numérique de l'effet des phénomènes de transfert de chaleur, de masse et de charge sur la performance d'une pile a combustible de type sofc planaire, mémoire de magistère de l'université de Batna, 2007.
- [10] EG&G Technical Services, Inc.Science Applications International Corporation, Fuel Cell Handbook (sixth edition), Morgantown, West Virginia 26507-0880, Novembre 2002.

- 
- [11] K. Kordesch et G. Simader, *Fuels Cells and Their Applications*, ed VCH (1996).
- [12] Fuel Cell Handbook (5ème édition), EG&G Services, Parson, Inc. Sciences Applications International Corporation morgantown west virginia 2002
- [13] Rémi Saisset, Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants Electrochimiques. Formalisme bond Graph appliqué au pile à combustible, accumulateurs Lithiom-Ion, véhicule solaire, thèse de doctorat l'institut national polytechnique de toulouse, 2 avril 2004.
- [14] N& S TAIBI, La programmation en fortran 77 cours et exercices résolus, BERTI Edition, 1992.
- [15] S. Cordiner et al Analysis of a SOFC energy generation system fuelled with biomass reformat .Applied Thermal Engineering 27 (2007) 738–747
- [16] R.T. Leah et al. Modelling of cells, stacks and systems based around metal supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600 °C / Journal of Power Sources 145 (2005) 336–352.
- [17] J.J.Hwang et al, Coputational analysis of species transport and electrochemical characteristics of a MOLB-type SOFC, Journal of Power Sources 140 (2005) 235-242
- [18] Fabrice Mauvy, Les piles à combustible produiront-elles l'énergie propre de demain, Institut de la chimie de la matière condensée de Bordeaux I (ICMCB-CNRS), 12 octobre 2004.
- [19] Suryanarayana Raju Pakalapati, A new reduced order model for solid oxide fuel cell, College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University, 2006.
- [20] Suryanarayana Raju Pakalapati, A Numerical Study Of Current Distribution Inside The Cathode And Electrolyte Of A Solid Oxide Fuel Cell, College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University, 2003.

- 
- [21] Lannani Nour El Houda, Etude numérique de l'effet des pertes de tension dans l'électrolyte et les électrodes d'une pile à combustible SOFC planaire fonctionnant aux températures intermédiaires, mémoire de fin d'études de l'université de Batna, 2006.
- [22] Gabriel Plassat, L'hydrogène et la pile à combustible, Ademe département technologies des transports France, 2003.
- [23] Sylvain Cheyrezi, Guillaume Paillet, la pile à combustible, mémoire veille technologique de l'université de Montpellier II, 29 mars 2000.
- [24] Mémento de l'hydrogène, La pile SOFC, fiche 5, 2,6AFH2 – T. Alleau
- [25] Guy Delcroix, Les équipements stationnaires et la technologie SOFC,ALSTOM, Décembre 2001.
- [26] Greg Tao, Tad Armstrong and Anil Virkar. Intermediate Temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) research and development activities at MSRI. 17 février 2005.
- [27] Anil V, Virkar. Polarisation in anode-supported solid oxide fuel cells. Boston, 30 mai 2003.
- [28] H. Mahcene, numerical study of effect of heat and mass transfer on solid oxide fuel cell performance, Investigation of Electric Performance and Maintenance of Fuel Cells. Proceedings International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer, Maroc, 11 mai 2008.
- [29] J. Blazek, Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications, Alstom power ltd, Baden- Daettwil, Switzerland, ELSEVIER 2001
- [30] H.K.Versteeg and W.malalasekera, An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method 26507-0880.
- [31] SUHASV PATANKAR, Numerical heat transfer and fluid flow-1980.
- [32] Su-hash singhal and kevin kendall, High température solid oxid fuel cell-fundamental design and applications, 2003.

## **SOMMAIRE**

Remerciement.....	
Dédicace.....	
Nomenclature.....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	1

### ***Chapitre I***

#### **Généralités sur les piles à combustible**

I.1 Historique .....	3
I.2 Le principe de fonctionnement .....	5
I.3 Les éléments constituent la pile à combustible.....	7
I.4 Les différents types de pile à combustible.....	9
I.5 Les avantages et les inconvénients des piles à combustible.....	13
I.6 Les différentes configurations de SOFC .....	15
I.7 Application des piles à combustible.....	18

### ***Chapitre II***

#### **Caractérisation thermodynamique et électrochimique du SOFC**

II.1 Thermodynamique appliqué au système électrochimique SOFC.....	21
II.1.1 La force électrochimique.....	21
II.2 Différentes pertes de tension.....	22
II.2.1 Polarisation d'activation.....	22
II.2.2 Polarisation ohmique.....	23
II.2.3 Polarisation de concentration.....	23
II.3 Rendements de la pile .....	25
II.4 Les différents matériaux de la pile SOFC.....	28
II.4.1 Introduction.....	28
II.4.2 Matériau de l'électrolyte.....	28
II.4.3 Matériaux de la cathode.....	30
II.4.4 Matériaux de l'anode.....	32
II 4.5 Matériaux d'interconnecteur.....	34

### *Chapitre III*

#### **Modélisation Numérique et discrétisation de Système SOFC**

III.1 Introduction.....	35
III.2 Définition et choix d'un Modèle .....	35
III.3 Position de problème.....	36
III.4 Modèle physique.....	37
III.5 Modèle Mathématique.....	38
III.6 Hypothèses simplificatrices du problème.....	39
III.7 Equations régissant du phénomène.....	39
III.8 Le Modèle électrochimique à densité de courant imposé .....	43
III.9 Méthode numérique .....	47
III.9.1 Maillage et volume de contrôle .....	47
III.9.2 Discrétisation .....	47
III.9.3 Schéma de différence centrée .....	49
III.9.4 Notation indicielle .....	50
III.9.5 Principales propriétés d'un schéma de discrétisation.....	51
III.9.6 Conditions aux limites dynamiques et thermiques .....	52
III.9.7 Résolution numérique .....	53
III.9.8 Organigramme .....	56

### *Chapitre IV*

#### **Résultats et Interprétations.**

Introduction .....	57
IV.1 Modélisation unidimensionnelle.....	57
IV.1.1 Effet du débit suivant les espèces consommables.....	57
IV.1.2 Effet des caractéristiques des matériaux des électrodes.....	60
IV.1.2.1 Effet de porosité.....	60
IV.1.2.2 Effet de tortuosité .....	62
IV.1.2.3 Effet de la largeur du canal.....	62
IV.1.3 profile de température sur l'anode.....	63
IV.1.4 Profile de la vapeur d'eau.....	64
IV.2 la performance de la cellule.....	65
IV.2.1 Effet de débit sur la puissance.....	65

IV.2.2 : Effet de densité de courant.....	66
IV.2.3 Effet des pertes suivant les configurations géométrique.....	68
IV.3. Modélisation bidimensionnelle.....	71
IV.3.1 Effet de terme source de chaleur sur le champ de la température .....	71
IV.3.2 la distribution des espèces sur le plan parallèle .....	75
IV.3.3 Effet de la porosité sur les espèces .....	78
IV.4 Influence du modèle du calcul sur la performance.....	80
IV.5 Rendement de la cellule.....	82
Conclusion générale.....	84
Référence bibliographique .....	
Annexe.....	