



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ « ABBES LAGHROUR » KHENCHÉLA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE**



**Département de Génie Mécanique**

N° de série : ...

## **Mémoire de fin d'études**

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

**Spécialité : Génie Mécanique.**

**Option : Construction Mécanique**

# **ETUDE DE TRANSFERT DE CHALEUR DANS UNE PILE à COMBUSTIBLE à OXYDE SOLIDE**

*Dirigé par : DR. ZAAMOUCHE RADIA*

*Réalisé par : - MAALEM DJIHAD*

**-REZAIMIA ABDESSALAM**

**Membres de jury :**

**Manssouri khelifa M.C.B président**

**Khadhraoui Fayçal M.A.A examinateur**

**Zaamouche radia MCB encadrante**

*Présenté le ..../06/2022*

## *Remerciements*

*Tout d'abord nous remercions le bon Dieu tout puissant de la santé, de la  
volonté,*

*La patience qu'il nous a donnée tout au long de notre  
cursus.*

*Nous tenons à remercier très vivement:*

*Notre encadrante: Mme\*zaamouche Radia\* pour son aide qui nous a fait  
aimer notre travail.*

*N'oublions pas de remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté  
A ce travail,*

*Un grand remerciement aux différents enseignants du département de  
génie mécanique et notamment le Chef de Département: Berkia Abdeelhak*

*Pr: Fayçal Khadraoui,*

*Pr: Chitour Mourad*

*M: Sid Nouredinne, Mansouri Khalifa, Allaoui Abde elhalim, Ghilani laala*

*,ABOUDI ABED Elazi*

*Touts les enseignants.*

# *Dédicace*

*JE dédie ce modeste  
travail*

*Je dédie ce Modest travail : à mes parents qui étaient si proches de moi au cours de  
mes études, je souhaite que dieu donnera le bonheur et la santé et une longue vie.*

*Mes sœurs et mon frère*

*Une spéciale dédicace à secrétaire général du collège Samir  
Menadi*

*Une grande dédicace à la personne la plus précieuse de ma vie Ahelam pour toute  
sa présence avec moi*

*A tous mes amis, à tous les membres de ma grande famille, à tous ceux que j'aime  
et à toutes les personnes qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et  
durant cette année de formation*

*A mes chers formateurs et formatrices sans exception*

*Nul mot ne pourra exprimer mes sentiments et ma Gratitude envers  
vous, Je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*Djihade Maalem*

# *Dédicace*

*Je dédie Modest travail : à mes parents qui étaient si proches de moi au cours de mes études, je souhaite que dieu donnera le bonheur et la santé et une longue vie.*

*Je dédie également ce travail à ma famille et à mes amis, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet, je vous dis merci.*

*REZAIMIA ABDESSALEM*

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I</b> .....	<b>16</b>
<b>GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE</b> .....	<b>16</b>
<b>I.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>17</b>
<b>I.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PILES SOFC</b> .....	<b>18</b>
<b>I.3. LES COMPOSANTS D'UNE SOFC</b> .....	<b>19</b>
<b>I.3.1. L'électrolyte</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4. PROPRIETES DES ELECTROLYTES :</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4.1. Stabilité</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4.2. Conductivité</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4.3. Compatibilité</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4.4. Coefficient de dilatation</b> .....	<b>20</b>
<b>I.5. MATERIAUX UTILISES</b> .....	<b>20</b>
<b>I.5.1. Electrolytes à base de zircon</b> .....	<b>20</b>
<b>I.5.2. Electrolytes à base de cérium</b> .....	<b>20</b>
<b>I.5.3. Electrolytes à base de bismuth</b> .....	<b>21</b>
<b>I.5.4. Electrolytes à base de gallate de lanthane</b> .....	<b>21</b>
<b>I.6. LA CATHODE</b> .....	<b>21</b>
<b>I.7. LES MATERIAUX UTILISES</b> .....	<b>23</b>
<b>I.7.1. Cathode à base de pérovskites de type <math>LaMO_3</math></b> .....	<b>23</b>
<b>I.7.2. Les cobaltites de lanthane :</b> .....	<b>24</b>
<b>I.7.3. Oxyde d'indium</b> .....	<b>24</b>
<b>I.8. L'ANODE</b> .....	<b>24</b>
<b>I.9. LES MATERIAUX UTILISES</b> .....	<b>25</b>
<b>I.9.1. Cermet Ni-YSZ</b> .....	<b>25</b>
<b>I.9.2. Cermet Co-YSZ</b> .....	<b>26</b>
<b>I.9.3. Cermet Ru-YSZ</b> .....	<b>27</b>
<b>I.10. APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLES</b> .....	<b>27</b>
<b>I.10.1. Applications portables</b> .....	<b>27</b>
<b>I.10.2. Applications stationnaires</b> .....	<b>28</b>
<b>I.10.3. Applications embarquées</b> .....	<b>28</b>
<b>I.10.4. Véhicules légers</b> .....	<b>28</b>
<b>I.10.5. Véhicules lourds</b> .....	<b>29</b>
<b>I.11. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLE</b> .....	<b>29</b>
<b>I.12. PERFORMANCES D'UNE PILE A COMBUSTIBLE</b> .....	<b>31</b>
<b>I.12.1. La tension théorique (idéal)</b> .....	<b>31</b>
<b>I.12.2. La tension théorique standard</b> .....	<b>32</b>
<b>I.12.3. Equation de Nernst</b> .....	<b>32</b>
<b>I.12.4. La tension réelle</b> .....	<b>32</b>
<b>I.13. LES PERTES DE TENSION</b> .....	<b>33</b>
<b>I.13.1. Pertes d'activation</b> .....	<b>33</b>
➤ <b>Pertes d'activation à l'anode</b> .....	<b>33</b>
➤ <b>Pertes d'activation à la cathode</b> .....	<b>33</b>
<b>I.13.2. PERTES OHMIQUES</b> .....	<b>34</b>
<b>CHAPITRE II</b> .....	<b>36</b>

---

<b>MODELE MATHEMATIQUE</b> .....	<b>36</b>
CE CHAPITRE PRESENTE UNE MODELISATION BIDIMENSIONNELLE DU TRANSFERT THERMIQUE DANS UNE TRANCHE DE CELLULE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC.....	37
II.1. MODELE PHYSIQUE .....	37
II.2. EQUATION D'ENERGIE.....	37
II.3. LES HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES .....	38
II.4. METHODE NUMERIQUE.....	39
<i>II.4.1. Maillage du domaine d'étude</i> .....	39
<i>II.4.2. Discrétisation de l'équation d'énergie</i> .....	39
II.4.2.1. Dans le volume : .....	39
II.4.2.2. A l'interface de deux milieux: .....	40
<b>II.4.3. CONDITIONS AUX LIMITES</b> .....	41
<i>Discrétisation des conditions aux limites</i> .....	41
<i>III.5. Système d'équations obtenu</i> .....	42
➤ DANS LES INTERCONNECTEURS .....	42
➤ AUX INTERFACES INTERCONNECTEUR-DIFFUSEUR.....	42
➤ <i>Dans les diffuseurs</i> .....	43
➤ AUX INTERFACES DIFFUSEURS- L'ELECTROLYTE .....	43
➤ <i>Dans l'électrolyte</i> .....	44
II.6. RESOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS .....	45
II.7. PROCEDURE DE CALCUL.....	45
<b>CHAPITRE III</b> .....	<b>47</b>
III.1. INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LA DISTRIBUTION DE TEMPERATURE .....	48
III.2. DISTRIBUTION DE TEMPERATURE DANS UNE CELLULE A ANODE SUPPORTE .....	50
III.3. DISTRIBUTION DE TEMPERATURE DANS UNE CELLULE A CATHODE SUPPORTE .....	52
III.4. DISTRIBUTION DE TEMPERATURE DANS UNE CELLULE A ELECTROLYTE SUPPORTE.....	54
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>57</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>58</b>

<b>FIGURE I.1</b> : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC.....	(18)
<b>FIGURE I.2</b> : Réduction de l'oxygène au point triple gaz – conducteur électronique – conducteur électronique.....	(22)
<b>FIGURE I.3</b> : Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle.....	(23)
<b>FIGURE II.1</b> : Présentation du domaine d'étude.....	(37)
<b>FIGURE II.2</b> : Présentation du maillage du domaine d'étude.....	(39)
<b>FIGURE II.3</b> : Présentation du maillage du domaine d'étude.....	(40)
<b>Figure III.1</b> : distribution de température dans une cellule SOFC à $i = 20000\text{A/m}^2$ .....	(48)
<b>Figure III.2</b> : distribution de température dans une cellule SOFC à $i = 12000\text{A/m}^2$ .....	(49)
<b>Figure III.3</b> : distribution de température dans une cellule SOFC à $i = 8000\text{A/m}^2$ .....	(49)
<b>Figure III.4</b> : distribution de température dans une cellule à anode supporté $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1123\text{ K}$ .....	(50)
<b>Figure III.5</b> : distribution de température dans une cellule à anode supporté $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 913\text{ K}$ .....	(51)
<b>Figure III.6</b> : distribution de température dans une cellule à anode supporté $T_{\text{H}_2} = 1123\text{ K}, T_{\text{air}} = 873\text{ K}$ .....	(51)
<b>Figure III.7</b> : distribution de température dans une cellule à cathode supporté $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 913\text{ K}$ .....	(52)
<b>Figure III.8</b> : distribution de température dans une cellule à cathode supporté $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1023\text{ K}$ .....	(53)
<b>Figure III.9</b> : distribution de température dans une cellule à cathode supporté	

$T_{H2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$  .....(53)

**Figure III.10** : distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté

$T_{H2} = T_{air} = 913 \text{ K}$  .....(54)

**Figure III.11** : distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté

$T_{H2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$  .....(55)

**Figure III.12** : distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté

$T_{H2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$  .....(55)

**Tableau I.1** : les propriétés physiques générales du cermet Ni-YSZ.....(26)

**Tableau I.2** : les différents paramètres de calcul des pertes d'activation et des pertes ohmiques .....(43)

**Tableau II.1** : Coefficients des chaleurs spécifiques des gaz.....(44)

**Tableau III.1** : conductivité thermique des composants de la cellule.....(48)

**Tableau III.2** : épaisseur des composants d'une cellule à même épaisseur.....(48)

**Tableau III.3** : épaisseur des composants d'une cellule à anode supporte.....(50)

**Tableau III.4** : épaisseur des composants d'une cellule à cathode supporte.....(52)

**Tableau III.5** : épaisseur des composants d'une cellule à électrolyte supporte.....(54)

**Tableau III.6** : comparaison de  $T$  pour les types de cellule à  $i = 20000 \text{ A/m}^2$  (56)

<b>SYMBOLE</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
<b>a</b>	<b>Activité</b>	<b>-</b>
<b>Cp</b>	<b>Capacité calorifique</b>	<b>J/mol .k</b>
<b>E</b>	<b>Tension réelle de la pile</b>	<b>V</b>
<b>E<sub>th</sub></b>	<b>Tension théorique standard</b>	<b>V</b>
<b>e<sub>c</sub></b>	<b>Largeur du canal</b>	<b>µm</b>
<b>e<sub>d</sub></b>	<b>Epaisseur de la couche de diffusion</b>	<b>µm</b>
<b>e<sub>m</sub></b>	<b>Epaisseur de l'électrolyte</b>	<b>µm</b>
<b>F</b>	<b>Constante de Faraday</b>	
<b>(F =96485c)</b>	<b>C</b>	
<b>G</b>	<b>enthalpie libre de gibbs</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>G<sub>f</sub></b>	<b>enthalpie libre de gibbs standard</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>H</b>	<b>enthalpie</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>hf°</b>	<b>enthalpie de formation à l'état standard</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>Δh</b>	<b>variation d'enthalpie</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>Δh°</b>	<b>variation d'enthalpie standard</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>I</b>	<b>courant traversant la pile à combustible</b>	<b>(A)</b>
<b>i</b>	<b>densité de courant de pile à combustible</b>	<b>(A/m<sup>2</sup>)</b>
<b>i<sub>l</sub></b>	<b>densité de courant limite</b>	<b>(A/m<sup>2</sup>)</b>
<b>i<sub>0</sub></b>	<b>densité de courant d'échange de la pile à combustible</b>	<b>(A/m<sup>2</sup>)</b>
<b>i<sub>0a</sub></b>	<b>densité de courant d'échange de l'anode</b>	<b>(A/ m<sup>2</sup>)</b>
<b>i<sub>0c</sub></b>	<b>densité de courant d'échange de la cathode</b>	<b>(A/ m<sup>2</sup>)</b>
<b>K</b>	<b>conductivité thermique</b>	<b>(w/m.K)</b>
<b>L</b>	<b>hauteur de la tranche modélisé</b>	<b>(µm)</b>
<b>L<sub>c</sub></b>	<b>hauteur de canal</b>	<b>(µm)</b>

<b>L<sub>d</sub></b>	<b>hauteur de demi-dent</b>	<b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>N</b>	<b>nombre d'Avogadro -</b>	
<b>n</b>	<b>nombre d'électrons échangés</b>	<b>-</b>
<b>p</b>	<b>pression</b>	<b>(bar)</b>
<b>p°</b>	<b>pression standard</b>	<b>(bar)</b>
<b>Q<sub>v</sub></b>	<b>Source de chaleur volumique</b>	<b>(w/ m<sup>3</sup>)</b>
<b>Q<sub>s</sub></b>	<b>Source de chaleur surfacique</b>	<b>(w/ m<sup>2</sup>)</b>
<b>q</b>	<b>Chaleur dégagée lors de la réaction chimique</b>	<b>(j/mol)</b>
<b>R</b>	<b>Constante des gas parfait (R=8.314 J/ mol.k)</b>	<b>(j/mol.k)</b>
<b>S</b>	<b>Entropie</b>	<b>(j/mol.k)</b>
<b>S°</b>	<b>Entropie à l'état standard</b>	<b>(j/mol.k)</b>
<b>s</b>	<b>Variation d'entropie(j/mol.k)</b>	
<b>s°</b>	<b>Variation d'entropie standard</b>	<b>(j/mol.k)</b>
<b>T</b>	<b>Température (K)</b>	

**Lettres grecque**

<b>Symbole</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
$\eta_{act}$	Surtension d'activation	(v)
$\eta_{act}^a$	Surtension d'activation à l'anode	(v)
$\eta_{act}^c$	Surtension d'activation à la cathode	(v)
$\eta_{conc}^c$	Surtension de concentration	(v)
$\eta_{con}^a$	Surtension de concentration à l'anode	(v)
$\eta_{con}^c$	Surtension de concentration à La cathode	(v)
$\eta_{ohm}$	Surtension ohmique	(v)
	Coefficient de transfert de charge	(-)
$\alpha_a$	Coefficient de transfert électronique de l'anode	(-)
$\alpha_c$	Coefficient de transfert électronique de cathode	(-)

## **Résumé**

La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique avec production simultanée d'eau et de chaleur. Dans ce travail on s'intéresse à la modélisation bidimensionnelle du transfert thermique dans le cœur d'une pile à oxyde solide (SOFC).

La discrétisation de l'équation d'énergie par la méthode numérique des différences finies nous a permis de prédire la distribution de température dans l'épaisseur de la cellule d'une pile à combustible. Nous avons localisé donc les zones chaudes de la cellule pour différentes conditions de fonctionnement de la pile.

---

**INTRODUCTION  
GÉNÉRALE**

---

### Introduction générale

Le développement des nouvelles énergies est un défi majeur du 21<sup>ème</sup> siècle pour, d'une part, faire face au réchauffement climatique et d'autre part, avoir des alternatives aux énergies fossiles. La croissante consommation mondiale en énergie primaire ainsi que la raréfaction prévue à moyen terme des combustibles fossiles et leur impact non négligeable sur l'environnement, font de l'hydrogène l'un des vecteurs énergétique idéal pour remplacer à long terme les énergies fossiles.

La production mondiale d'énergie repose aujourd'hui essentiellement sur les combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel. L'augmentation de la population mondiale ajoutée au développement économique laisse prévoir le doublement des besoins énergétiques au niveau mondial. Tandis que les réserves s'épuisent, nous devons trouver une alternative aux combustibles fossiles, ce qui a poussé les scientifiques à chercher de nouvelles sources de production d'énergie électrique qu'on appelle aujourd'hui les énergies renouvelables.

Les énergies renouvelables sont de nos jours aux cœurs de l'actualité et considérées comme une solution pour favoriser l'indépendance énergétique et diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Une nouvelle source possible et renouvelable qui apparait comme une technologie prometteuse : est la pile à combustible. Elle est efficace en terme de rendement et elle produit de l'énergie sans rejet polluant ni nuisance sonore.

La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique avec production simultanée d'eau et de chaleur, donc la pile à combustible est un convertisseur d'énergie performant en terme de rendement, qui transforme l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène en énergie électrique d'une part et en chaleur d'autre part.

En fait, il existe plusieurs types de piles à combustible, dans notre mémoire on s'intéresse à étudier la pile à oxyde solide (SOFC). Les piles à oxyde solide sont très attractives pour des raisons essentiellement liées à leur rendement énergétique élevé et à leur possibilité d'industrialisation.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier le comportement thermique d'une cellule d'une pile à combustible, en présentant la distribution bidimensionnelle de température dans l'épaisseur de cette cellule et de bien localiser les zones chaudes pour différentes

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

configurations et à des différentes conditions de fonctionnement (densité de courant, et température des gaz)

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur la pile à combustible plus précisément la pile de type SOFC.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation numérique bidimensionnelle du transfert technique dans le cœur d'une pile à combustible SOFC.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats de la simulation dans le but d'illustrer la distribution de température dans le cœur de la pile.

Une conclusion générale est présentée en fin de mémoire.

---

# **CHAPITRE I**

---

# **GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À COMBUSTIBLE**

---

## I.1. Introduction

La production d'énergie est devenue un enjeu économique considérable dans notre société actuelle, en considérant la diminution des réserves pétrolières et la pollution de la planète. Une des solutions à ce problème est orientée vers des technologies capables de produire des puissances électriques élevées, tout en respectant les normes internationales en matière de protection de l'environnement et d'émissions de gaz à effet de serre. A ce titre, plusieurs systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible apparaissent comme des solutions alternatives intéressantes. En effet, elles permettent la production d'énergie électrique grâce à un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène et l'oxygène réagissent pour former de l'eau.

Suivant le type de système utilisé, cette réaction peut se réaliser dans une gamme de température assez large

(60- 1000 °C). Parmi les différents types de piles à combustible, les piles à oxyde solide (SOFC) semblent pouvoir occuper une place de plus en plus grande grâce à leur rendement élevé (55% en production d'électricité et 70 % en cogénération électricité + chaleur). Cependant, les températures élevées de fonctionnement actuelles (800 °C-1000 °C) constituent l'un des problèmes majeurs quant à la durabilité chimique et mécanique des éléments constituant la pile. Parmi les nombreux problèmes liés à ces technologies nouvelles, se pose donc le problème de la diminution de la température de fonctionnement avec en amont la question importante de l'optimisation des performances des matériaux mis en jeu dans ces systèmes. En effet, une diminution de la température de travail affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et en augmentant les surtensions aux électrodes. Il convient donc de trouver de nouveaux matériaux capables de fonctionner à plus basse température que les matériaux actuellement développés avec de meilleures performances. Pour les matériaux d'électrolyte, les recherches se poursuivent suivant deux voies : l'une porte sur la diminution de

l'épaisseur de l'électrolyte en utilisant des techniques de dépôts de couche mince et l'autre consiste à rechercher de nouveaux matériaux meilleurs conducteurs ioniques que

l'oxyde de zirconium substitué à 8% en mole d'oxyde d'yttrium (YSZ), qui est l'électrolyte actuellement développé.

Pour les matériaux de cathode, il semble nécessaire pour la bonne tenue des systèmes, d'adapter le matériau de référence (le manganite de lanthane dopé au strontium LSM) aux nouvelles configurations d'électrolytes avec notamment des couches minces interfaciales. Les recherches actuelles s'orientent vers le remplacement de ce matériau conducteur électronique par des conducteurs mixtes (ionique et électronique) permettant ainsi d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en délocalisant cette réaction sur tout le volume de l'électrode.

## I.2. Principe de fonctionnement des piles SOFC

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est basé sur deux réactions d'oxydo-réduction entre un comburant et un combustible avec production d'électricité, de chaleur et d'eau. [1]

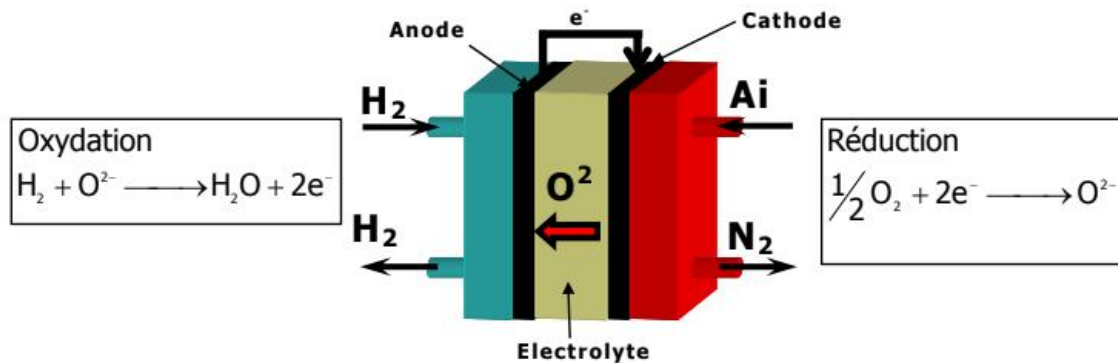
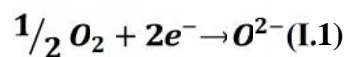
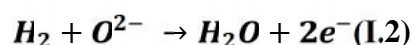


Figure I.1 :Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC

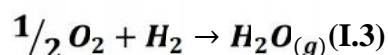
L'oxygène gazeux de l'air est réduit en ions  $\text{O}^{2-}$  à la cathode grâce aux électrons provenant de l'anode par la réaction suivante :



Les ions  $\text{O}^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte, qui est un conducteur ionique, puis réagissent avec l'hydrogène gazeux se trouvant à l'anode pour former de l'eau et des électrons par la réaction suivante :



La réaction électrochimique globale se résume à :



### I.3. Les composants d'une SOFC

#### I.3.1. L'électrolyte

Les électrolytes pour les piles SOFC sont des conducteurs majoritairement ioniques aux ions oxygène. Pour le moment, les SOFC sont des piles dont le fonctionnement nécessite des températures élevées, de l'ordre de 1000°C afin de débiter suffisamment. L'objectif principal pour une commercialisation future est la réduction de cette température, ce qui peut se faire par la recherche de nouveaux matériaux plus conducteurs ou encore par de nouveaux procédés de mise en forme des électrolytes pour obtenir des épaisseurs moindres et donc moins de résistance.[2]

### I.4. Propriétés des électrolytes :

#### I.4.1. Stabilité

Les électrolytes utilisés dans les piles à combustible et notamment pour les SOFC doivent répondre à un cahier des charges très strict lié aux conditions d'utilisations.

En effet, un électrolyte de pile à combustible doit pouvoir rester stable sur un large domaine de pression partielle d'oxygène, réducteur du côté anodique ( $p_{O_2}$  10-21 atm), oxydant du côté cathodique ( $p_{O_2}$  0,2 à 1 atm).

Le domaine de conduction ionique des électrolytes concernés doit donc être très large, et de plus, il faut une grande stabilité chimique des électrolytes pour résister aux atmosphères très agressives.

#### I.4.2. Conductivité

Les électrolytes doivent présenter une conductivité ionique la plus grande qui soit afin de réduire la résistance de ceux-ci, et une conductivité électronique quasi nulle afin d'éviter les courts-circuits entre les électrodes. Enfin, cette conductivité ionique doit avoir une valeur stable sur une longue période d'utilisation. La Figure I-4 présente les matériaux d'électrolytes les plus connus actuellement et leur résistivité et résistance en fonction de la température.

#### I.4.3. Compatibilité

L'électrolyte doit être chimiquement compatible avec les autres composés de la cellule, non seulement à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures plus hautes

de fabrication de la structure. Pendant de nombreuses années, l'électrolyte a servi de support au dépôt des électrodes.

Dans ce cas, les autres matériaux de la pile doivent être sélectionnés en fonction de leur réactivité chimique avec l'électrolyte pour éviter toutes dégradations des propriétés de chacun des éléments.

#### **I.4.4. Coefficient de dilatation**

Il doit bien entendu y avoir un accord entre le coefficient de dilatation de l'électrolyte et celui des autres composés de la cellule, et ce de la température ambiante jusqu'à la température de fonctionnement, pour éviter les délaminations et fissures. Le coefficient de dilatation de l'électrolyte doit aussi rester identique malgré les changements de pression partielle d'oxygène. Dans le cas des électrolytes en tant que support, les électrodes et autres composants de la pile devront avoir un coefficient de dilatation aussi proche que possible de celui de l'électrolyte. Dans le cas de dépôts sur un support, il faut un coefficient de dilatation de ce dernier aussi proche que possible de l'ensemble des composants de la pile.

### **I.5. Matériaux utilisés**

#### **I.5.1. Electrolytes à base de zircone**

C'est avec les électrolytes à base d'oxyde de zirconium que l'histoire des piles SOFC débute vraiment. Le plus connu, la zircone 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 zircone est sa faible conductivité ionique aux températures d'utilisation visées (600-700°C) ce qui rend son utilisation délicate avec des épaisseurs importantes (> 100  $\mu\text{m}$ ).

#### **I.5.2. Electrolytes à base de cérine**

Les électrolytes à base de cérine sont meilleurs conducteurs que ceux à base de zircone, notamment la cérine 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 tri valent  $Ce^{3+}$ , 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 ( $\alpha_{YSZ} \approx 10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{CGO} \approx 13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). [3]

### I.5.3. 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  $PO_2 = 10^{-13} \text{atm}$ ). [4]

Pour cette raison, leur utilisation est soumise à la condition d'être protégée en atmosphère réductrice souvent par une couche micrométrique d'YSZ. [5]

### I.5.4. 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  $1,7 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$  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. [6]

## I.6. La cathode

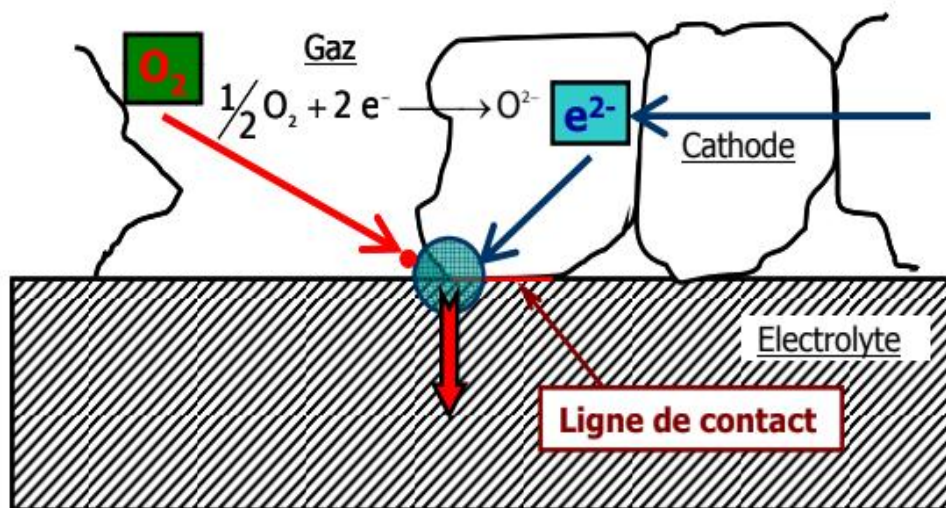
La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène cette réaction est difficile à activer et conduit à des surtensions élevées par ses propriétés catalytiques, la cathode doit favoriser cette réaction le rôle de la cathode est donc de permettre la transformation de l'oxygène moléculaire en ionsoxyde à sa surface Pour présenter le

maximum de surface de réaction vis à vis de l'oxygène et aider à sa diffusion, elle doit être la plus poreuse possible. En outre, pour aider à la réduction de l'oxygène, le matériau doit être conducteur électronique. De plus, idéalement, il doit être aussi conducteur par ions oxyde pour aider au transfert des ions oxydes vers l'électrolyte.

Les propriétés électrochimiques de la cathode sont donc essentiellement associées à sa microstructure et à ses propriétés de conduction mixte.

De ce fait, au même titre que l'électrolyte, un matériau de cathode se doit de respecter plusieurs critères :

- il doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% afin de faciliter l'arrivée de l'oxygène gazeux jusqu'aux points triples, zone où se produit la réaction de réduction de l'oxygène (point de contact entre la phase gazeuse(O<sub>2</sub>), le conducteur électronique (e<sup>-</sup>) et le conducteur ionique (O<sup>2-</sup>))



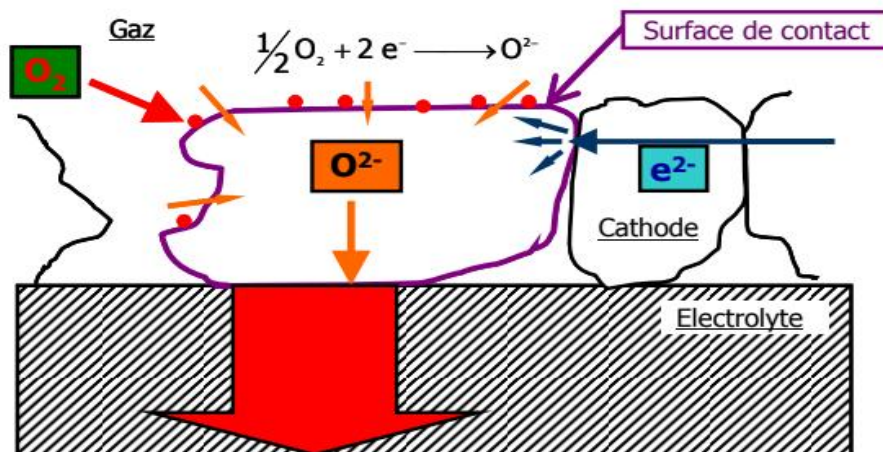
**FIGURE I.2 : Réduction de l'oxygène au point triple gaz – conducteur électronique – conducteur ionique**

- présenter de bonnes propriétés catalytiques vis à vis de la réaction de réduction de l'oxygène,
- montrer une conductivité mixte élevée, supérieure à  $10 \text{ S.cm}^{-1}$
- posséder de bonnes propriétés électrochimiques, être stable chimiquement sous air et être compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnection,

- posséder un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile, que ce soit à température ambiante ou à température de fonctionnement.

Afin d'obtenir une meilleure réactivité au sein de la cathode et favoriser la diffusion des ions  $O^{-2}$  vers l'électrolyte, il est avantageux d'augmenter la concentration en points triples. Pour cela, une solution consiste en l'utilisation de matériaux qui présente une conductivité mixte (électronique et ionique).

Les espèces  $O^{-2}$  formées par la réduction de l'oxygène peuvent ainsi diffuser à travers le matériau de cathode jusqu'à l'électrolyte. La réaction de réduction ne se limite plus au seul point de contact électrode/électrolyte/air, mais peut se dérouler aussi à la surface des grains de la cathode[7]



**FIGURE I.3 : Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle**

## I.7. Les matériaux utilisés

### I.7.1. Cathode à base de pérovskites de type $LaMO_3$

Pour les températures de fonctionnement de l'ordre de  $1000^{\circ}C$ , les oxydes à base de  $LaMO_3$  ( $M = Co, Mn, Fe$ ) 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 la manganite de lanthane dopée au strontium, communément notée LSM.

### I.7.2. Les cobaltites de lanthane :

Des matériaux à conductivité mixte comme  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$  (LSC) ou  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$  (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  $\text{SrZrO}_3$ . [8]

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 pu être obtenues avec ces matériaux sur de la céline notamment grâce à l'accord dilatométrique ( $\alpha_{\text{céline}} \approx 13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). [9]

### I.7.3. 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 par CVD sur l'électrolyte et satisfaisait très bien les conditions d'utilisation d'une pile sur 5.000h sans se dégrader. Mais son coût, le plus élevé de tous les composants de la pile et sa faible stabilité thermo dynamique 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. [10]

## I.8. L'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Cette réaction se produit également aux points triples, lieu de rencontre entre le gaz ( $\text{H}_2$ ), les ions oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) de l'électrolyte comme pour la cathode) et les électrons (de l'anode).

Les produits de cette réaction sont de l'eau et des électrons. La fabrication d'un matériau d'anode doit permettre de favoriser la présence de ces points triples. Tout comme les autres matériaux de la pile, une anode se doit aussi de respecter plusieurs critères :

- présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100  $S.cm^{-1}$
- présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de  $H_2$ ,
- être stable chimiquement jusqu'à des basses pressions partielles d'oxygène : 10-21 atm,
- être poreuse afin d'amener le combustible ( $H_2$ ) et permettre d'évacuer facilement l'eau sous forme vapeur,
- avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile.

A l'heure actuelle, les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des piles sont un manganite de lanthane substitué par du strontium (LSM) à la cathode, la zircone stabilisée à l'yttrium pour l'électrolyte et un cermet YSZ/Ni en anode.

Ces piles fonctionnent à des températures supérieures à 800°C.[11]

## I.9. Les matériaux utilisés

### I.9.1. Cermet Ni-YSZ

L'anode basée sur le cermet de nickel-zircone 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. [12] 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, ce qui a pour effet d'échanger la morphologie de l'anode et donc ses performances.

Point de fusion °C (point de fusion du Ni)	1453
Densité (30 vol% de Ni)	6.87
Conductivité à 1000 °C, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 vol% Ni, 30 vol% porosité)	$\approx 500$
Coefficient de dilatation, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (30 vol% Ni, 30 vol% porosité)	$\approx 12,5$
Résistance à 25 °C, MPa (30 vol% Ni, 30 vol% porosité)	$\approx 100$

**Tableau I-1: les propriétés physiques générales du cermet Ni-YSZ**

Les mélanges de nickel et de zircon qui ont conduit aux cermets actuels ont été réalisés dans le but, 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.

### ***1.9.2. 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.

### ***I.9.3. Cermet Ru-YSZ.***

Avec un point de diffusion 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 minimaux 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.

## **I.10. Applications des piles à combustibles**

On distingue habituellement les applications des piles à combustible entre applications portables, stationnaires et embarquées.[13]

### **I.10.1.Applications portables**

Celles-ci incluent le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W. Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement.

La technologie qui est utilisée est la pile PEM du fait de sa basse température de fonctionnement et de sa technologie tout solide alimentée soit directement en hydrogène, soit avec du méthanol. En terme de coût, la référence est celle de la meilleure batterie actuelle soit environ 0,80 €/Wh.

### **I.10.2.Applications stationnaires**

Compte tenu des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur intéresse de nombreux industriels. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances sont dans la gamme de 200 kW à quelques MW) et la production domestique (les puissances sont dans la gamme de 2 à 7 kW).

De nombreux projets et démonstrations existent déjà dans le premier domaine. Ils sont généralement basés autour de la technologie PEMFC même si d'autres technologies (MCFC, SOFC) font également l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation.

Dans le deuxième domaine, plusieurs projets sont également en cours de réalisation. Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle. Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible.

### **I.10.3.Applications embarquées**

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible vers le début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes suivant qu'il s'agisse d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou marchandises) exige une durée de fonctionnement bien plus importante.

### **I.10.4.Véhicules légers**

Tous les constructeurs américains, japonais ou européens ont déjà sorti des prototypes et prévoient des préséries dont l'échéance a tendance à reculer d'une année tous les ans. Les constructeurs vendront probablement à perte pour ouvrir le marché et acquérir de l'expérience. La technologie ne devrait devenir financièrement rentable qu'à partir de

2025. A l'horizon de 2030, ce sera le marché mondial qui sera visé avec une production annuelle qui pourrait atteindre 10 à 20 % du marché. La technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC, même si quelques expériences utilisent l'AFC ou la PAFC. Le coût objectif de cette filière est d'environ 130 €/kW pour l'ensemble de la chaîne de traction dont un tiers pour la pile seule.

### I.10.5. Véhicules lourds

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993. La compagnie canadienne Ballard Power Systèmes a fait office de pionnier avec 6 autobus (pile PEM), qui ont aujourd'hui achevé leurs tests en service régulier à Vancouver et à Chicago. La compagnie allemande Daimler-Chrysler, sur la base de la même technologie que Ballard a annoncé le lancement d'une présérie de 30 bus, en vue d'une mise en service dans plusieurs villes européennes. Compte tenu de la durée de vie attendue pour ce type de véhicule, les systèmes développés se rapprochent des systèmes stationnaires. A côté de ces applications routières, certains constructeurs pensent à un tramway propre et sans caténaire, utilisant une pile à combustible. Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile SOFC, au niveau du MW ou plus, essentiellement comme source d'appoint ou de secours.[14]

## I.11. Avantages et inconvénients des piles à combustible

Les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur dans le domaine de production d'énergie électrique. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

- **De hauts rendements énergétiques même à charge partielle:** Le rendement électrique dépend du type de pile, il varie entre 40 % et 70 %. Une spécificité Des piles est que le rendement électrique ne diminue pas et même augmente à charge par Ce rendement ne diminue donc pas dans le cas de petites installations, à la différence des installations conventionnelles où les petites unités de quelques kW ont de faibles rendements leur rendement chute à très faible charge en raison de la consommation des accessoires.

- **Émissions limitées:** On cite les piles à combustible comme a tout dans la lutte contre la pollution, en particulier la Limitation des gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système pile dépendent étroitement du carburant utilisé et de son origine. Les émissions à considérer sont :
  - ✓ Les gaz à effet de serre, en particulier le **CO<sub>2</sub>** et le **CH<sub>4</sub>**
  - ✓ Les **NO<sub>x</sub>** (oxydes d'azote),
  - ✓ Les particules carbonées,
  - ✓ Les poussières.
- **Modularité :** Les piles sont constituées de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série pour obtenir la puissance voulue. Il est donc possible, en adaptant le nombre de cellules ainsi que la surface de chacune, d'obtenir toutes les puissances possibles entre 1 kW et plusieurs MW Pour les piles de très petite puissance, on a recours à des technologies de miniaturisation.
- **Diverses températures de fonctionnement :** Pour les piles à basse températures de fonctionnement, c'est un avantage sur deux points : le Rendement électrique est meilleur à basse température et cette dernière est plus adaptée aux applications mobiles ou portables qui n'ont pas besoin de la chaleur produite par la pile. En revanche, pour les piles à températures de fonctionnement plus élevées, on peut utiliser la chaleur pour des applications domestiques ou industrielles voire un couplage avec une turbine.

Cependant il y a aussi des inconvénients, des nombreux points faibles qui sont à régler.

- **Le coût :** C'est le plus gros problème actuellement : dans les applications automobiles, le prix des piles Est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité. Cela est dû à plusieurs choses, notamment à l'utilisation de platine (matériau rare et relativement cher) et aussi à l'utilisation de membranes aux prix coûteux.
- **Durée de vie :** La durée de vie estimée est de 40000 heures pour les PAFC, de 20000 heures pour les MCFC et d'environ 8000 heures pour les AFC. Pour les PEM et les SOFC, on a donc peu de Renseignements sur leur durée de vie, elles sont encore au stade de prototypes. Les contraintes diffèrent selon l'application :
  - ✓ Automobile : quelques milliers d'heures ;
  - ✓ Stationnaire : au moins 40000 heures.

Dans cette optique, il faut prendre en compte les frais de maintenance (inconnus pour le moment) et la possibilité de changer une ou plusieurs pièces dans le système. Seuls des prototypes qui seront testés dans les années à venir permettront d'apporter une réponse.

- **Gestion thermique du module** : Le module pile à combustible doit encore être intégré au reste du système. Dans le cas des Applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile. Cela impose donc de la coupler à un système de refroidissement efficace. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur sans pour autant devoir mettre de nombreux échangeurs de chaleur.
- **Quel carburant ?** : Pour le moment, rien n'est joué sur le carburant des piles. Même si à terme, c'est l'hydrogène qui s'imposera, la question est de savoir quand et sous quelle forme ; et quel carburant servira d'intermédiaire dans les applications. Le fait d'utiliser de l'hydrogène suppose que l'on ait réglé le problème du stockage à bord : gazeux sous pression, liquide à de très basses températures, etc. L'autre problème vient des idées préconçues face à l'hydrogène : risque d'explosion, inflammabilité. En fait, l'hydrogène n'est pas plus dangereux qu'un autre carburant, du moment que les précautions sont prises.[15]

## I.12. Performances d'une pile à combustible

### I.12.1. La tension théorique (idéal)

Dans un cas idéal, correspondant à l'équilibre thermodynamique, la pile à combustible présente une tension maximale, appelée tension réversible  $E_{th}$ . L'énergie maximale qui peut être fournie par une pile à combustible à température et pression constantes est l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre de réaction). Dans le cas théorique d'une réaction réversible, la relation entre ces deux formes d'énergie s'écrit :

$$E_{th} = -\frac{\Delta g}{nF} \quad (\text{I.4})$$

$E_{th}$  : est la tension théorique d'une cellule à l'équilibre (circuit ouvert).

$g$  : variation d'énergie libre de Gibbs.

$n$  : est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire (ici  $n = 2$ )

F : est la constante de Faraday, correspondant à la charge d'une mole d'électrons:

$$F = N.e = 6,02310^{23} \cdot 1,062 \cdot 10^{-19} = 96485 [C] \quad (I.5)$$

Où: Nest le nombre d'Avogadro.

e : est la charge élémentaire d'un électron

### I.12.2. La tension théorique standard

La tension théorique d'une pile à combustible en circuit ouvert, dans les conditions standard de température et de pression ( $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ) donnée par la relation suivante:

$$E_{th}^\circ = -\frac{\Delta g^\circ}{nF} = -\frac{-237,1 \cdot 10^3}{2,96485} = 1,23 \text{ V} \quad (I.6)$$

(L'eau formée se trouve sous forme liquide)

Si l'eau formée se trouve sous forme de vapeur, la tension fournie est de:

$$E_{th}^\circ = -\frac{\Delta g^\circ}{nF} = -\frac{-228,57 \cdot 10^3}{2,96485} = 1,18 \text{ V} \quad (I.7)$$

La différence est due au changement d'énergie libre de Gibbs lors de la vaporisation de l'eau.

### I.12.3. Equation de Nernst

L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal ( $E_{th}^\circ$ ) et le potentiel idéal à l'équilibre ( $E_{th}$ ) pour d'autres conditions de températures et de pression.

$$E_{th} = E_{th}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[ P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (I.8)$$

### I.12.4. La tension réelle

La tension réelle d'une pile à combustible décroît par rapport à la tension théorique, à cause des pertes de potentiel dues aux phénomènes de polarisation, ou surtension, qui sont de trois types: la surtension d'activation, la surtension ohmique et la surtension de concentration. Donc la pile à combustible produit une tension réelle ( $E$ ) inférieure à la tension théorique, l'expression de la tension réelle d'une cellule s'exprime comme suit:

$$E = E_{th} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} - \eta_{act} \quad (I.9)$$

Où :

$E$  : tension réelle de la pile

$\eta_{conc}$  : Pertes de concentration

$\eta_{ohm}$  : Pertes ohmique

$\eta_{act}$  : Pertes d'activation

### I.13. Les pertes de tension

Les différentes pertes de potentiel dans une cellule en fonctionnement sont :

#### I.13.1. Pertes d'activation

Les pertes ou surtensions d'activation se déroulent dans les zones actives, c'est-à-dire dans les zones de réactions. Elles sont dues au démarrage des réactions chimiques à l'anode et à la cathode, ce sont les phénomènes les plus importants pour les faibles densités de courant. Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes. Elles sont décrites par l'équation générale suivante :

##### ➤ Pertes d'activation à l'anode

$$\eta_{act} = \frac{R.T_P}{2.\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_{0a}}\right) \quad (I.10)$$

Avec

$R$ : Constante des gaz parfait

$T_P$ : Température de fonctionnement de la pile

$\alpha$ : coefficient de transfert de charge, il dépend de la réaction impliquée et du matériau de l'électrode, sa valeur est comprise entre 0,1 et 3

$i$  : Densité de courant de la pile à combustible

$i_{0a}$  : densité de courant d'échange de l'anode

$$i_{0a} = \frac{\gamma_{an} RT}{2F} \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT}\right)$$

##### ➤ Pertes d'activation à la cathode

Son expression est donnée par l'équation suivant :

$$\eta^c_{act} = \frac{R.T_P}{2.\alpha_c.F} \ln\left(\frac{i}{i_{0c}}\right) \text{ (I.11)}$$

Où

$i_{0c}$ : densité de courant d'échange de la cathode

$\alpha_c$  : coefficient de transfert électronique de la cathode

$$i_{0c} = \frac{\gamma_{cat}RT}{2F} \exp\left(\frac{-E_{cat}}{RT}\right)$$

### I.13.2. Pertes ohmiques

Les pertes ohmique sont dues à la résistance rencontrée lors du transport des ions à travers de l'électrolyte. Les autres éléments de l'assemblage d'une cellule, les diffuseurs et plaque bipolaire, présentent des conductivités électriques élevées, les chutes de potentiel sont relativement faibles.

$$\eta_{ohm} = \frac{e}{\sigma} i \text{ (I.12)}$$

$e$  : épaisseur de l'élément considéré.

$\sigma$  : conductivité ionique de l'élément.

Le tableau suivant montre les différents paramètres de calcul des pertes d'activation et des pertes ohmiques :

	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
$\alpha$	/	0.5	/	0.5
E	/	$137 \times 10^3$	/	$137 \times 10^3$
$\gamma$	/	$6.54 \times 10^{11}$	/	$2.35 \times 10^{11}$
$\sigma(1/\Omega.cm)$	$\frac{9.3 \times 10^6}{T} \exp(-1100/T)$	$\frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp(-1150/T)$	$\frac{3.34 \times 10^4}{T} \exp(-10300/T)$	$\frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp(-1200/T)$

**TABLEAU I.2: les différents paramètres de calcul des pertes d'activation et des pertes ohmiques Pertes de concentration**

Les pertes de concentration surviennent lorsque le transport des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques voyagent vers et depuis les électrodes limite la production d'électricité, de nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration parmi lesquelles la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuse, la dissolution des réactifs ou produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse. Ces pertes se produisent principalement à une grande densité de courant à cause de la diffusion limitée des espèces chimiques aux électrodes. A l'anode, ces pertes sont causées par la limitation de la décharge des espèces oxydées à l'électrode ou par la limitation de l'approvisionnement à l'anode d'espèces réduites. L'inverse de ces phénomènes à la cathode peut de la même façon produire une baisse du potentiel cathodique. Ces pertes sont exprimées par la relation suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{R.T_P}{N F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_l} \right) \text{(I.13)}$$

Avec :

$i_l$  : densité de courant limite

**CHAPITRE II**  
**MODÈLE MATHÉMATIQUE**

Ce chapitre présente une modélisation bidimensionnelle du transfert thermique dans une tranche de cellule d'une pile à combustible de type SOFC.

**II.1. Modèle physique**

La figure (II.1) présente le modèle bidimensionnel physique à étudier. Les couches de diffusion, les couches actives et l'électrolyte sont des milieux poreux. La distribution de l'hydrogène et de l'air se fait à travers les canaux de distribution, ces gaz sont tenus à des températures constantes. A cause de la symétrie nous avons pris une tranche de cellule limitée par les deux axes présentés en rouge.

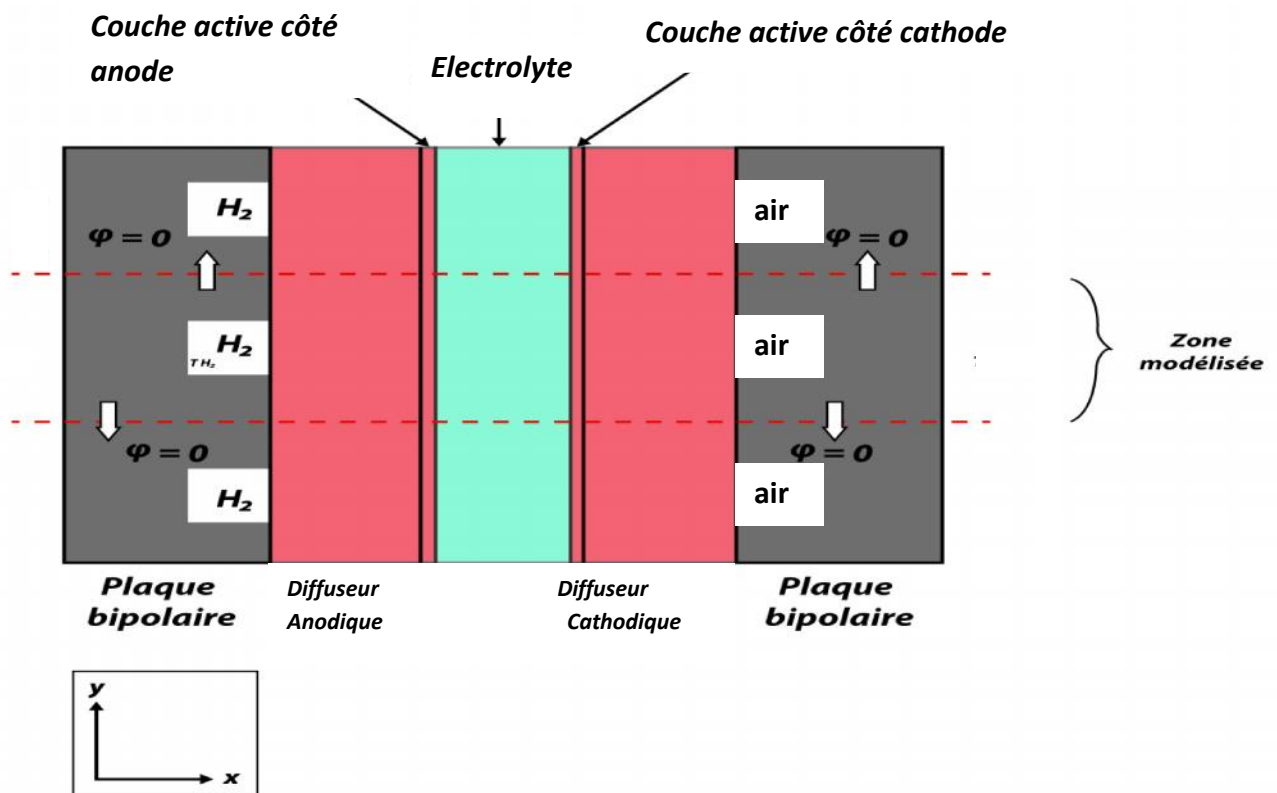


Figure II.1 : Présentation du domaine d'étude

**II.2. Equation d'énergie**

L'équation utilisée pour la description du phénomène de transfert de chaleur dans un milieu poreux est donnée par l'expression suivant :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p V \nabla T = \nabla(K \nabla T) + Q_v \text{ (II.1)}$$

Avec :

$\rho$ : la masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )

$C_p$ : la capacité calorifique du fluide ( $\text{J/mol.K}$ )

$V$ : la vitesse de Darcy ( $\text{m/s}$ )

$K$ : la conductivité thermique ( $\text{W/m.K}$ )

$T$ : la température du fluide (supposé à l'équilibre thermique avec la solide) (K)

$Q_v$ : la source de chaleur volumique ( $\text{W/m}^3$ )

Le terme de gauche de cette équation représente les échanges convectifs et le terme de droite représente le transfert par conduction dans le milieu.

### II.3. Les hypothèses simplificatrices

La création des modèles mathématique de la pile à combustible dépend d'une série d'hypothèses. Ces dernières sont faites de telles façons à simplifier la résolution numérique et non par pour l'exactitude de l'étude du modèle. Les hypothèses simplificatrices retenues dans notre étude sont les suivantes :

- ✓ Modèle bidimensionnel et régime permanent.
- ✓ Le flux convectif est négligeable dans l'électrolyte et dans les électrodes[17] : on prend en considération que le transfert par conduction et de ce fait les électrodes et l'électrolyte sont considérés comme des milieux solides.
- ✓ Les électrodes et l'électrolyte sont supposés isotropes et homogène.
- ✓ L'épaisseur des couches actives est négligeable : cette épaisseur est relativement faible de l'ordre de  $5\mu\text{m}$ [18], les couches actives sont assimilées donc à des interfaces et de ce fait les sources de chaleur dans ces interfaces sont des sources surfaciques.

Tenant compte de ces hypothèses simplificatrices, l'équation devient :

$$k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_v = 0 \text{ (II.2)}$$

**II.4. Méthode numérique**

Nous avons choisi la méthode des volumes finies comme méthode de calcul et un maillage cartésien dont la pax  $x$  est variable. Dans ces méthodes on transforme l'équation de la chaleur et les conditions aux limites en un système d'équations.

**II.4.1. Maillage du domaine d'étude**

Nous avons choisi un maillage régulier dans la direction  $y$  et un maillage irrégulier dans la direction  $x$ , une schématisation de ce maillage est représentée par la figure (II.2).

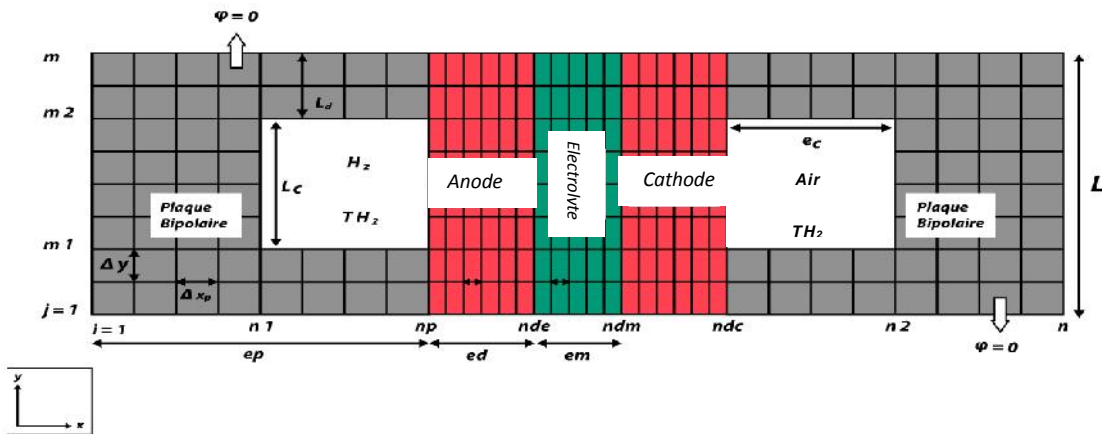


Figure II.2 : Présentation du maillage du domaine d'étude

**II.4.2. Discrétisation de l'équation d'énergie**

**II.4.2.1. Dans le volume :**

Pour la discrétisation de l'équation d'énergie, nous avons utilisé le schéma de différences centrées d'ordre 1 :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} \quad (II.3)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{T_{i,j-1} - 2T_{i,j} + T_{i,j+1}}{(\Delta y)^2} \quad (II.4)$$

En remplaçant ces deux expressions dans l'équation (II.2), on obtient :

$$\left(-2 - 2 \frac{x^2}{y^2}\right) T_{i,j} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{x^2}{y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) = -\frac{Q_v}{k} x^2 \quad (II.5)$$

Après réarrangement cette dernière équation peut être écrite sous cette forme :

$$\left(2 + 2 \frac{x^2}{y^2}\right) T_{ij} = T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{x^2}{y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) + \frac{Q_v}{k} \Delta x^2 \quad (\text{II.6})$$

En posant :

$$\lambda = \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2} \quad \text{et} \quad A = \frac{1}{2(1+\lambda)}$$

L'équation (III.6) peut être écrite sous la forme simplifiée :

$$T_{ij} = A \left( T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \lambda (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) + \frac{Q_v}{k} \Delta x^2 \right) \quad (\text{II.7})$$

#### II.4.2.2. A l'interface de deux milieux:

Dans le cas général d'une interface entre deux milieux indicés 1 et 2. Le schéma de la figure III.3 montre le cas étudié.

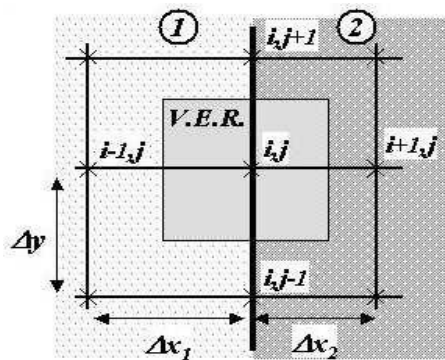


Figure II.3: Représentation du volume de contrôle une interface entre deux milieux

Les deux milieux présentent une conductivité thermique différente ( $k_1$  pour le milieu 1 et  $k_2$  pour le milieu 2). De plus, on distinguera les pas d'espace suivant x des deux milieux  $\Delta x_1$  et  $\Delta x_2$  pour une discrétisation indépendante dans l'épaisseur des deux milieux. Le pas d'espace dans la hauteur  $\Delta y$  est en revanche constant dans tous les milieux pour des raisons de concordance des points aux interfaces.

Enfin, nous considérons également une source de chaleur surfacique  $Q_{a,c}$  répartie à l'interface entre les deux milieux. Cette source correspond dans notre cas aux sources de chaleur surfacique associées aux électrodes (aux interfaces membrane/diffuseur).

A l'aide des expressions discrétisées de la dérive première à l'ordre 1, on peut écrire les flux comme suit:

$$\varphi_N + \varphi_S + \varphi_E + \varphi_W + \varphi_{int} = \mathbf{0} \text{ (II.8)}$$

Avec

$$\varphi_{int} = Q_{a,c} \Delta y$$

$$\varphi_N = \left( K_1 \frac{\Delta x_1}{2} + K_2 \frac{\Delta x_2}{2} \right) \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta y}$$

$$\varphi_S = \left( K_1 \frac{\Delta x_1}{2} + K_2 \frac{\Delta x_2}{2} \right) \frac{T_{i,j-1} - T_{i,j}}{\Delta y} \text{ (II.8.1)}$$

$$\varphi_E = K_2 \Delta y \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x_1}$$

$$\varphi_W = K_1 \Delta y \frac{T_{i-1,j} - T_{i,j}}{\Delta x_1}$$

En remplaçant les expressions des flux de chaleur dans l'équation (II.8), on obtient:

$$\left( -2 - 2 \frac{K_2 \Delta x_1}{K_1 \Delta x_2} - 2 \frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} - 2 \frac{K_2 \Delta x_1 \Delta x_2}{K_1 \Delta y^2} \right) T_{i,j} + 2T_{i-1,j} + 2 \frac{K_2 \Delta x_1}{K_1 \Delta x_2} T_{i+1,j} + \left( \frac{\Delta x_1^2}{\Delta y^2} + \frac{K_2 \Delta x_1 \Delta x_2}{K_1 \Delta y^2} \right) (T_{i,i-1} + T_{i,j+1}) = 2 \frac{Q_{a,c}}{K_1} \Delta x_1 \text{ (II.9)}$$

On peut vérifier que l'expression précédente (II.5) se déduit de ce cas si les deux milieux sont identiques :  $K_1 = K_2$  et  $x_1 = x_2$ . Les sources de chaleur  $Q_{int}$  et  $Q_{a,c}$  ne représente pas les mêmes quantités : la première correspond à une source volumique répartie dans l'épaisseur du milieu et la seconde à une source surfacique répartie à l'interface.

### II.4.3. Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont de type :

- Newman sur toutes les frontières extérieures (condition de symétrie) :  $\frac{\partial T}{\partial y} = \mathbf{0}$  et  $\frac{\partial T}{\partial x} = \mathbf{0}$
- Dirichlet (température constante dans les canaux de distribution des gaz) :  $T = T_{H2}$  ou  $T = T_{air}$

### Discrétisation des conditions aux limites

On utilise toujours les différences centrées pour discrétiser les conditions aux limites :

- $j=1 : \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{j=1} = 0 - \frac{T_{i,2} - T_{i,0}}{2\Delta y} = 0 \Rightarrow T_{i,2} = T_{i,0}$
- $j=m : \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{j=m} = 0 \rightarrow \frac{T_{i,m+1} - T_{i,m-1}}{2\Delta y} = 0 \Rightarrow T_{i,m+1} = T_{i,m-1}$
- $i = 1 \text{ et } i = n : \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{i=1} = 0 \rightarrow \frac{T_{2,j} - T_{0,j}}{2\Delta x} = 0 \Rightarrow T_{2,j} = T_{0,j}$

### III.5. Système d'équations obtenu

#### ➤ Dans les interconnecteurs

Dans les interconnecteurs la source de chaleur pouvant existée est la source due aux pertes ohmique. Cette source est exprimée comme suit :

$$Q_{ohm} = \frac{\eta_{ohm} \cdot i^2}{e_m}$$

L'équation (II.7) s'écrit donc :

$$T_{i,j} = A_p \left( T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{x_p^2}{y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) + Q_{ohm} \frac{\Delta x_p^2}{K_p} \right) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$A_p = \frac{1}{\left(2 + 2 \frac{\Delta x_p^2}{\Delta y^2}\right)}, \quad 1 < i < n_p \text{ ou } n_{dc} < i < n, \quad 1 < j < n$$

#### ➤ Aux interfaces interconnecteur-diffuseur

A l'interface d'un interconnecteur et un diffuseur il n'y a aucune source de chaleur, on peut écrire l'équation (II.13) sous cette forme :

- A l'interface interconnecteur - diffuseur du côté anode :

$$T_{i,j} = b_1 \left( \left( \frac{k_p}{\Delta x_p} \right) T_{i-1,j} + \left( \frac{k_d}{\Delta x_d} \right) T_{i+1,j} \right) \quad (\text{II.11})$$

$$i = n_p, \quad 1 < j < n$$

- A l'interface interconnecteur- diffuseur du côté cathode :

$$T_{i,j} = b_1 \left( \left( \frac{k_d}{\Delta x_d} \right) T_{i-1,j} + \left( \frac{k_p}{\Delta x_p} \right) T_{i+1,j} \right) \quad (\text{II.12})$$

$$i = n_{dc}, \quad 1 < j < n$$

Avec :

$$b_1 = \frac{1}{\left(\frac{k_d}{x_d} + \frac{k_p}{x_p}\right)}$$

➤ *Dans les diffuseurs*

Dans les diffuseurs la source de chaleur existante est celle due aux surtensions ohmiques, l'équation (II.7) permet d'écrire :

$$T_{ij} = A_d \left( Q_{ohm} \frac{x_d^2}{k_d} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{x_d^2}{y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right) \quad (II.13)$$

Avec :

$$A_d = \frac{1}{\left(2 + 2 \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}\right)} \quad ; \quad n_p < i < n_{da} \text{ ou } n_m < i < n_{dc}, \quad 1 < j < n$$

➤ *Aux interfaces diffuseurs- l'électrolyte*

Aux interfaces diffuseurs- électrolyte, les sources de chaleur pouvant existées sont ceux dues aux surtensions d'activation et aux réactions chimiques.

La source de chaleur due aux surtensions d'activation est donnée par la relation suivante :

$$Q_{act}^{a,c} = \eta_{act}^{a,c} \cdot i$$

La source de chaleur due à la réaction chimique est donnée par la relation suivante :

$$Q_{reac} = \frac{-T \Delta S_{tot,i}}{2F}$$

$S_{tot}$  est la variation d'entropie totale lors de la réaction chimique, elle donnée par la relation suivante :

$$S_{tot}(T) = S_{tot}^\circ + a \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + \Delta b(T - 298,15) + \Delta c \left(\frac{T^2 - 298,15^2}{2}\right)$$

$$S_{tot}^\circ = -44,42 \text{ J}'\text{mol}_{H_2} \cdot K$$

$$a = a_{H_2O} - a_{H_2} - 1/2 a_{O_2}$$

$$b = b_{H_2O} - b_{H_2} - 1/2 b_{O_2}$$

$$c = c_{H_2O} - c_{H_2} - 1/2 c_{O_2}$$

Les coefficients a, b, c sont donnés dans le tableau II.1 :

Gaz	a	b	c
H <sub>2</sub>	25.8911	-0.8373	2.0138
O <sub>2</sub>	29.0856	12.9874	-3.8644
H <sub>2</sub> O	30.3794	9.6212	1.1848

Tableau II.1 : Coefficients des chaleurs spécifiques des gaz

Dans ce cas, l'équation (II.7) s'écrit sous cette forme.

- A l'interface diffuseur- électrolyte côté anode :

$$T_{i,j} = b_2 \left( Q_{act}^a + Q_{chim} + \left( \frac{k_d}{\Delta x_d} \right) T_{i-1,j} + \left( \frac{k_m}{\Delta x_m} \right) T_{i+1,j} \right) \text{(II.14)}$$

$$i = n_{da}, \quad 1 < j < n$$

- A l'interface diffuseur-électrolyte côté cathode :

$$T_{i,j} = b_2 \left( Q_{act}^c + \left( \frac{k_d}{\Delta x_d} \right) T_{i-1,j} + \left( \frac{k_m}{\Delta x_m} \right) T_{i+1,j} \right) \text{(II.15)}$$

$$i = n_m, \quad 1 < j < n$$

Avec :

$$b_2 = \frac{1}{\left( \frac{k_m}{\Delta x_m} + \frac{k_d}{\Delta x_d} \right)}$$

➤ Dans l'électrolyte

La chaleur dégagée est due à l'effet Joule, c'est une source de chaleur volumique, et l'équation (I. 7) s'écrit :

$$T_{i,j} = A_m \left( Q_{ohm} \frac{x_m^2}{k_m} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{x_m^2}{ky^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right) \quad (II.16)$$

Avec :

$$A_m = \frac{1}{(2 + 2 \frac{\Delta x m^2}{\Delta y^2})} \quad , \quad n_{da} < i < n_m \quad , \quad 1 < j < n$$

## II.6. Résolution du système d'équations

Le système d'équations obtenu (les équations (II.10) à (II.16)) peut être résolu par la méthode de gauss Seidel. C'est une méthode itérative qui consiste à estimer une solution  $T_{i,j}^k$  dans l'itération  $k$ , pour calculer  $T_{i,j}^{k+1}$  à partir de :

$$T_{i,j}^{k+1} = A \left( T_{i-1,j}^{k+1} + T_{i+1,j}^{k+1} + \frac{x^2}{y^2} (T_{i,j-1}^{k+1} + T_{i,j+1}^{k+1}) + \frac{Q_v}{k} \Delta x^2 \right) \quad (II.17)$$

La condition de convergence est :

$$\text{Max} \left| \frac{T_{i,j}^{k+1} - T_{i,j}^k}{T_{i,j}^{k+1}} \right| < \epsilon$$

Le choix de dépend de la précision qu'on cherche. Si la condition n'est pas correcte, on pose  $T_{i,j}^k = T_{i,j}^{k+1}$  et on recalcule à la même formule jusqu'à vérifier la condition de convergence.

## II.7. Procédure de calcul

En utilisant les équations présentées ci-dessus, nous avons utilisé un programme en langage fortran, permettant de calculer la distribution de température dans l'épaisseur de la cellule, ce programme suit la procédure de calcul suivante :

Etape 1 : Introduire les données et les constantes de calcul ;

Etape 2 : Introduire les dimensions des composants de la cellule et définir le maillage ;

Etape 3 : Introduire la valeur de la densité de courant ;

Etape 4 : Introduire les conditions aux limites  $T_{H_2}, T_{air}$  ;

Etape 5 : Proposition d'un champ de température initiale  $T_{i,j}^0$  ;

Etape 6 : Calcule des sources de chaleur en Fonction de la température  $T_{i,j}^k$  et  $i$  ;

Etape 7 : Calcule de la distribution de la température dans chaque composant,  $T_{i,j}^{k+1}$  ;

Etape 8 : Vérifier la condition de convergence ;

Etape 9 : Si la condition n'est pas vérifiée, mettre  $T_{i,j}^k = T_{i,j}^{k+1}$ , retourner à l'étape 6 et continuer le calculs;

Etape 10 : Si la condition de convergence est vérifiée, arrêter les calculs et afficher les résultats ;

CHAPITRE III  
RÉSULTATS  
ET  
DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus après résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des différences finies présentée dans le chapitre II. Nous avons utilisé un programme en langage Fortran pour le calcul de la température dans l'épaisseur de la cellule d'une pile à combustible SOFC, ensuite à l'aide du logiciel Origine Pro 2021, nous avons présenté ces résultats sous forme de graphes.

Nous allons étudier le comportement thermique de la cellule pour différentes épaisseurs dans la cellule.

	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
Conductivité thermique (W/m K)	6	5.85	2.17	4
Matériau	LaCrO <sub>3</sub>	Ni-YSZ	YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>

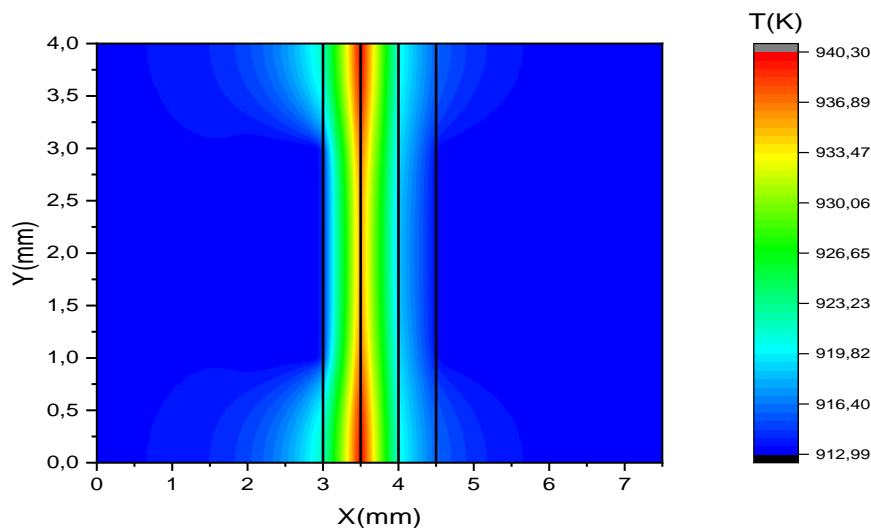
**Tableau III.1** : conductivité thermique des composants de la cellule

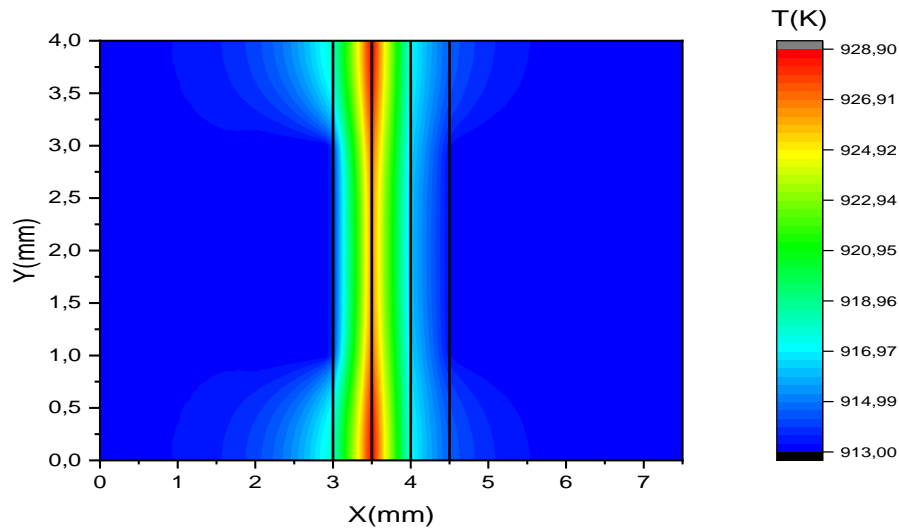
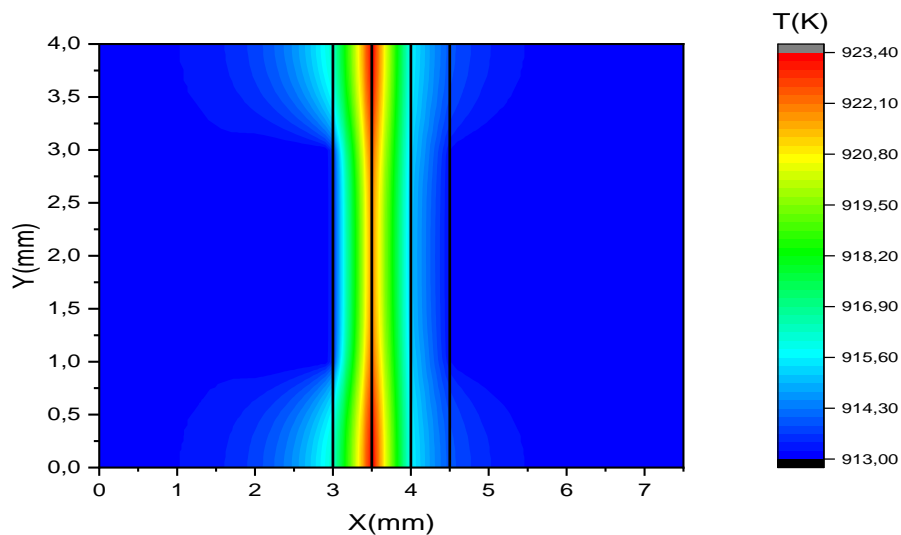
### III.1. Influence de la densité de courant sur la distribution de température

Pour montrer l'influence de la densité de courant sur la distribution de température, nous avons choisi une cellule dont les composants (électrodes et électrolyte) ont la même épaisseur :

composant	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
Epaisseur (mm)	3	0.5	0.5	0.5

**Tableau III.2** : épaisseur des composants d'une cellule à même épaisseur



**Figure III.1** :distribution de température dans une cellule SOFC à  $i = 20000\text{A/m}^2$ **Figure III.2** :distribution de température dans une cellule SOFC à  $i = 12000\text{A/m}^2$ **Figure III.3** :distribution de température dans une cellule SOFC à  $i = 8000\text{A/m}^2$ 

Les trois figures III.1, III.2 et III.3 représentent la distribution de température dans l'épaisseur d'une cellule de pile à combustible de type SOFC, pour trois différentes densités de courant. La température des gaz d'alimentation  $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 913\text{ K}$ .

On remarque sur les trois figures que la température maximale est localisée à l'interface anode-électrolyte et plus précisément aux extrémités de cette interface. Cette dernière est le site de la réaction électrochimique, qui est la responsable du dégagement de chaleur le plus important par rapport aux autres sources de chaleur. On remarque aussi que

l'interface interconnecteur-anode est plus chaude par rapport à l'interface cathode-interconnecteur.

Il faut noter que l'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation de l'écart de la température dans la cellule :

- ✓ Lorsque  $i = 8000 \text{ A/m}^2$  :  $T = 10.4 \text{ K}$
- ✓ Lorsque  $i = 12000 \text{ A/m}^2$  :  $T = 15.9 \text{ K}$
- ✓ Lorsque  $i = 20000 \text{ A/m}^2$  :  $T = 27.3 \text{ K}$

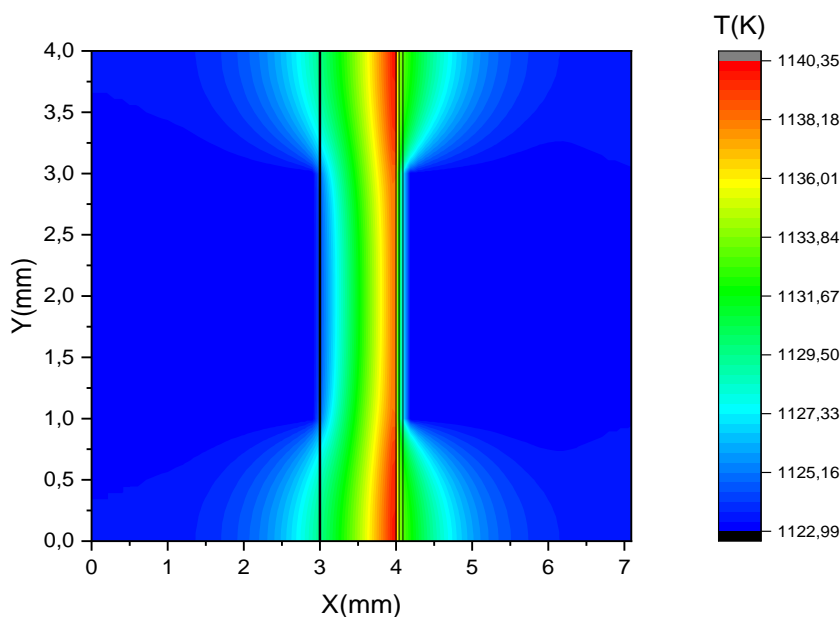
**III.2. Distribution de température dans une cellule à anode supporté**

Pour améliorer la tenue mécanique, un des composants du cœur de la pile peut être un support structural (la couche la plus épaisse de la cellule). Dans ce qui suit, nous allons étudier la distribution de température ainsi que l'élévation de cette dernière dans des cellules à différentes épaisseurs des composants.

Le tableau III.3 montre l'épaisseur de chaque composant qu'on a choisie d'une cellule à anode supporté, la densité de courant est prise égale à  $20000 \text{ A/m}^2$ .

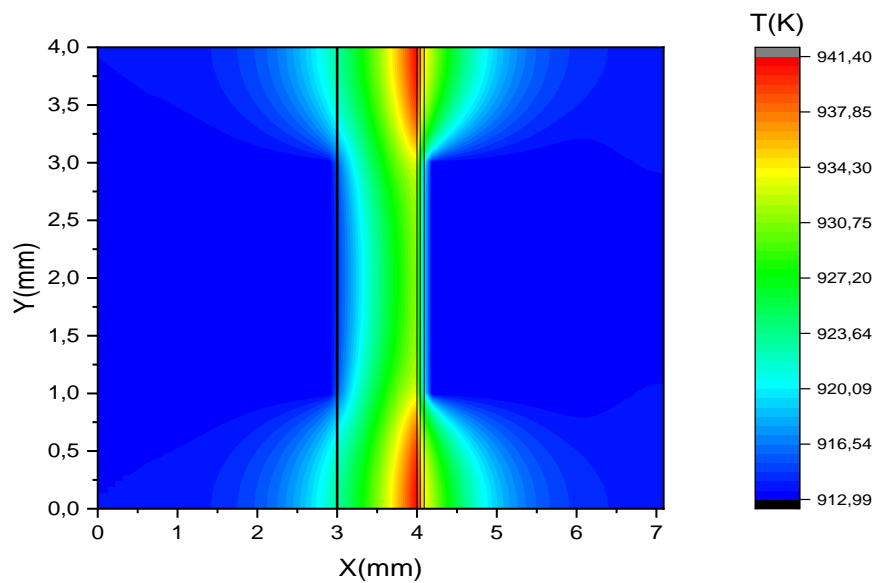
composant	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
Épaisseur (mm)	3	1	0.04	0.05

**Tableau III.3** : épaisseur des composants d'une cellule à anode supporte



**Figure III.4** :distribution de température dans une cellule à anode supporté

$$T_{H_2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$$



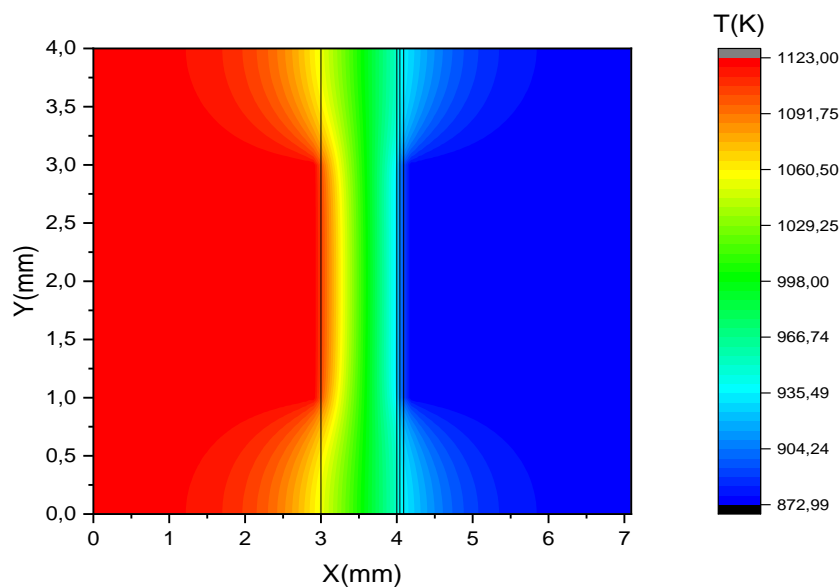
**Figure III.5** :distribution de température dans une cellule à anode supporté

$$T_{H_2} = T_{air} = 913 \text{ K}$$

Lorsque la cellule est à anode supporté, cas des figures III.4 et III.5, l'interface cathode-interconnecteur devient plus chaude que l'interface anode-interconnecteur. La température maximale est toujours localisée aux extrémités de l'interface anode-électrolyte.

De ces deux figures, on remarque que l'élévation de la température dans la cellule dépend aussi de la température des gaz d'alimentation :

- ✓ Si  $T_{H_2} = T_{air} = 913 \text{ K}$  :  $T = 28.4 \text{ K}$
- ✓ Si  $T_{H_2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$  :  $T = 17.35 \text{ K}$



**Figure III.6** :distribution de température dans une cellule à anode supporté

$$T_{H_2} = 1123 \text{ K}, T_{air} = 873 \text{ K}$$

Sur la figure III.6, la température de gaz cette fois est différente ( $T_{H_2} > T_{air}$ ), la densité de courant  $i = 20000 \text{ A/m}^2$  la cellule est à anode supporté.

On remarque que la température dans l'interconnecteur anodique est supérieure à celle de l'interconnecteur cathodique, il y a une diffusion de chaleur du canal de distribution de  $H_2$ , qui peut être considéré comme source chaude, vers toute l'épaisseur de la cellule. La température minimale est située dans canal de distribution de l'air, ce canal est considéré comme source froide de la cellule. Les pertes de tension dans ce cas n'ont aucune influence sur la distribution de température.

### III.3. Distribution de température dans une cellule à cathode supporté

La dimension des composants de la cellule à cathode supporté est donnée par le tableau suivant :

composant	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
Epaisseur (mm)	3	1	0.04	0.05

Tableau III.4 : épaisseur des composants d'une cellule à cathode supporte

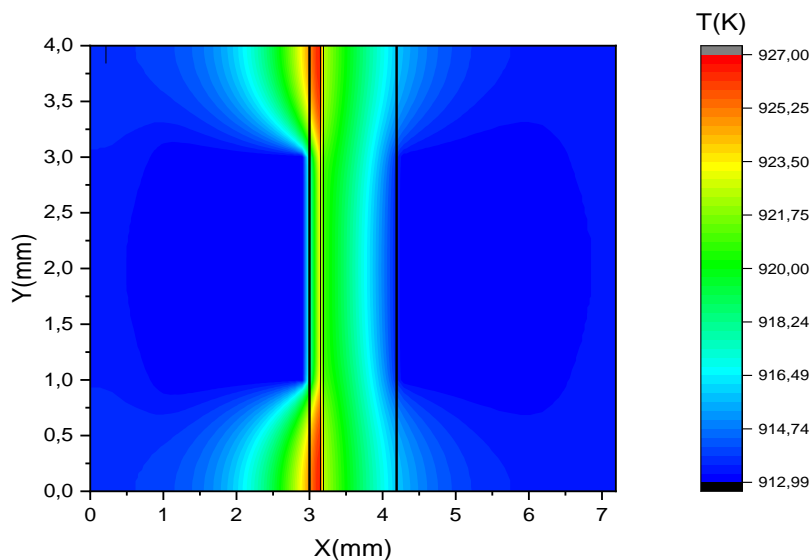
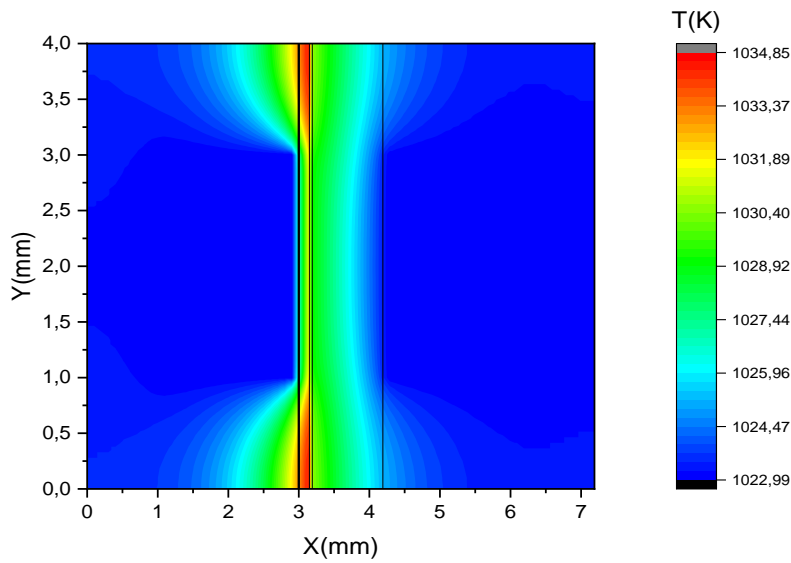
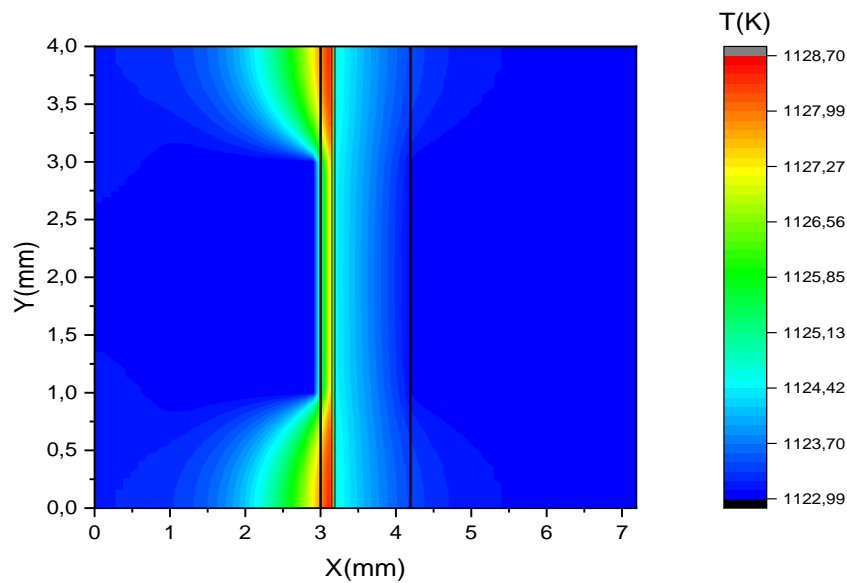


Figure III.7 : distribution de température dans une cellule à cathode supporté

$$T_{H_2} = T_{air} = 913 \text{ K}$$



**Figure III.8 :** distribution de température dans une cellule à cathode supporté  
 $T_{H_2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$



**Figure III.9 :** distribution de température dans une cellule à cathode supporté  
 $T_{H_2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$

Les figures III.7, III.8 et III.9 représentent la distribution de température dans une cellule à cathode supporté, la densité de courant  $i = 20000 \text{ A/m}^2$  à différentes températures des gaz d'alimentation.

Sur les trois figures, on observe une localisation de la température maximale aux extrémités haute et basse de l’anode, l’interconnecteur anodique et plus chaud que l’interconnecteur cathodique.

En comparant les trois figures, on observe que lorsque la température des gaz est suffisamment grande, il n’y a pas une élévation importante de la température.

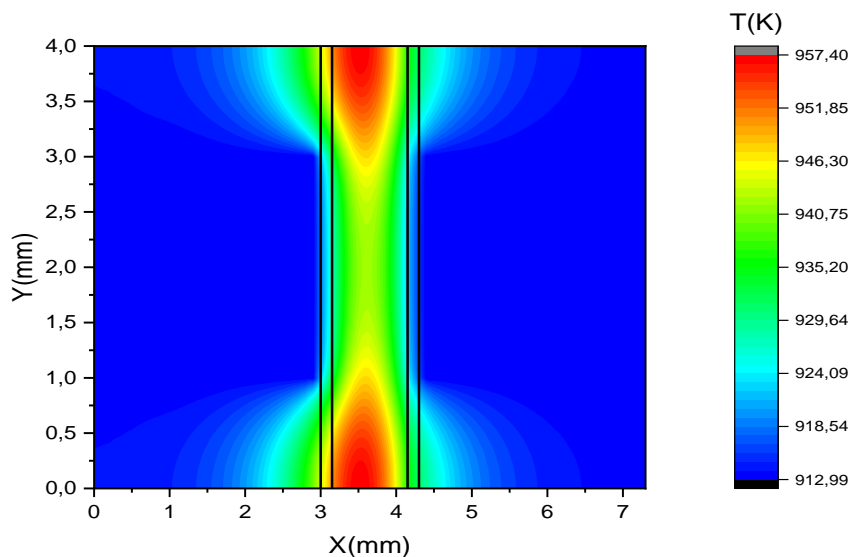
- ✓ Si  $T_{H2} = T_{air} = 913 \text{ K}$  :  $T = 14 \text{ K}$
- ✓ Si  $T_{H2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$  :  $T = 11 \text{ K}$
- ✓ Si  $T_{H2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$  :  $T = 5.7 \text{ K}$

**III.4. Distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté**

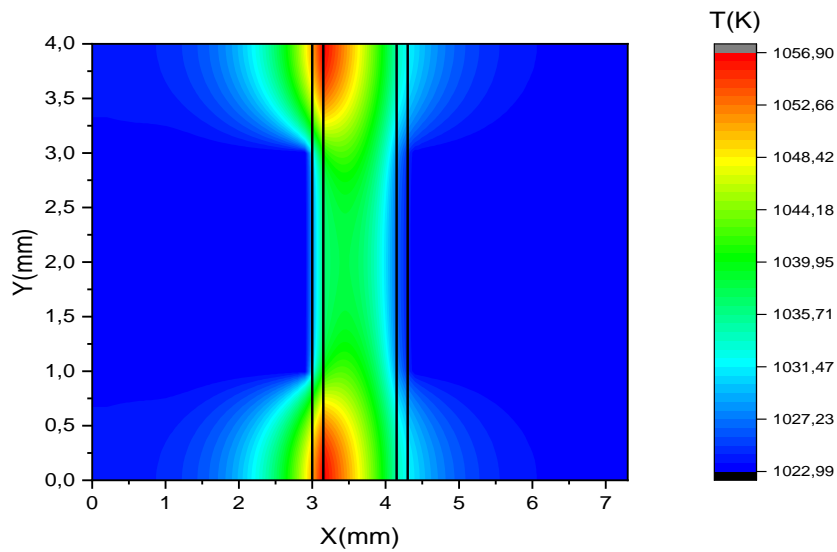
Les épaisseurs des composants d’une cellule à électrolyte supporté sont présentées dans le tableau suivant :

Composant	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
Epaisseur (mm)	3	0.05	1	0.05

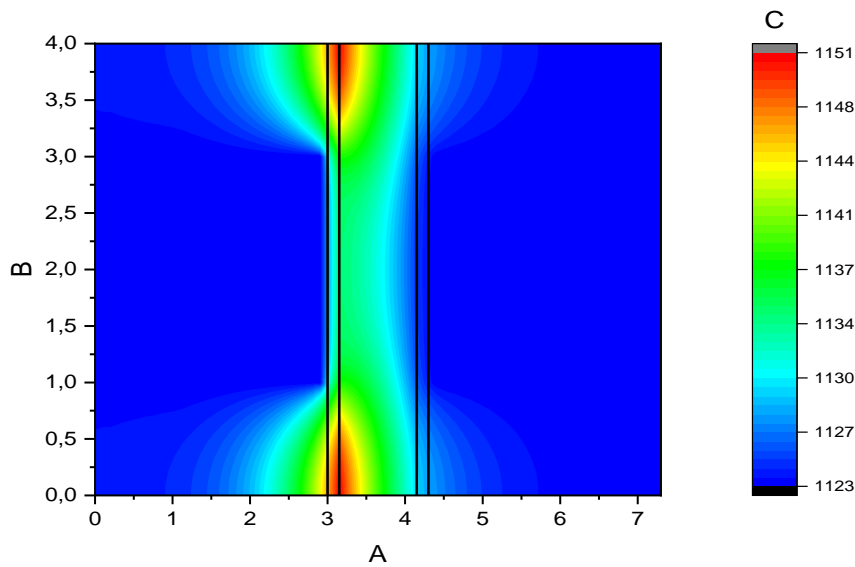
**Tableau III.5 :** épaisseur des composants d’une cellule à électrolyte supporte



**Figure III.10 :** distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté  
 $T_{H2} = T_{air} = 913 \text{ K}$



**Figure III.11** :distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté  
 $T_{H_2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$



**Figure III.12** :distribution de température dans une cellule à électrolyte supporté  
 $T_{H_2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$

En observant la figure III.10, qui représente la distribution de température dans la cellule pour des températures des gaz de 913 K, on remarque que l'électrolyte est la zone la plus chaude de toute la cellule car les pertes de tension ohmiques sont plus importantes dans l'épaisseur de l'électrolyte en plus de la réaction chimique qui a lieu à l'interface anode-électrolyte.

Les figures III.11 et III.12 ont les mêmes allures sauf que l'augmentation de température est plus importante lorsque la température des gaz est plus faible :

- ✓ Si  $T_{H_2} = T_{air} = 913 \text{ K}$  :  $T = 44.4 \text{ K}$
- ✓ Si  $T_{H_2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$  :  $T = 33.9 \text{ K}$
- ✓ Si  $T_{H_2} = T_{air} = 1123 \text{ K}$  :  $T = 28 \text{ K}$

La comparaison de l'élévation de température  $T$  de la cellule, dans les quatre cas (cellule à anode supporté, à cathode supporté, à électrolyte supporté et cellule avec composants à égale épaisseur), pour la même densité de courant  $i = 20000 \text{ A/m}^2$  et pour la même température des gaz  $T_{H_2} = T_{air} = 913 \text{ K}$  est présentée dans le tableau suivant :

Type de cellule	Anode supporté	Cathode supporté	Electrolyte supporté	Egale épaisseur
T (K)	28.4	14	44	27.3

**Tableau III.6** : comparaison de  $T$  pour les types de cellule à  $i = 20000 \text{ A/m}^2$

On remarque que l'élévation de température est importante dans une cellule à électrolyte supporté, tandis qu'elle est relativement faible pour une cellule à cathode supporté.

---

**CONCLUSION  
GÉNÉRALE**

---

### Conclusion générale

Pour bien comprendre le comportement thermique d'une cellule d'une pile à combustible de type SOFC, nous avons fait une étude bidimensionnelle du transfert thermique dans l'épaisseur de cette cellule.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La température maximale est toujours localisée dans l'interface anode-électrolyte ;
- Lorsque la température des gaz d'alimentation augmente, l'élévation de température  $T$  dans la cellule diminue ;
- L'écart de température  $T$  est important dans une cellule à électrolyte supporté, et faible dans une cellule à cathode supporté ;
- La densité de courant a une importante influence sur l'augmentation de température dans la cellule.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] PREUX, N.A *la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC Weberite et Cobaltite*. LILLE .FRANCE, 2010.
- [2] Rotureau, D. *Développement de piles à combustible de type SOFC*,. Saint-Etienne.FRANCE, 2005.
- [3] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, **Solid State Ionics**, 129, pp. 63-94, 2000.
- [4] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara, Conduction in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based oxide conductor under low pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity, **J. Appl. Electrochem.** 7, pp. 303, 1977.
- [5] M. Cassir, E. Gourba, Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells. Potential use in transport applications, **Ann. Chim. Sci. Mat.** 26 [4], pp. 49-58, 2001.
- [6] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Effects of rare-earth cations doped for La site on the oxide-conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite-type oxide, **Solid State Ionics**, 79, pp 147-151, 1995.
- [7] PREUX, N. *A la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC Weberite et Cobaltite*. LILLE .FRANCE, 2010.
- [8] G. Kostoglou, G. Tsiniarakis, C. Ftikos, Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilised zirconia, **Solid State Ionics**, 135, pp. 529-535, 2000.
- [9] B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkin, N. Kiratzis, M. Christie, Properties and applications of Ce(Gd)<sub>2-x</sub>O<sub>2-x</sub> electrolytes in the temperature range 500-700°C, **Proceedings of the fourth international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-095-5, pp. 1028-1038, 1995.
- [10] B. Fu, W. Huebner, M.F. Trubelja, V.S. Stubican, (Y<sub>1-x</sub>Cax)FeO<sub>3</sub> : a potential cathode material for solid oxide fuel cell, **Proceedings of the third international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-073-4, pp. 276-287, 1993.
- [11] PREUX, N.A *la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC Weberite et Cobaltite*. LILLE .FRANCE, 2010
- [12] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells, **J. Electrochem. Soc.** 139, pp. 2875-2880, 1992.
- [13] Fuel Cell Handbook EG&G Technical Services, Inc., 6ème édition, novembre 2002.
- [14] Doss, N. *Plaques bipolaires dans une pile à combustible à*. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 2008.
- [15] Hani, D. O., *Commande Floue de la Pile à Combustible*. M'SILA. ALGERIE, 2009
- [16]

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[17] S.CHUPIN, Collipoltement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lon -aines, 2009.

[18] J.RAMOUSSE, J .DESEURE, O .LOT TIN, S. DIDIER, JEAN D.MAILLET, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single celli Journal of power Sources vol . 145, pp 416 -427, 2005.