



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE
KHENCHELA FACULTÉ DES SCIENCES
ET DE TECHNOLOGIE



Département de Génie Mécanique

Mémoire de fin d'études

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

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Construction Mécanique

Influence des différentes sources de chaleur sur la distribution de température dans une pile à combustible à oxyde solide

Réalisé par : - AZZEDDINE AYMEN

-GHOUL SALAH EDDINE

Membres de jury :

- Président : Berkia Abdelhak MAA

- Examineur : Messaoudi Aissam MAA

- Encadreur : Zaamouche Radia MCB

ANNEE UNIVERSITAIRE

2021/2022

Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions Allah, Tout-Puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Il nous est agréable d'adresser nos vifs remerciements à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à élaborer cet ouvrage.

Nous remercions en particulier notre encadreur Madame. Zaamouche Radia, pour sa disponibilité et la confiance qu'il nous accordée. Ainsi que nous professeurs qui nous ont enseigné durant nos études à la faculté de la séances et technique.

A la fin nous tenons à remercier tous nos collègues, particulièrement les gens qui nous donnent le vrais sens de compagnon et d'amitié.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :
A la lumière de mes jours, la source de mes
efforts, la flemme de mon cœur ma vie et
mon bonheur*

<<Ma très chère maman >>

*À L'homme de ma vie, mon exemple éternel
mon soutien moral ,celui qui s'est toujours
sacrifié pour mon voir réussir*

<<mon père >>

*À la fleur de mon cœur et source :
mon frère azzeddine abdenmour*

*À mes amies :messai nadjib ,alla kheddouma
ghafour mebarki*

À toute famille azzeddine , ghoul

AZZEDDINE AYMEN

DÉDICACE

*Je voudrais remercier dieu pour toute
l'énergie qu'il m'a donné durant ces cinq ans.*

*Je voudrais dédier mon travail à toutes
les personnes qui m'ont aidé durant
mon cursus universitaire.*

*Je voudrais principalement remercier mes chers
parents, mes chers frères, mes chères sœurs et,
ma grand-mère et mon grand-père ainsi que
toute ma famille sans qui je n'aurais jamais pu
faire ce travail et dédicace à vers monseigneur
alla kheddouma*

GHOUL SALAH EDDINE

RESUME

Ce travail présente une modélisation bidimensionnelle du transfert de chaleur au sein d'une pile à combustible de type SOFC. L'équation de la chaleur a été discrétisée par la méthode des différences finies, afin d'estimer la distribution de température dans l'épaisseur de cellule.

L'effet des différentes polarisations sur la distribution de température, pour différentes conditions opératoires, a été étudié. Nous avons constaté que l'interface anode-électrolyte est la zone la plus chaude de la cellule, et que la source de chaleur due à la réaction chimique ainsi que la source de chaleur due aux pertes ohmiques ont une importante influence sur l'élévation de température, cependant la source de chaleur due aux pertes de concentration et d'activation ont une faible influence sur l'augmentation de température.

SUMMARY

This work presents a two-dimensional modeling of the heat transfer within a SOFC type fuel cell. The heat equation was discretized by the finite difference method, in order to estimate the temperature distribution in the cell thickness.

The effect of different polarizations on the temperature distribution, for different operating conditions, has been studied. We found that the anode-electrolyte interface is the hottest area of the cell, and that the heat source due to the chemical reaction as well as the heat source due to ohmic losses have an important influence on the temperature rise. , however the heat source due to concentration and activation losses have little influence on the temperature rise.

ملخص

يقدم هذا العمل نمذجة ثنائية الأبعاد لانتقال الحرارة داخل خلية وقود من نوع SOFC تم تقدير معادلة الحرارة بطريقة الفروق المحدودة لتقدير توزيع درجة الحرارة في سمك الخلية. تمت دراسة تأثير الاستقطابات المختلفة على توزيع درجة الحرارة لظروف التشغيل المختلفة. وجدنا أن واجهة الأنود والإلكتروليت هي المنطقة الأكثر سخونة في الخلية ، وأن مصدر الحرارة بسبب التفاعل الكيميائي وكذلك مصدر الحرارة بسبب الخسائر الأومية لهما تأثير مهم على ارتفاع درجة الحرارة. مصدر الحرارة بسبب التركيز وفقدان التنشيط له تأثير الحرارة ضئيل على ارتفاع درجة الحرارة.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
OBJECTIF DU MEMOIRE	1
STRUCTURE DU MEMOIRE	1
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES PILES A COMBUSTIBLE.....	3
I .1. INTRODUCTION	3
I .2. PRINCIPAUX TYPES DES PILES A COMBUSTIBLE	3
I.2.1. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)	4
I .2.2. Pile à méthanol direct (DMFC).....	5
I.2.3. Pile à acide phosphorique (PAFC).....	6
I .2.4. Pile alcaline (AFC)	7
I .2.5. Pile à oxyde solide (SOFC).....	7
I.2.6. Pile à carbonate fondu (MCFC)	9
I.3.PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTION.....	10
I .4. LES COMPOSANTS D'UNE SOFC	11
I.4.1. L'anode.....	11
I.4.2. Cathode	11
I.4.3. L'électrolyte.....	13
I.5. TECHNOLOGIES DES PILES SOFC	14
I.5.1.Technologie tubulaire	14
I.5.2.Technologie plane classique	15
I.5.3.Technologie plane monolithique.....	15
I.5.4. Technologie Sulzer Hexis	16
I.6. PRODUCTION DE L'HYDROGENE.....	16
I.6.1. Production d'hydrogène à partir de la biomasse	16
I.6.2. Production d'hydrogène par dissociation thermochimique de la vapeur d'eau	17
I.6.3. Production d'hydrogène et nucléaire	18
I.7. CONCLUSION	18
CHAPITRE II : THERMODYNAMIQUE DE LA PILE A COMBUSTIBLE.....	19
II.1. INTRODUCTION.....	19
II.2.1. Energie totale	20
II.2.2. Energie dissipée sous forme de chaleur	21
II.2.3.Energie transformable en énergie électrique	21
II.2.4.Dépendance à la température.....	22

II.3. CARACTERISTIQUE ELECTRIQUE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE.....	23
II.3.1. La tension théorique (idéal).....	23
II.3.1.1. La tension théorique standard	24
II.3.1.2. Influence de la pression et de la température	24
II.3.2. La tension réel.....	25
II.3.3. Etude des phénomènes de surtension	25
II.3.3.1. Surtension d'activation (zone 1).....	26
II.3.3.2. Surtension ohmique (zone 2)	27
II.3.3.3. Surtensions de concentration (zone 3)	27
II.4. PRODUCTION DE CHALEUR DANS CELLULE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE.....	28
II.4.1. Localisation des sources de chaleur dans une cellule d'une pile à combustible	
Pour estimer les variations locales de température dans le cœur de pile à combustible en	
fonctionnement, il nécessaire de connaître la répartition et la quantification des sources (ou	
puits) de chaleur. La figure (II.2) permet d'illustrer la localisation des sources de chaleur	
dans l'épaisseur d'une cellule de pile à combustible.	28
II.4.2. Expression des sources de chaleur	29
II.4.2.1. Source de chaleur due à la réaction chimique	29
II.4.2.2. Sources de chaleur dues aux phénomènes de surtension	30
CHAPITRE III : MODELISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR DANS UNE CELLULE	
DE PILE A COMBUSTIBLE SOFC.....	32
III.1. INTRODUCTION	32
III.2. PRESENTATION DU PROBLEME	32
III.3. EQUATION D'ENERGIE.....	33
III.4. LES HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES	33
III.5. CONDITIONS AUX LIMITES	34
III.6. METHODE NUMERIQUE	34
III.6.1. Maillage du domaine d'étude.....	34
III.6.2. Discrétisation de l'équation d'énergie.....	34
III.6.3. Conditions aux limites.....	36
III.6.3.1 Discrétisation des conditions aux limites	36
III.6.4. Système d'équations obtenu.....	37
III-7. RESOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS.....	39
III.8. ORGANIGRAMME DE CALCUL	39
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION.....	41
CONCLUSION GENERALE	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

Liste de figure

Figure I.1 : Schéma d'une pile PEMFC	5
Figure I.2 : Schéma d'une pile au méthanol (DMFC).....	6
Figure I.3 : Schéma d'une pile à combustible à acide phosphorique.....	6
Figure I.4 : Diagramme d'une pile à combustible alcaline 1:Hydrogène 2:Flux d'électrons3:Charge 4:Oxygène 5:Cathode 6:Electrolyte 7:Anode 8:Eau9:Ions hydroxyde.....	7
Figure I.5 : Mode de fonctionnement d'une pile SOFC.....	8
Figure I.6 : Schéma d'une MCFC.....	9
Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC.....	10
Figure I.8 : Réduction de l'oxygène au point triple gaz – conducteur électronique – conducteur électronique.....	12
Figure I.9 : Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle.....	13
Figure I.10 : Technologie tubulaire.....	14
Figure I.11 : Technologie plane classique.....	15
Figure I.12 : Technologie plane monolithique.....	16
Figure I.13 Technologie Sulzer	16
Figure II.1 . Allure schématique d'une courbe de polarisation	26
Figure II.2 . Distribution des sources des chaleurs dans une cellule de SOFC.....	29
Figure III.1 : Présentation du domaine d'étude.....	32
Figure III.2 : Présentation du maillage du domaine d'étude.....	34
Figure III.3 : Représentation du volume de contrôle à une interface entre deux milieux.....	35
Figure IV.1 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC, $T_{H_2} = T_{air} = 873\text{ K}$; (a) sans source de chaleur, (b) en présence de source de chaleur.....	42
Figure IV.2 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC, $T_{H_2} = T_{air} = 1073\text{ K}$; (a) sans source de chaleur, (b) en présence de source de chaleur.....	43
Figure IV.3 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC, $T_{H_2} = 1023\text{ K}$, $T_{air} = 873\text{ K}$; (a) sans source de chaleur, (b) en présence de source totale de chaleur.....	44

Figure IV.4 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC à $i = 18000 \text{ A/m}^2$	
(a) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$, (b) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1023 \text{ K}$	45
Figure IV.5 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC sous l'effet de la source de chaleur due aux surtensions ohmiques	
(a) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$, (b) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$, (c) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$	46
Figure IV.6 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC sous l'effet de la source de chaleur due à la réaction chimique	
(a) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1023 \text{ K}$, (b) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$	47
Figure IV.7: distribution de température dans la cellule d'une SOFC sous l'effet de la source de chaleur due aux surtensions d'activation.....	48
Figure IV.8: distribution de température dans la cellule d'une SOFC sous l'effet de la source de chaleur due aux surtensions de concentration.....	49

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Description des six grandes catégories des piles à combustible.....	4
Tableau II.1 : Données thermodynamiques des composants de la réaction de combustion de l'hydrogène dans les conditions standard.....	20
Tableau II.2 : Coefficients des chaleurs spécifiques des gaz.....	23
Tableau IV.1 : propriétés des composants de la cellule	41
Tableau IV.2 : propriétés des composants de la cellule	41

Nomenclature

SYMBOLE	Description	Unité
a	Activité	-
Cp	Capacité calorifique	J/mol .k
E	Tension réelle de la pile	V
E_{th}	Tension théorique standard	V
e_c	Largeur du canal	μm
e_d	Epaisseur de la couche de diffusion	μm
e_m	Epaisseur de l'électrolyte	μm
F	Constante de Faraday ($F = 96485\text{c}$)	C
G	enthalpie libre de gibbs	(j/mol)
G_f	enthalpie libre de gibbs standard	(j/mol)
H	enthalpie	(j/mol)
h_f°	enthalpie de formation à l'état standard	(j/mol)
Δh	variation d'enthalpie	(j/mol)
Δh°	variation d'enthalpie standard	(j/mol)
I	courant traversant la pile à combustible	(A)
I	densité de courant de pile à combustible	(A/m ²)
i_l	densité de courant limite	(A/m ²)
i_0	densité de courant d'échange de la pile à combustible	(A/m ²)
$i_{0,a}$	densité de courant d'échange de l'anode	(A/ m ²)
$i_{0,c}$	densité de courant d'échange de la cathode	(A/ m ²)
K	conductivité thermique	(w/m.K)
L	hauteur de la tranche modélisé	(μm)
L_c	hauteur de canal	(μm)
L_d	hauteur de demi-dent	(μm)
N	nombre d'Avogadro	-
N	nombre d'électrons échangés	-
P	pression	(bar)
p°	pression standard	(bar)
P_{H_2}	pression partielle de l'hydrogène	(bar)
P_{O_2}	pression partielle de l'oxygène	(bar)
P_{H_2O}	pression partielle de la vapeur d'eau	(bar)
Q_v	Source de chaleur volumique	(w/ m ³)

Q_s	Source de chaleur surfacique	(w/ m ²)
Q_{react}	Source de chaleur due à la réaction chimique	(w/ m ²)
Q_{act}	Sources de chaleur due aux surtensions d`activation	(w/ m ²)
Q_{ohm}	Sources de chaleur due aux surtensions ohmiques	(w/ m ²)
Q_{conc}	Sources de chaleur due aux surtensions de concentration	(w/ m ²)
Q	Chaleur dégagée lors de la réaction chimique	(j/mol)
R	Constante des gas parfait (R=8.314 J/ mol.k)	(j/mol.k)
R _{el}	Résistance équivalente de électrolyte à la conduction des portons	(Ω)
S	Entropie	(j/mol.k)
S°	Entropie à l`état standard	(j/mol.k)
Δs	Variation d`entropie	(j/mol.k)
Δs°	Variation d`entropie standard	(j/mol.k)
T	Température	(K)

Lettres grecque

Symbole	Description	Unité
η_{act}	Surtension d`activation	(v)
η_{act}^a	Surtension d`activation à l`anode	(v)
η_{act}^c	Surtension d`activation à la cathode	(v)
η_{conc}	Surtension de concentration	(v)
η_{conc}^a	Surtension de concentration à l`anode	(v)
η_{conc}^c	Surtension de concentration à La cathode	(v)
η_{ohm}	Surtension ohmique	(v)
A	Coefficient de transfert de charge	(-)
α_a	Coefficient de transfert électronique de	(-)

	l'anode	
α_c	Coefficient de transfert électronique de cathode	(-)

Indices et exposants

a	anode
act	activation
c, cat	Cathode
conc	concentration
él	électrolyte
ohm	ohmique
reac	réaction
tot	total
th	théorique
v	vapeur
°	Etat standard

Abréviations

AFC	Alkaline Fuel cell
DMFC	direct méthanol Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membranes Fuel Cell

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La pile à combustible, est un convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Elle peut être considérée comme un des éléments de diversification des ressources énergétiques. Elle assure la conversion de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique. L'hydrogène, principal combustible de cette technologie, n'existe pas sous forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de diverses sources énergétiques.

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible (PAC) a été mis en évidence en 1839 par Sir William Grove, avocat, philosophe et chimiste anglais. Depuis cette date le développement de la PAC n'a cessé de croître. L'une des innovations importantes apportées aux piles à combustible à électrolyte solide SOFC est l'introduction de la technologie modulaire par la société Rolls-Royce qui a permis la création d'une nouvelle pile appelée IP-SOFC (Integrated-Planar Solid Oxide Fuel Cell).

Pour étudier les piles à combustible, l'utilisation de la modélisation et la simulation numérique est d'une importance fondamentale vu le coût très élevé des expériences dans ce domaine, ce qui permet la compréhension des phénomènes physiques, chimiques et électrochimiques qui se produisent au cœur de la pile, ce qui permet de déterminer les différentes propriétés et caractéristiques et leurs évolutions.

Objectif du mémoire

Ce travail est une modélisation bidimensionnelle des transferts thermiques dans une cellule d'une pile à combustible à oxyde solide afin de présenter la distribution de températures et d'estimer les zones chaudes dans l'épaisseur du cœur de la pile par la suite, on va étudier l'influence des différentes sources de chaleur sur l'élévation de la température dans le cœur de la pile.

Structure du mémoire

Nous avons organisé notre mémoire en quatre chapitres :

Après une introduction générale, le premier chapitre commence par une présentation historique de la pile à combustible, le fonctionnement général des piles à combustible et les différentes technologies existantes. On s'intéresse tout particulièrement à la filière des piles à combustible à oxyde solide qui est l'objet de cette étude. On présente alors le principe de

.....**Introduction générale**

fonctionnement une description détaillée de chaque élément constituant une cellule ainsi que le générateur pile à combustible.

Dans le deuxième chapitre, on présente une étude thermodynamique et électrochimique de la pile à combustible. Cette étude est nécessaire pour présenter par la suite les différentes sources de chaleur qui peuvent existées dans une cellule d'une pile SOFC.

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

Dans le quatrième chapitre, nous exposons les résultats de la simulation dans le but d'illustrer l'influence des différentes sources de chaleur sur la distribution de température dans le cœur de la pile.

Le mémoire se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

Chapitre I :..... Généralité Sur Les Piles A Combustible

I.1. Introduction

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement l'énergie interne d'un combustible en énergie électrique, en utilisant un procédé électrochimique contrôlé (au lieu d'une réaction thermique de combustion, dont le travail mécanique engendré est ensuite converti en électricité). Les rendements théoriques attendus sont très élevés, et les sous-produits très peu polluants. Ces arguments, généralement admis par l'ensemble de la communauté scientifique, en font une alternative très probable au moteur thermique (essence, diesel), pour la plupart de ses applications. Elle met en jeu, sans les mélanger un combustible (hydrogène, méthanol, monoxyde de carbone ...) et un comburant (généralement de l'oxygène pris dans l'air).

I.2. Principaux types des piles à combustible

Différentes familles de piles à combustible ont été développées. Les piles sont classées selon la nature de leur électrolyte (Solide, Liquide) et leur température de fonctionnement (basses températures, hautes températures), Nous pouvons distinguer six types de pile soit :

- Les piles à membranes polymère échangeuse de protons (PEMFC Proton Exchange Membranes Fuel Cell)
- Les piles au méthanol direct (DMFC Direct Methanol Fuel Cell)
- Les piles à acide phosphorique (PAFCP hosphoric Acid Fuel Cell)
- Les piles alcalines (AFC Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à oxydes solides (SOFC Solid Oxide Fuel Cell)
- Les piles à carbonates fondus (MCFC Molten Carbonate Fuel Cell)

Le tableau I.1 récapitule et compare les différents types de piles à combustibles.

D'après ce tableau :

- Les piles à basse Température : On distingue quatre types qui sont : PEMFC, DMFC, PAFC et AFC.
- Les Piles à haute température : On distingue deux types qui sont : MCFC et SOFC

Chapitre I :..... Généralité Sur Les Piles A Combustible

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline fuel cell	Polymer Exchange Membran Fuel Cell	Direct Méthanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxyd Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère Conductrice de protons	Membrane polymère Conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans matrice $LiAlO_2$	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou Reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	spatial	Automobile, Portable, Cogénération, maritime	Portable	Cogénération	Cogénération production centralisée d'électricité, maritime	Cogénération production centralisée d'électricité, automobile (APU), maritime
Niveau de développement	utilisée	utilisée	Prototypes	Technologie mûre	prototypes	Prototypes

Tableau I.1: Description des six grandes catégories des piles à combustible [1].

I.2.1. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)

C'est la technologie la plus prisée surtout après l'avènement des membranes Nafion au début des années 80. Elle fonctionne à des températures basses (80°C) de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane.

Cette dernière permet le passage des protons H^+ , un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes, cependant, le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur. Quant aux plaques bipolaires, elles peuvent être conçues.

De trois manières différentes à savoir en composite, en métal ou en graphite. La PEMFC

Chapitre I :..... Généralité Sur Les Piles A Combustible

présente une densité de puissance élevée, un poids léger et un volume faible. Pour Fonctionner, cette technologie nécessite seulement de l'hydrogène et de l'oxygène provenant de l'air. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

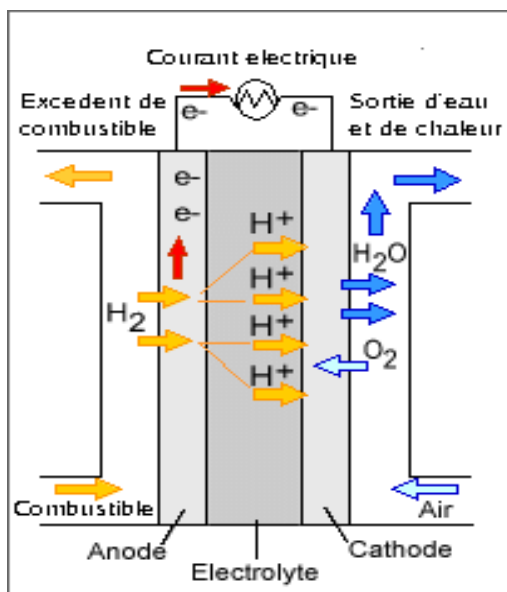
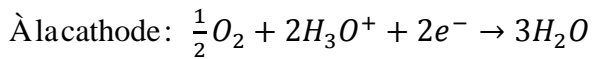
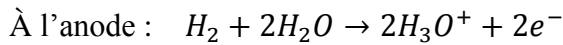
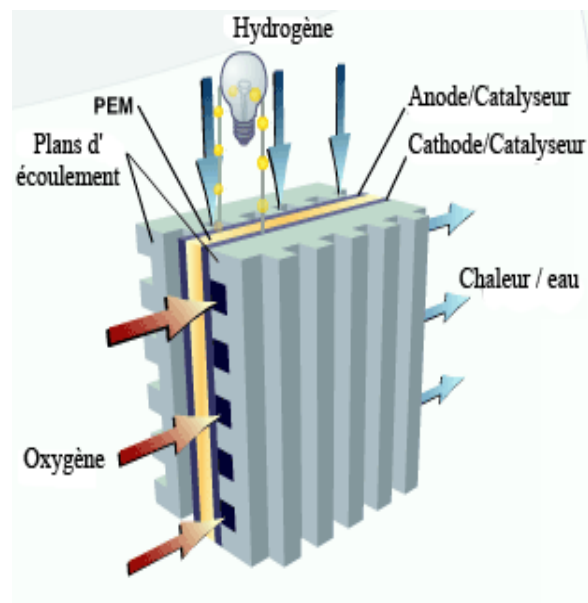


Diagramme d'une PEMFC

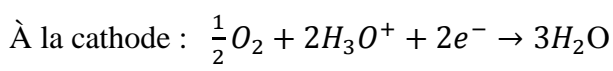
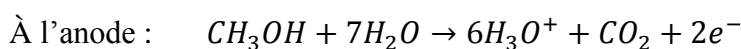


PEMFC : schéma d'application

Figure I.1 : Schéma d'une pile PEMFC

I.2.2. Pile à méthanol direct (DMFC)

Une pile qui utilise du méthanol et l'eau comme combustible directement sur l'anode. Elle utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions qui se présente sous forme de membrane. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les plaques bipolaires sont, quant à elles, faites de graphite, de métal ou de composite [2,3]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :



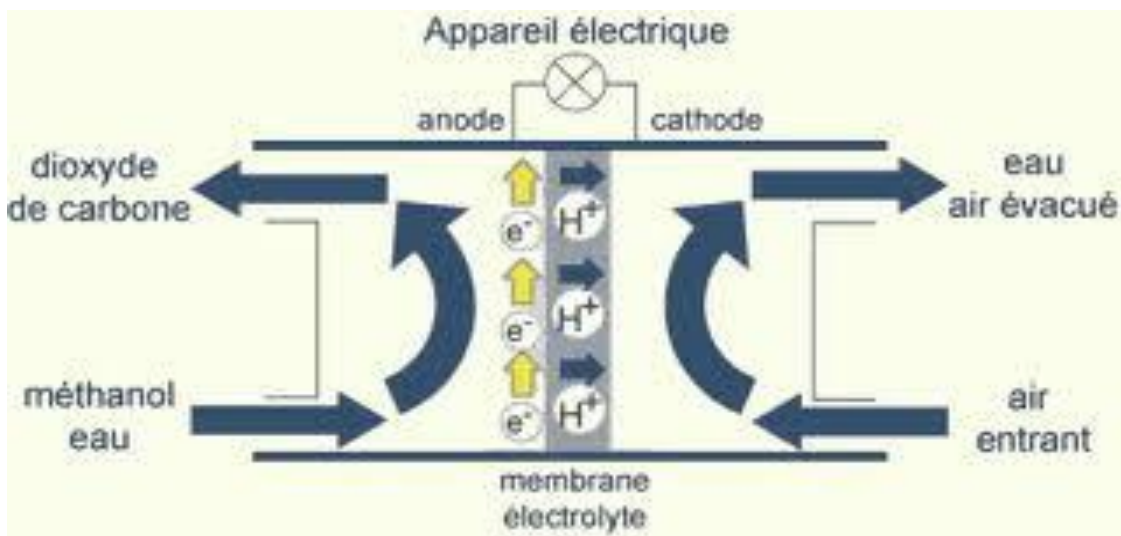
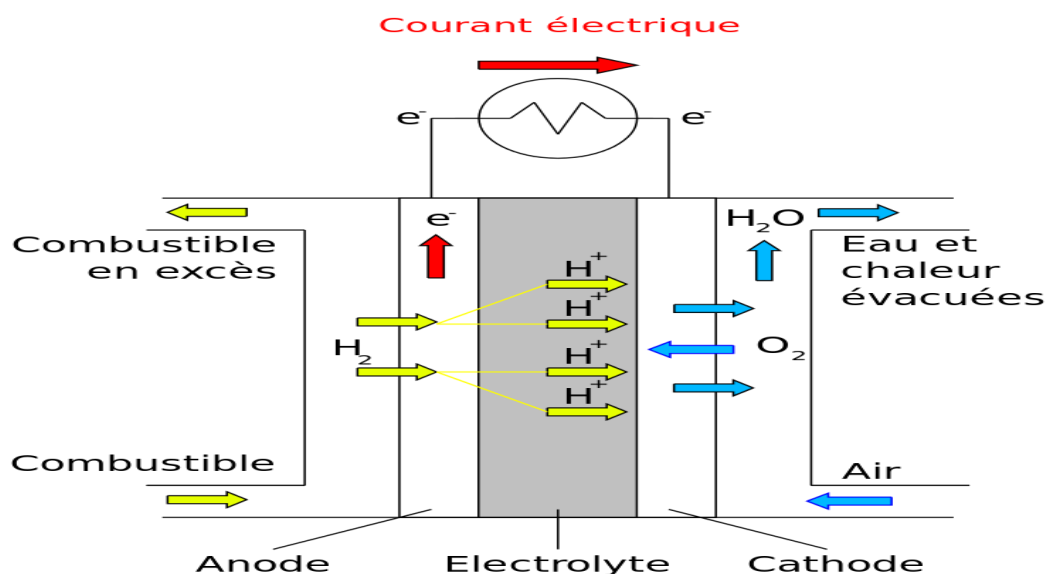


Figure I.2 : Schéma d'une pile au méthanol (DMFC)

I.2.3. Pile à acide phosphorique (PAFC)

C'est une pile généralement réservée aux applications stationnaires, d'où un développement et une commercialisation plus importants comparés aux autres technologies de piles. Il existe déjà des centrales électriques installées dans le monde et qui fournissent des puissances entre 5 et 20 MW [4]. L'électrolyte est de l'acide phosphorique sous forme liquide. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone. Le catalyseur est à base de platine. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat dans lequel l'électrolyte est stocké.



Chapitre I :..... Généralité Sur Les Piles A Combustible

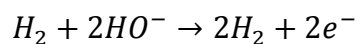
Figure I.3 : Schéma d'une pile à combustible à acide phosphorique

I.2.4. Pile alcaline (AFC)

Les piles alcalines sont les piles à combustible développées au début des années 60 pour alimenter la navette spatiale Apollo. Elle utilise un électrolyte liquide, en général de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui a l'avantage d'accélérer la réduction de l'oxygène. Cependant, elle ne travaille correctement que lorsqu'elle utilise de l'hydrogène et de l'oxygène pur. En effet, lors de l'utilisation d'air ou d'hydrogène réformé, le dioxyde de carbone contenu dans ces derniers réagit avec l'électrolyte KOH et forme du carbonate de potassium, ce qui réduit la mobilité des ions. Cette pile a l'avantage d'utiliser une grande variété de catalyseurs et présente le meilleur rendement de toutes les piles à combustible.

Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

À l'anode, avec un catalyseur au nickel, ou au platine-palladium, on a :



À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a

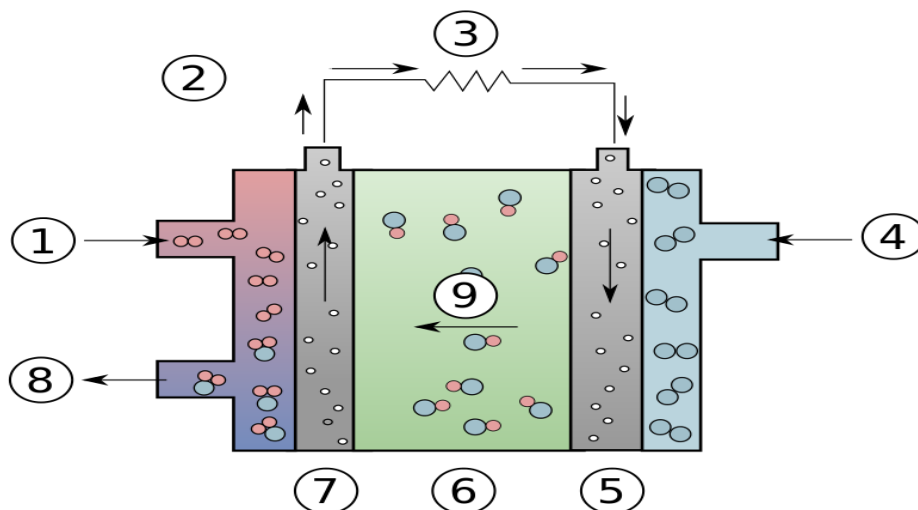
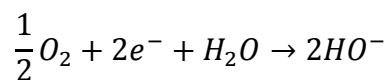


Figure I.4 : Diagramme d'une pile à combustible alcaline 1:Hydrogène 2:Flux d'électrons 3:Charge 4:Oxygène 5:Cathode 6:Electrolyte 7:Anode 8:Eau 9:Ions hydroxyde

I.2.5. Pile à oxyde solide (SOFC)

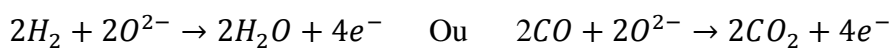
Chapitre I :..... Généralité Sur Les Piles A Combustible

La caractéristique principale de cette pile est qu'elle fonctionne à haute température qui est de l'ordre de 650°C à 1000°C. Pour cela, c'est une pile généralement exploitée en cogénération et destinée à la production d'électricité décentralisée pour des gammes de puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW. L'utilisation directe d'hydrocarbures facilement reformés, en se passant de catalyseur à base de métaux nobles, est la conséquence du fonctionnement à hautes températures.

L'électrolyte est solide, habituellement du Zircon (Zr₂) dopé avec de l'ytterbium (Y³⁺), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O²⁻). Contrairement aux autres technologies, la pile à oxyde solide peut être de forme tubulaires ou planaires [5] [6].

Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction :



Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

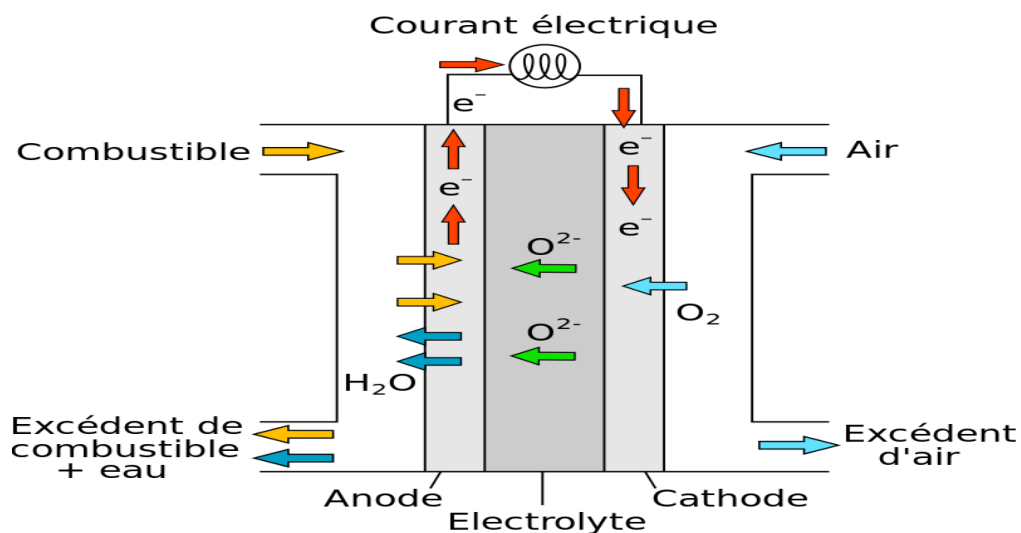


Figure I.5 : Mode de fonctionnement d'une pile SOFC

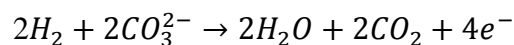
I.2.6. Pile à carbonate fondu (MCFC)

Elles sont des piles de seconde génération, car sont apparues bien après les piles fonctionnant à basses températures. Ces piles fonctionnent à des températures élevées (600°C à 700°C) ce qui améliore la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements électriques supérieurs à 50%. De plus, elles peuvent utiliser une large gamme de carburant, grâce au reformage interne et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

L'électrolyte est constitué d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenu par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO₂). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel. Le choix des matériaux est important, en raison de la température de fonctionnement élevée et de la nature hautement corrosive de l'électrolyte [7].

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium, on a la réaction :



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:

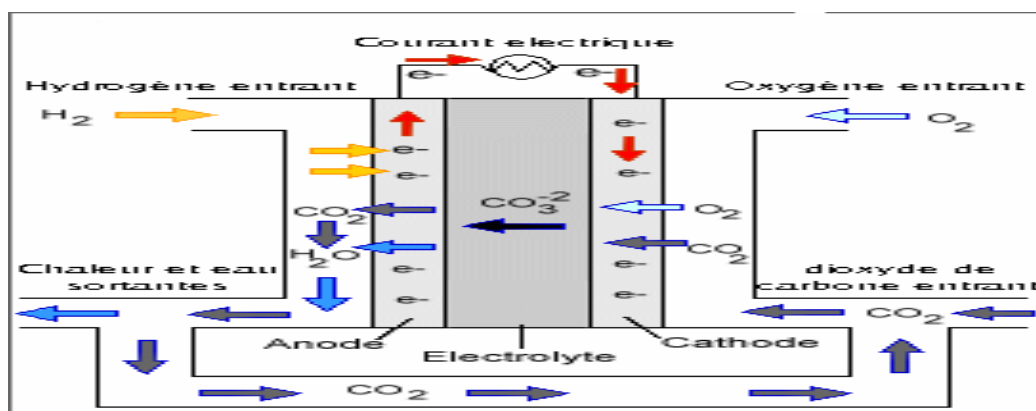
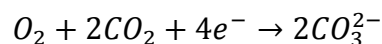


Figure I.6 : Schéma d'une MCFC

I.3.Principe de fonctionnement d'une pile à combustion

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 [7], de chaleur et d'eau (Figure I.7).

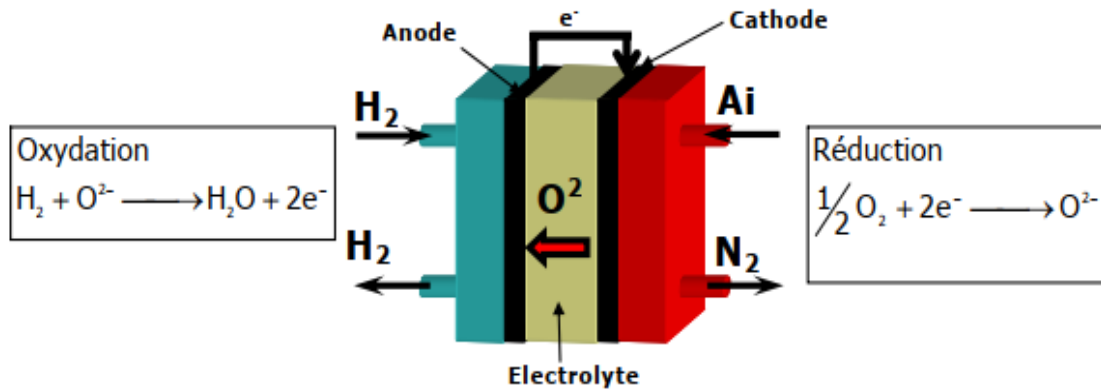
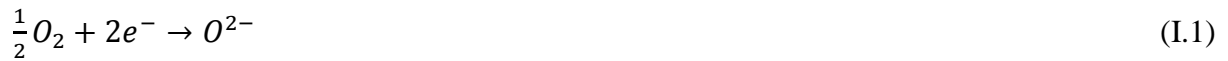


Figure I. 7 : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC [8].

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



Les ions 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.4. Les composants d'une SOFC

I.4.1. 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 (H_2), les ions oxyde (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 ,
- Etre stable chimiquement jusqu'à des basses pressions partielles d'oxygène : 10^{-2} atm.
- Etre 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.

I.4.2. 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 ions oxyde 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.

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 (Figure I.9).

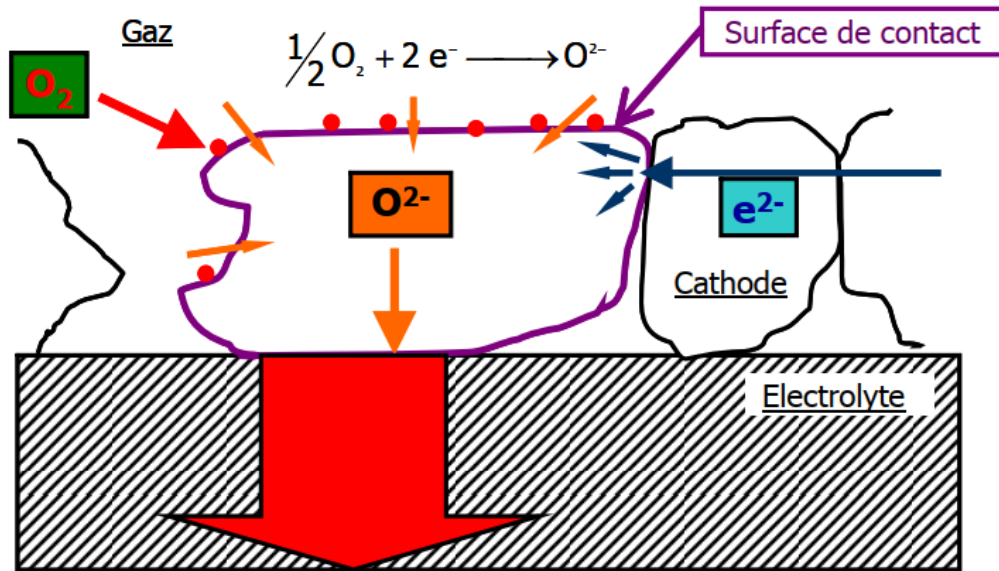


Figure I.9 : Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle

I.4.3. L'électrolyte

Le rôle principal d'un électrolyte pour pile à combustible de type SOFC est de conduire les ions oxyde de la cathode vers l'anode et de bloquer les électrons afin d'éviter tout risque de court-circuit. De ce fait, il se doit de respecter plusieurs critères :

- Il doit, avant tout, être dense afin de bien séparer l'air de l'hydrogène,
- Etre un bon conducteur ionique ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C), et être un isolant électronique,
- Etre stable aussi bien en milieu oxydant qu'en milieu réducteur,
- Etre compatible chimiquement avec les matériaux d'électrodes,
- Posséder des propriétés thermomécaniques suffisantes,
- Avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile.

Le matériau le plus développé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium.

I.5. Technologies des piles SOFC

Actuellement, il existe quatre technologies de pile au niveau de la géométrie tubulaire, plane (classique et monolithique) et Sulzer Hexis :

I.5.1. Technologie tubulaire

La technologie à géométrie tubulaire a été développée essentiellement par le groupe Westinghouse Electric Corp. et Mitsubishi Heavy Industries.

Dans cette technologie, un cylindre en céramique poreuse (environ 50% de porosité) fermé à une extrémité, de diamètre 15 à 20 mm et de longueur pouvant atteindre 1,5m sert de support et est recouvert extérieurement de couches successives (Manganite de Lanthane dopé au Strontium $((L_a, S_r)M_nO_3)$ faisant office de cathode. L'anode est principalement du Nickel (bonne activité catalytique et moins cher) et enfin, un dépôt de matériau stable dans les milieux oxydant et réducteur, qui a une bonne conductivité électronique ($LaCrO_3$) servant d'interconnexions (voir **Figure I.10**). L'intérieur du tube support sert à la distribution d'air, tandis que le combustible est amené par l'extérieur.

La dégradation de performance est voisine de 0,2%/1000 heures pour une alimentation en air et la montée en température est voisine de 200°C/heure, ce qui nécessite 5 heures pour un démarrage. Le rendement de cette technologie atteint 60% (pile couplée à une turbine à gaz) et la puissance est de l'ordre de quelques dizaines de kilowatts. L'inconvénient majeur de cette technologie est le coût élevé de fabrication. Un des avantages de la technologie tubulaire est la bonne étanchéité ce qui permet de réduire les contraintes mécaniques issues des contraintes thermiques et améliorer ainsi la fiabilité

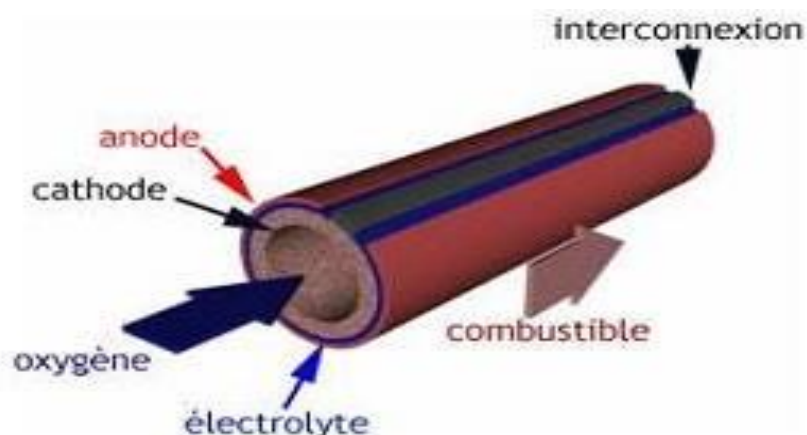


Figure I.10 : Technologie tubulaire [11]

I.5.2. Technologie plane classique

Cette technologie est plus récente et plus compacte comparée à la précédente. Elle présente une meilleure puissance par unité de volume. Tous ses composants étant actifs (contrairement à la technologie tubulaire où certains composants, comme les supports de tube, ne sont pas actifs), elle permet d’obtenir des blocs plus compacts conduisant aux améliorations suivantes : abaissement de la masse, de l’encombrement, des pertes thermiques et donc montée plus rapide en température. La difficulté de cette technologie réside dans la mise au point de plaques d’interconnexion assurant à la fois une bonne conduction électrique, une bonne tenue mécanique, une bonne tenue à la corrosion et une bonne étanchéité. **La Figure I.11** montre la structure de cette technologie :

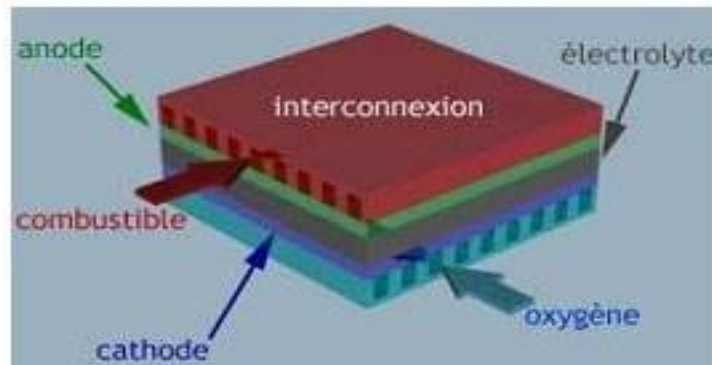


Figure I.11 : Technologie plane classique [11]

I.5.3. Technologie plane monolithique

Cette technologie est une variante de la technologie plane. La surface active est augmentée par repliement des supports d’électrode, ce qui offre une meilleure densité de puissance (environ 4Kw/dm³). Elle est présentée pour la première fois par Argonne National Laboratory en 1984. **Figure I.12** montre la structure de cette technologie

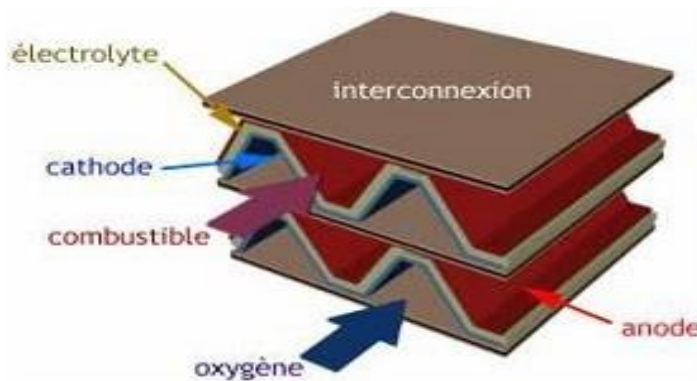


Figure I.12 : Technologie plane monolithique [11]

I.5.4. Technologie Sulzer Hexis

C'est une technologie développée par Sulzer. Elle est à la fois plane et circulaire. La société Sulzer a présenté en 2001 une chaudière à gaz pour maison individuelle, qui délivre une puissance de 1kW (électrique) et 3kW (thermique) [10].

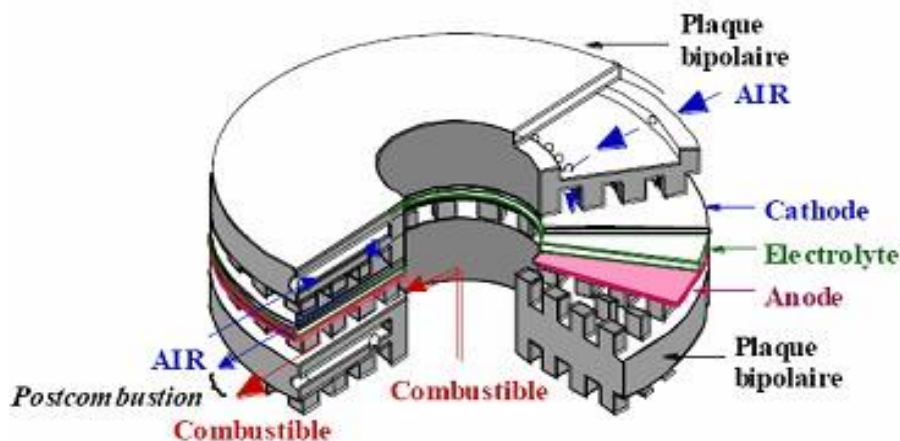


Figure I.13 Technologie Sulzer [13]

I.6. Production de l'hydrogène

L'hydrogène est actuellement un gaz industriel important : 75 millions de tonnes sont fournies annuellement à l'industrie chimique, près de 45% pour le raffinage pétrolier (désulfuration), presque autant pour la production d'ammoniac et d'engrais azotés, environ 10% pour les industries alimentaires, électroniques et métallurgiques et enfin près de 1% pour la propulsion spatiale des fusées par combustion d'hydrogène et d'oxygène liquides.

La France produit près d'un million de tonnes d'H₂ par an, soit 1,5% de la production mondiale (contre de l'ordre de 10 Mt par an pour les États-Unis ou la Chine) [12].

I.6.1. Production d'hydrogène à partir de la biomasse

- Par biomasse, on entend l'ensemble des matières organiques végétales et animales constituées de molécules à base de carbone et d'hydrogène qui se sont formées par photosynthèse de la lumière solaire.
- La biomasse exploitable est constituée essentiellement de déchets agricoles et sylvicoles, agroindustriels et ménagers. Elle constitue une énergie primaire renouvelable sous réserve que son prélèvement préserve la ressource agricole et forestière.

- L'énergie de la biomasse est actuellement extraite soit par combustion (30% électricité, 70% chaleur), soit par fermentation anaérobie (méthanisation : 60% CH₄, 40% CO₂), soit par gazéification à haute température des déchets peu fermentescibles.
- Ces deux derniers procédés sont aujourd'hui exploités pour produire industriellement des biocarburants liquides, méthanol et ses dérivés (79 Mtep en 2017). Ils sont aussi capables de produire de l'hydrogène à partir du syngas (CO + H₂), étape commune aux deux procédés, en le prolongeant par la thermolyse à haute température et séparation de l'hydrogène : $C_6H_9O_4$ (biomasse) + 2 H₂O → 6 CO + 6,5 H₂ (900 - 1 200°C)
- Les premières usines exploitant la thermolyse/thermochimie de la biomasse pour produire de l'hydrogène sont en cours de démarrage (en France HYNOCA – Vitry Le François) avec pour objectif un prix compétitif avec l'électrolyse (4 €/kg à la pompe ?) dans l'hypothèse d'un prix modéré de la biomasse.
- Mais ce prix de la biomasse, à cause du coût amont d'approvisionnement et de conditionnement d'une ressource par essence dispersée et hétérogène, pourrait ne pas pouvoir être réduit suffisamment pour permettre au bio hydrogène d'être compétitif en dehors des niches qu'il occupe déjà.

I.6.2. Production d'hydrogène par dissociation thermochimique de la vapeur d'eau

- L'énergie minimale pour dissocier la molécule d'eau est très élevée ($\Delta H^\circ = 286$ kJ/mole), et correspond à une température critique T_c supérieure à 3 500°C, pour une dissociation purement thermique à pression atmosphérique.
- Pour dissocier l'eau à une température plus basse, réalisable industriellement, il faut apporter, outre l'énergie thermique TΔS, une quantité suffisante d'énergie libre ΔG complémentaire (dite de Gibbs), par exemple électrique (électrolyse HT), ou chimique avec des masses importantes.
- Parmi les multiples cycles thermochimiques proposés, le cycle Iode-Soufre (I-S) a été le plus étudié. Il consiste à produire d'abord deux acides (HI et H₂SO₄), par la réaction dite de Bunsen : $I_2 + SO_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 HI + H_2SO_4$ (exothermique)
- SO₂ ayant été produit en amont par décomposition de H₂SO₄, HI étant décomposé en aval en hydrogène et iode ($2 HI \rightarrow H_2 + I_2$) et l'iode I₂ étant réinjecté dans la réaction et H₂SO₄ en amont pour redonner SO₂.
- Quels que soient les cycles, mais particulièrement l'I-S, une énergie thermique décarbonée à haute température est nécessaire à la production massive d'hydrogène, en

chaleur seule ou en cogénération avec l'électricité (électrolyse HT) dans des proportions à optimiser en fonction des coûts de l'électricité et de la durée de vie des matériaux du système de génération d'hydrogène.

- Les deux sources de chaleur décarbonée possibles sont le nucléaire (HT) et le solaire à concentration qui permettent d'atteindre les températures de 900 à 1 000°C requises.

I.6.3. Production d'hydrogène et nucléaire

- Les deux procédés de production massive d'hydrogène « vert », l'électrolyse (HT) et la thermochimie, nécessitent de disposer de chaleur décarbonée à haute température cogénérée avec de l'électricité elle-aussi décarbonée.
- Les réacteurs nucléaires électrogènes refroidis à eau fonctionnent à des températures insuffisantes (300°C) pour obtenir (sauf électrolyse à moyenne température) des rendements compétitifs.
- En revanche, parmi les 6 candidats à la Génération IV, les réacteurs à très haute température (VHTR) ont été d'emblée destinés à la cogénération d'électricité et d'hydrogène. Les VHTR peuvent être construits de façon modulaire (SMR), dotés de sûreté passive et d'une efficacité thermique élevée. Leur construction modulaire permet des coûts d'opération et de maintenance modérés.
- Plusieurs prototypes sont en cours d'évaluation : au Japon, le HTTR ; en Chine, le HTR10 ; aux États-Unis, General Atomics évalue un SMR/EM2 (850°C) à neutrons rapides, de rendement élevé (53%), pouvant opérer pendant 30 ans avec le même combustible.
- En résumé, en cas d'impulsion économique forte en faveur d'une production industrielle centralisée d'hydrogène/énergie, la filière VHTR dispose d'une base technologique déjà robuste, les incertitudes subsistant dans les technologies des matériaux résistant aux corrosions sévères aux très hautes températures et aux radioactivités intenses.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre on s'est intéressé aux piles à combustible. Nous avons commencé par une présentation des différents types de piles à combustible, leur principe de fonctionnement, les différents composants d'une cellule de pile et les différentes technologies des piles SOFC. Finalement nous avons présenté les moyens de production d'Hydrogène.

CHAPITRE II :
THERMODYNAMIQUE DE LA PILE À
COMBUSTIBLE

II.1. Introduction

La caractéristique principale d'une pile à combustible est de transformer directement l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique, le complément étant perdu sous forme de chaleur. Cette quantité de chaleur dégagée dépend fortement des conditions de fonctionnement. Comme les réactions électrochimiques ne sont pas les mêmes dans les électrodes anode et cathode, les sources de chaleurs sont différentes et l'empilement des couches de natures différentes constituant la cellule, sont responsables de la non uniformité du champ de température. Il est alors difficile de garder la température de la pile uniforme.

Dans ce chapitre, nous allons comprendre le fonctionnement thermodynamique et électrochimique de la pile à combustible.

II.2. Approche thermodynamique

Généralement, un bilan d'énergie nécessite la connaissance de l'énergie apportée à un système et de celle qu'il fournit. 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 est l'énergie électrique et l'énergie thermique. Ces derniers sont faciles à quantifier. Pour la thermique, on utilise le flux de chaleur, et pour l'électricité, le produit du courant par la tension permet de calculer la puissance électrique. Pour pouvoir comprendre le fonctionnement thermodynamique, il est impératif de connaître ses principes de base, le premier principe et le second principe dont résultent les relations: enthalpie, entropie et l'enthalpie libre de Gibbs. L'introduction de ces grandeurs thermodynamiques permet de définir respectivement l'énergie totale fournie au système, la part dissipée en chaleur et finalement l'énergie électriques disponible.

L'ensemble des données thermodynamiques utilisées sont données dans le tableau (II.1). Ces valeurs correspondent aux conditions standards de température et de pression. L'état standard se définit comme l'état d'un constituant pur à pression atmosphérique et à température ambiante, c'est-à-dire à $T = 25^{\circ}\text{C}$ (298 K), $P = 1$ bar.

Elément	Grandeurs thermodynamiques				
	M g/mol	Cp J/mol.K	h _f [°] kJ/mol	S [°] J/mol.K	g _f [°] kJ/mol
H ₂	2	28,8	0	130,68	0
O ₂	32	29	0	205,14	0
H ₂ O _{liq}	18	75,29	- 285,83	69,61	- 237,13
H ₂ O _{vap}	18	33,58	- 241,82	188,83	- 228,57

Tableau II.1: Données thermodynamiques des composants de la réaction de combustion de l'hydrogène dans les conditions standard [14].

II.2.1. Energie totale

Lors de la réaction, le système reçoit une énergie totale qui peut être définie à l'aide de la notion d'enthalpie. Cette grandeur et notée **h**, est une fonction d'état de la thermodynamique pour une pression et une température données. La variation de cette grandeur Δh caractérise la « variation d'énergie chimique » du système thermochimique. L'enthalpie (ou la chaleur) d'une réaction chimique est la différence entre l'enthalpie de formation des produits et des réactifs.

Dans le cas d'une pile à combustion PEMFC, la réaction chimique est :



Il est alors facile de déduire l'enthalpie totale fournie au système, par la connaissance des enthalpies de chaque composant. En respectant les coefficients stœchiométriques de la précédente réaction, il vient :

$$\Delta h_{tot}^{\circ} = h_{H_2O}^{\circ} - h_{H_2}^{\circ} - 1/2 h_{O_2}^{\circ} \tag{II.2}$$

Par définition, l'enthalpie de formation des corps simples dans les conditions standards de température et de pression est nulle. L'énergie totale fournie au système est égale à :

- Si l'eau est produite sous forme liquide :

$$\Delta h_{tot}^{\circ} = h_{H_2O_{liq}}^{\circ} = -285,8 \frac{kJ}{mol_{H_2}} \tag{II.3}$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur :

$$\Delta h_{tot}^{\circ} = h_{H_2O_{vap}}^{\circ} = -241,8 \text{ kJ/mol}_{H_2} \tag{II.4}$$

II.2.2. Energie dissipée sous forme de chaleur

Une partie d'énergie totale de la réaction est nécessairement dissipée sous forme de chaleur, compris dans les conditions idéales. Elle dépend des variations d'entropie des composantes du système. Cette grandeur, notée S , est une fonction d'état permettant de formuler le seconde principe de la thermodynamique.

A partir de l'équation de la réaction (II.1) et de l'entropie standard des éléments tableau (II.1) on peut calculer la variation d'entropie du système lors de la réaction comme suit :

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = S_{H_2O}^{\circ} - S_{H_2}^{\circ} - 1/2 S_{O_2}^{\circ} \quad (II.5)$$

- Si l'eau est produite sous forme liquide on obtient alors :

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = -163,3 J/mol_{H_2} \cdot K \quad (II.6)$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur:

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = -44,42 J/mol_{H_2} \cdot K \quad (II.7)$$

L'entropie de réaction est dépendante de la pression et de la température. L'augmentation de l'entropie du système est responsable d'un dégagement de chaleur q à température fixée ($T = 298 K$) qui est donnée par :

$$q = T \Delta S_{tot}^{\circ} \quad (II.8)$$

- Si l'eau est produite sous forme liquide:

$$q = T \Delta S_{tot}^{\circ} = -48,7 kJ/mol_{H_2} \quad (II.9)$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur:

$$q = T \Delta S_{tot}^{\circ} = -13,23 kJ/mol_{H_2} \quad (II.10)$$

II.2.3. Energie transformable en énergie électrique

Enfin, l'énergie qui reste disponible au système correspond au travail réversible. Cette énergie est donnée par l'enthalpie libre de Gibbs, notée g , est une fonction d'état qui s'écrit :

$$g = h - TS \quad (II.11)$$

On peut alors en déduire que les variations d'enthalpie libre à température constante correspondent à la différence entre la variation d'énergie totale du système Δh (variation d'enthalpie) et celle dissipée sous forme de chaleur $T\Delta S$:

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta S = \Delta h - q \quad (\text{II.12})$$

Dans les conditions standards:

➤ Pour l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta g_{tot}^{\circ} = -237,1 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (\text{II.13})$$

➤ Pour l'eau produite à l'état vapeur:

$$\Delta g_{tot}^{\circ} = -228,57 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (\text{II.14})$$

II.2.4.Dépendance à la température

La thermo dépendance de l'enthalpie et de la variation d'entropie de la réaction est donnée à l'aide de la variation de la capacité calorifique à pression constante ΔC_P par :

$$\Delta h_{tot}(T) = \Delta h_{tot}^{\circ} + \Delta h = \Delta h_{tot}^{\circ} + \int_{298,15}^T \Delta C_P dT \quad (\text{II.15})$$

$$\Delta S_{tot}(T) = \Delta S_{tot}^{\circ} + \Delta S = \Delta S_{tot}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_P dT}{T} \quad (\text{II.16})$$

La chaleur spécifique C_P de n'importe quel gaz est en fonction de la température. D'après la recherche bibliographique, elle a deux relations empiriques. Dans le travail de **Y. Yunzhen et al.** [15], la relation utilisée est la suivante:

$$C_P = a + b \cdot 10^3 T + c \cdot 10^6 T^2 \quad (\text{II.17})$$

Ou a, b, c, sont des constantes empiriques, différents pour chaque gaz comme montré dans le tableau II.2. On substituant l'équation (II.17) dans l'équation (II.15) on obtient:

$$\Delta h_{tot}(T) = \Delta h_{tot}^{\circ} + \Delta a(T - 298,15) + \Delta b \left(\frac{T^2 - 298,15^2}{2} \right) + \Delta c \left(\frac{T^3 - 298,15^3}{3} \right) \quad (\text{II.18})$$

Δa , Δb et Δc sont des différences entre les coefficients (a, b, et c) des produits et des réactifs, elles sont données par les expressions suivantes:

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - 1/2 a_{O_2} \quad (\text{II.19})$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - 1/2 b_{O_2} \quad (\text{II.20})$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - 1/2 c_{O_2} \quad (\text{II.21})$$

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

TableauII.2: Coefficients des chaleurs spécifiques des gaz [15]

Pour l'entropie on substituant l'équation (II.17) dans l'équation (II.16)on obtient:

$$\Delta S_{tot}(T) = \Delta S_{tot}^{\circ} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + \Delta b(T - 298,15) + \Delta c\left(\frac{T^2 - 298,15^2}{2}\right) \quad (\text{II.22})$$

II.3.Caractéristique électrique d'une pile à combustible

II.3.1.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 Δg (enthalpie libre de réaction). Dans le cas théorique d'une réaction réversible, la relation entre ces deux formes d'énergie s'écrit [16]:

$$E_{th} = -\frac{\Delta g}{n F} \quad (\text{II.23})$$

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

Δg : 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:

$$F = N. e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96485[\text{C}] \quad (\text{II.24})$$

Où:

N : est le nombre d'Avogadro

e : est la charge élémentaire d'un électron

II.3.1.1. 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°C, P = 1 bar) donnée par la relation suivante:

$$E_{th}^{\circ} = -\frac{\Delta g^{\circ}}{n F} = -\frac{-237,1 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{II.25})$$

(L'eau formée se trouve sous forme liquide)

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

$$E_{th}^{\circ} = -\frac{\Delta g^{\circ}}{n F} = -\frac{-228,57 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} = 1,18 \text{ V} \quad (\text{II.26})$$

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

II.3.1.2. Influence de la pression et de la température

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

Avec l'équation (II.12) issue de la seconde loi de la thermodynamique, nous avons vu que l'enthalpie libre dépendait de la variation d'enthalpie (représentative de l'énergie potentielle) et de la variation d'entropie (représentative de l'état d'agitation du système). Toutes ces grandeurs dépendent de la température et de la pression. Il est possible d'isoler la dépendance par rapport à la pression et de définir ainsi des grandeurs de référence à l'état standard qui impose une pression de 1 bar.

L'expression générale du changement d'énergie libre:

$$\Delta g = \Delta g^{\circ} + RT \ln \frac{\Pi (\text{activité des réactifs})}{\Pi (\text{activité des produits})} \quad (\text{II.27})$$

Lorsque l'on substitue les équations (II.23) et (II.25) dans l'équation (II.27), on trouve la forme générale de l'équation de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n F} \ln \frac{\Pi (\text{activité des réactifs})}{\Pi (\text{activité des produits})} \quad (\text{II.28})$$

D'où :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n F} \ln \left[\frac{A_{H_2} (A_{O_2})^{1/2}}{A_{H_2O}} \right] \quad (\text{II.29})$$

Chapitre II :.....Thermodynamique De La Pile A Combustible

Avec:

A_i : activité de chaque espèce donnée par la relation suivante $A_i = \frac{P_i}{P_{sat}}$

P_i : la pression partielle

P_{sat} : la pression standard

Si l'on suppose que l'hydrogène et l'oxygène se comportent comme des gaz parfaits, on peut remplacer l'activité par la pression partielle de chaque gaz. Par ailleurs, la pile fonctionnant à une température inférieure à 100°C, l'activité de l'eau est égale à 1; ainsi l'équation (II.29) devient [17] :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2}] \quad (\text{II.30})$$

II.3.2.La tension réel

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:

$$E = E_{th} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} - \eta_{act} \quad (\text{II.31})$$

Où :

E : tension réelle de la pile

η_{conc} : Surtension de concentration

η_{ohm} : Surtension ohmique

η_{act} : Surtension d'activation

II.3.3. Etude des phénomènes de surtension

Les différentes pertes de potentiel dans une cellule en fonctionnement peuvent être visualisées sur une courbe caractéristique courant-tension (appelée courbe de polarisation).

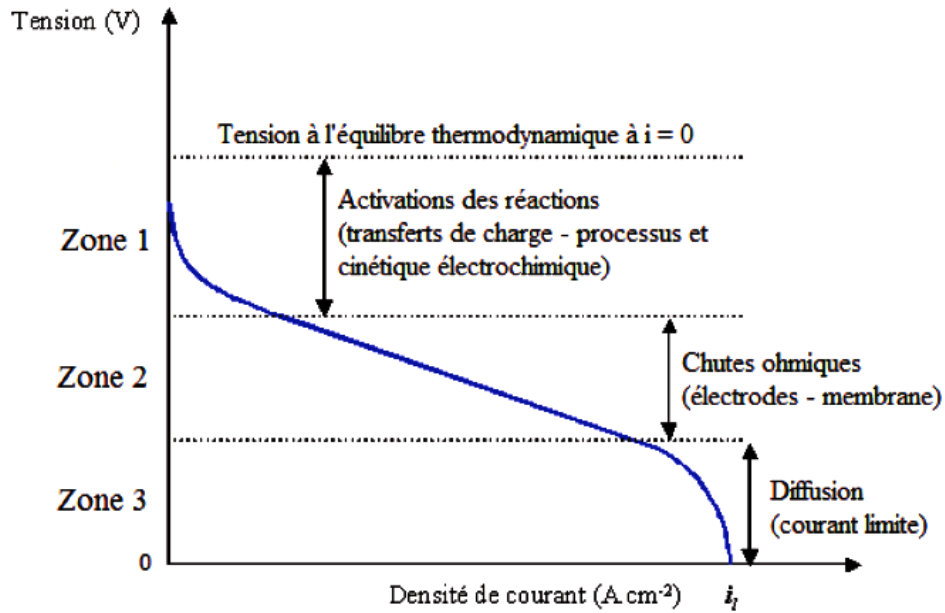


Figure II.1. Allure schématique d'une courbe de polarisation [18].

On peut distinguer sur cette courbe de polarisation trois phénomènes prépondérants en fonction de la valeur de la densité de courant qui sont :

II.3.3.1. Surtension d'activation (zone 1)

Les 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 :

a- surtension d'activation à l'anode

$$\eta_{act} = \frac{R.T}{2.\alpha_a.F} \ln\left(\frac{i}{i_{0a}}\right) \tag{II.32}$$

Avec:

R : constante des gaz parfait

α_a : 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 [19]

i : densité de courant de la pile à combustible

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

$$i_{0a} = \frac{\gamma_{an}RT}{2F} \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT}\right) \quad (\text{II.33})$$

b- surtensions d'activation à la cathode

Son expression est donnée par l'équation suivant :

$$\eta_{act}^c = \frac{R.T_p}{2.a_c.F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{0c}}\right) \quad (\text{II.34})$$

Où:

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

a_c : coefficient de transfert électronique de la cathode

$$i_{0c} = \frac{\gamma_{cat}RT}{2F} \exp\left(\frac{-E_{cat}}{RT}\right) \quad (\text{II.35})$$

II.3.3.2. Surtension ohmique (zone 2)

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 plaques bipolaires, présentent des conductivités électriques élevées, et les chutes de potentiel sont relativement faibles.

$$\eta_{ohm} = \frac{e}{\sigma} i \quad (\text{II.36})$$

II.3.3.3. Surtensions de concentration (zone 3)

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 les quelle 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 :

$$\eta_{conc} = \frac{R.T}{N F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (\text{II.37})$$

Avec :

i_l : densité de courant limite

a- surtensions de concentration à l'anode

Les pertes de concentration au niveau de l'anode prennent la forme suivante :

$$\eta_{conc}^a = \frac{R.T}{N F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,an}} \right) \quad (\text{II.38})$$

Avec :

$$i_{l,an} = \frac{2FP_{H2,an}D_{eff,an}}{RTe_{an}} \quad (\text{II.39})$$

b- surtension de concentration à la cathode

Les pertes de concentration au niveau de l'anode prennent la forme suivante :

$$\eta_{conc}^c = \frac{R.T_a}{n.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,cat}} \right) \quad (\text{II.40})$$

Avec :

$$i_{l,cat} = \frac{4FP_{O2,cat}D_{eff,cat}}{[(P-P_{O2})/P]RTe_{cat}} \quad (\text{II.41})$$

II.4. Production de chaleur dans cellule d'une pile à combustible

La réaction électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène est exothermique, 50% à 70% de l'énergie étant produite par la pile sous forme de la chaleur [20]. Les divers phénomènes qui sont responsable de production de la chaleur par les cellules de pile à combustible sont : les réactions chimiques aux électrodes, les dégagements de chaleurs dus aux phénomènes de surtensions.

II.4.1. Localisation des sources de chaleur dans une cellule d'une pile à combustible

Pour estimer les variations locales de température dans le cœur de pile à combustible en fonctionnement, il nécessaire de connaitre la répartition et la quantification des sources (ou puits) de chaleur. La figure (II.2) permet d'illustrer la localisation des sources de chaleur dans l'épaisseur d'une cellule de pile à combustible.

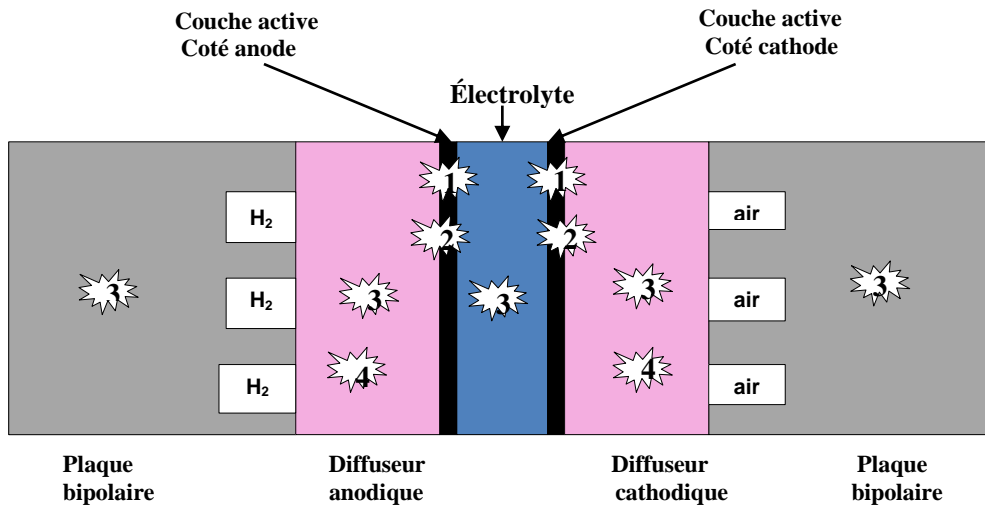


Figure II.2 : Distribution des sources des chaleurs dans une cellule SOFC

- 1- chaleur due à la réaction chimique
- 2- chaleur due aux surtensions d'activation
- 3- chaleur due aux surtensions ohmiques
- 4- chaleur due aux surtensions concentration

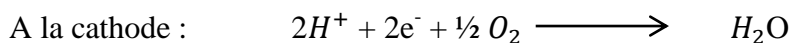
II.4.2. Expression des sources de chaleur

II.4.2.1.Source de chaleur due à la réaction chimique

Dans chaque réaction chimique une certaine entropie est produite et en raison de cela, une partie de l'énergie entrant ne peut pas être convertie en travail utile (l'électricité) et dissipée en chaleur. Les demi-réactions aux électrodes sont donc à l'origine d'un dégagement réversible de chaleur qui s'exprime en fonction de la variation d'entropie, comme le montrent les équations suivantes :



$$\Delta S_a = 2\Delta S_{H^+} + 2\Delta S_{e^-} - \Delta S_{H_2} \tag{II.42}$$



$$\Delta S_c = \Delta S_{H_2O}^0 - \frac{1}{2} \Delta S_{O_2}^0 - 2\Delta S_{H^+}^0 - 2\Delta S_{e^-}^0 \tag{II.43}$$

Mais cette quantité de chaleur dégagée n'est pas bien définie. A cause des difficultés d'évaluation de l'entropie standard des ions et étant donné que seules les entropies de la réaction globale sont les grandeurs mesurables, la plupart des auteurs estiment que l'oxydation de l'hydrogène à l'anode n'entraîne pas de dégagement de chaleur et la réduction de l'oxygène à la cathode est la seule responsable de la création d'entropie liée à la réaction globale [21 , 22] qui se calcule par l'équation (II.5) . l'augmentation de l'entropie du système est responsable d'un dégagement de chaleur q_{reac} , aux conditions standard ce dégagement de chaleur est exprimé par :

$$q_{reac} = - T \Delta S_{tot}^{\circ} \quad (II.44)$$

- si l'eau est produite sous forme liquide :

$$q_{reac} = - T \Delta S_{tot}^{\circ} = 48.65 \text{ kJ/mol}_{H_2}$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur :

$$q_{reac} = - T \Delta S_{tot}^{\circ} = 13.22 \text{ kJ/mol}_{H_2}$$

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

$$Q_{reac} = \frac{q_{reac} \cdot i}{2 F} \quad (II.45)$$

II.4.2.2. Sources de chaleur dues aux phénomènes de surtension

a- Source de chaleur due aux surtensions d'activation

Les sources de chaleur dues aux surtensions d'activation sont liées aux réactions électrochimiques qui ont lieu aux interfaces anode/électrolyte et cathode/électrolyte. Elles sont données par la relation suivante :

$$Q_{act}^{a,c} = \eta_{act}^{a,c} \cdot i \quad (II.46)$$

b- Source chaleur due aux surtensions ohmique

La source de chaleur du type ohmique est localisée seulement dans l'électrolyte. Elle est exprimée comme suit :

$$Q_{ohm} = \frac{\eta_{ohm} \cdot i}{e_m} \quad (II.47)$$

c- Source de chaleur due aux surtensions de concentration

Les sources de chaleur dues aux surtensions de concentration sont liées à la diffusion des espèces dans les couches de diffusion. Son expression est la suivante :

$$Q_{conc} = \frac{\eta_{conc} \cdot i}{e_{diff}} \quad (\text{II.48})$$

e_{diff} : Épaisseur de la couche de diffusion.

**CHAPITRE III : MODÉLISATION DU
TRANSFERT DE CHALEUR DANS
UNE CELLULE DE PILE À
COMBUSTIBLE SOFC**

III.1. Introduction

Lors du développement d'une pile à combustible, il n'est pas toujours possible d'effectuer des mesures de paramètres au sein de la pile. De telles informations sont cependant primordiales pour la compréhension et l'optimisation des différents éléments et paramètres. Il convient alors de faire appel à la modélisation qui permet de simuler mathématiquement les paramètres de fonctionnement de la pile.

Ce chapitre présente une modélisation bidimensionnelle de transfert de chaleur dans une tranche cellule d'une pile à combustible.

III.2. Présentation du problème

La figure (III.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.

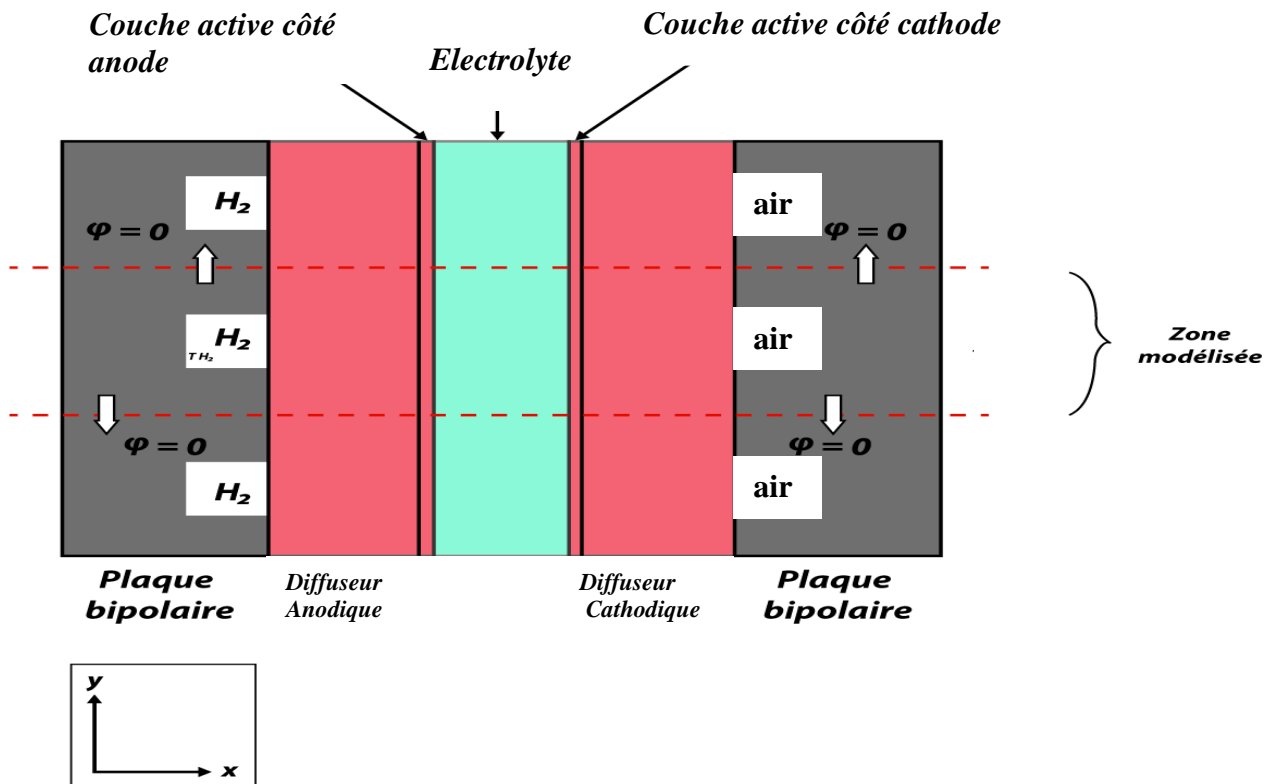


Figure III.1 : Présentation du domaine d'étude

III.3. 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 :

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

Avec :

ρ : la masse volumique (kg/m³)

C_p : la capacité calorifique du fluide (J/mol.K)

V : la vitesse de Darcy (m/s)

K : la conductivité thermique (W/m.K)

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

Q_v : la source de chaleur volumique (W/m³)

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

III.4. 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 est dans les diffuseurs [23] : on prend en considération que le transfert par conduction et de ce fait les diffuseurs et L'électrolyte sont considérés comme des milieux solides.
- Les diffuseurs 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 μ m [24], 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 :

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

III.5. Conditions aux limites

- ✓ Condition symétrie : le long des axes de symétrie $\frac{dT}{dy} = 0$
- ✓ Condition symétrie : aux extrémités de la cellule $\frac{dT}{dx} = 0$

III.6. Méthode numérique

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

III.6.1. 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 (III.2).

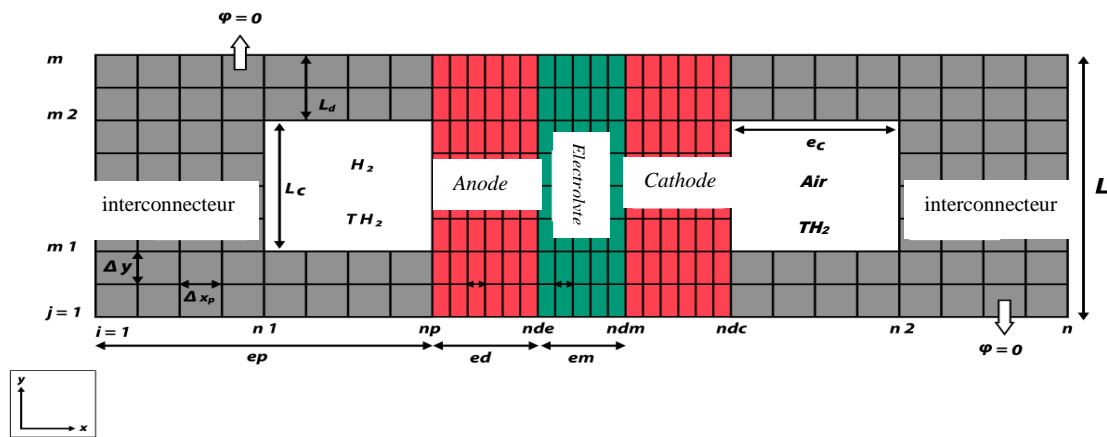


Figure III.2 : Présentation du maillage du domaine d'étude

III.6.2. Discrétisation de l'équation d'énergie

a- Dans le volume :

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

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

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

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

Chapitre III : Modélisation Du Transfert De Chaleur Dans Une Cellule De Pile A Combustible SOFC

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

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

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

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 :

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

b- 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.

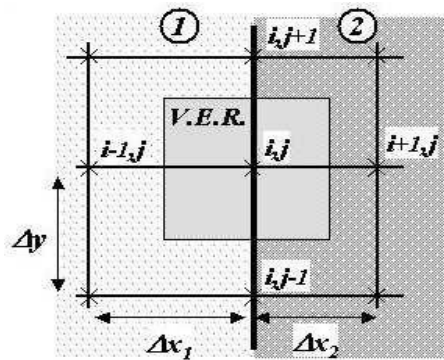


Figure III.3: Représentation du volume de contrôle à une interface entre deux milieux

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 Δx_1 et Δx_2 pour une discrétisation indépendante dans l'épaisseur des deux milieux. Le pas d'espace dans la hauteur Δy 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 surfaciques associées aux électrodes (aux interfaces membrane/diffuseur).

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

$$\varphi_N + \varphi_S + \varphi_E + \varphi_W + \varphi_{int} = 0 \quad (III.8)$$

Avec

$$\begin{aligned} \varphi_{int} &= Q_{a,c} \Delta y \\ \varphi_N &= \left(K_1 \frac{\Delta x_1}{2} + K_2 \frac{\Delta x_2}{2} \right) \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta y} \\ \varphi_S &= \left(K_1 \frac{\Delta x_1}{2} + K_2 \frac{\Delta x_2}{2} \right) \frac{T_{i,j-1} - T_{i,j}}{\Delta y} \\ \varphi_E &= K_2 \Delta y \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x_1} \\ \varphi_W &= K_1 \Delta y \frac{T_{i-1,j} - T_{i,j}}{\Delta x_1} \end{aligned}$$

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

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

On peut vérifier que l'expression précédente (III.5) se déduit de ce cas si les deux milieux sont identiques : $K_1 = K_2$ et $\Delta x_1 = \Delta x_2$. 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.

III.6.3. Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont de type :

Newman sur toutes les frontières extérieures (condition de symétrie) : $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$

Dirichlet (température constante dans les canaux de distribution des gaz) : $T = T_{H_2}$ ou $T = T_{air}$

III.6.3.1 Discrétisation des conditions aux limites

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

- $j=1$: $\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{j=1} = 0 \rightarrow \frac{T_{i,2} - T_{i,0}}{2\Delta y} = 0 \rightarrow T_{i,2} = T_{i,0}$
- $j=m$: $\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{j=m} = 0 \rightarrow \frac{T_{i,m+1} - T_{i,m-1}}{2\Delta y} = 0 \rightarrow T_{i,m+1} = T_{i,m-1}$

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

III.6.4. Système d'équations obtenu

La discrétisation de l'équation d'énergie dans chaque élément de la tranche de la cellule est présentée par les équations suivantes :

a- Dans les inter-connecteurs

Dans les interconnecteurs la source de chaleur pouvant existée est la source due aux pertes ohmiques. L'équation (III.7) s'écrit donc :

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

Avec :

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

b- Aux interfaces interconnecteur-diffuseur

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

- A l'interface inter connecteur - diffuseur du côté anode :

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

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

- A l'interface inter connecteur- diffuseur du côté cathode :

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

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

Avec :

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

c- Dans les diffuseurs

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

$$T_{i,j} = A_d \left((Q_{conc} + Q_{ohm}) \frac{\Delta x_d^2}{k_d} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x_d^2}{\Delta y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right)$$

(III.13)

Avec :

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

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

- A l'interface diffuseur- électrolyte côté anode :

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

(III.14)

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

- A l'interface diffuseur - électrolyte côté cathode :

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

(III.15)

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

Avec :

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

e- Dans l'électrolyte

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

$$T_{i,j} = A_m \left(Q_{ohm} \frac{\Delta x_m^2}{k_m} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x_m^2}{k_y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right)$$

(III.16)

Avec :

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

III-7. Résolution du système d'équations

Le système d'équations obtenu (les équations (III.10) à (III.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 :

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

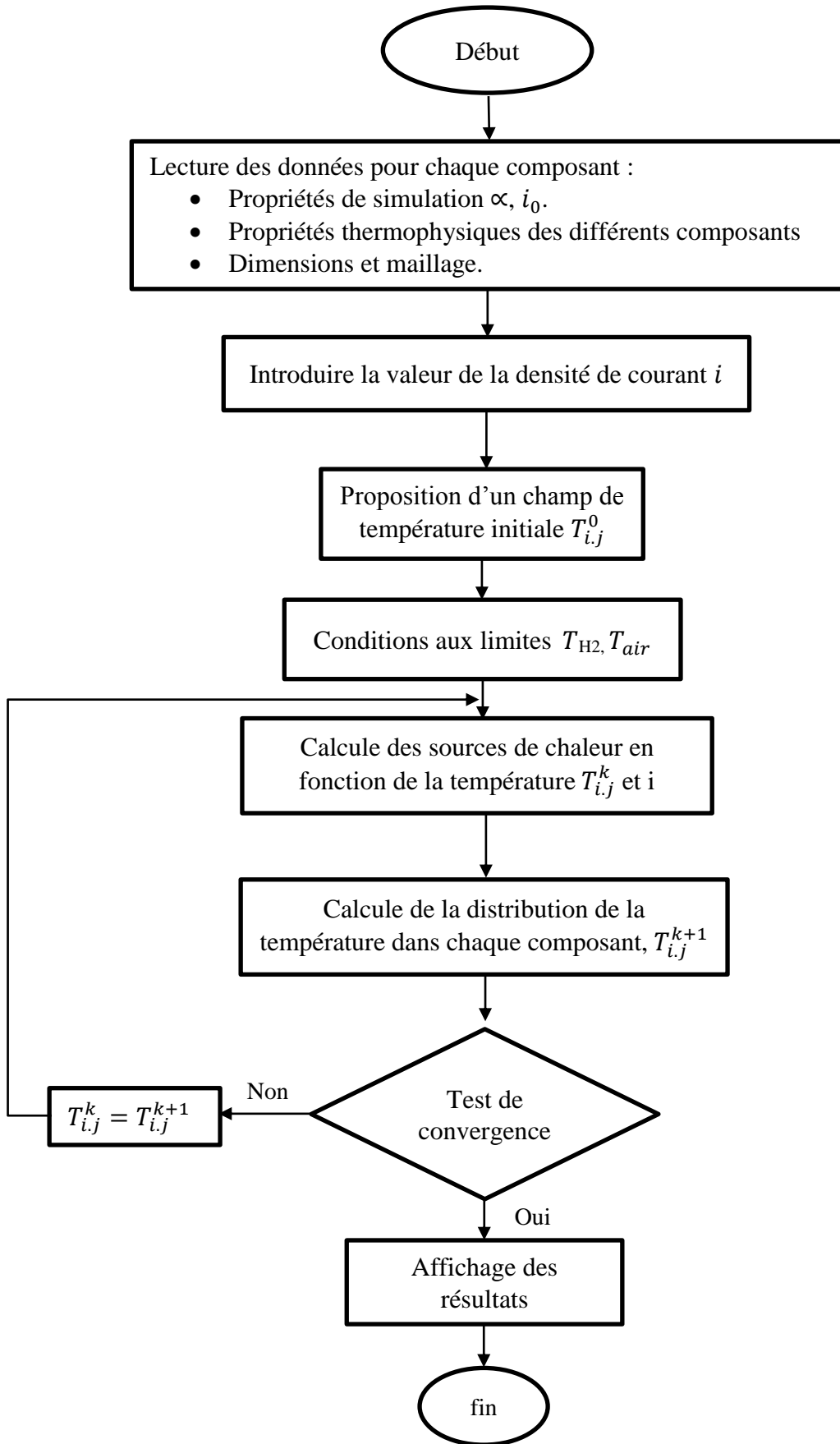
La condition de convergence est :

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

Le choix de ε 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.

III.8. Organigramme 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, les étapes de calcul sont présentées par l'organigramme suivant :



CHAPITRE IV :RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la modélisation présentée dans le chapitre III. Ces résultats concernent la distribution de température dans les composants d'une cellule d'une pile à combustible de type SOFC, nous avons pris une cellule à anode supportée c.à.d. une cellule dont l'anode est la couche la plus épaisse, la hauteur de la cellule est prise égale à 4 mm. Pour ce faire nous allons d'abord présenter les caractéristiques des composants de la cellule (tableau IV.1) et des paramètres nécessaires pour le calcul des surtensions de la pile présentées dans le deuxième chapitre (tableau IV.2) :

	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
Epaisseur (mm)	3	1.5	0.5	0.3
Conductivité thermique (W/mK)	6	5.85	2.17	4
matériau	LaCrO ₃	Ni-YSZ	YSZ	La _{1-x} Sr _x MnO ₃

Tableau IV.1 : propriétés des composants de la cellule

	interconnecteur	anode	électrolyte	cathode
α	/	0.5	/	0.5
D_{eff} (m ² /s)	/	3.5×10^{-5}	/	7.3×10^{-6}
E	/	137×10^3	/	137×10^3
γ	/	6.54×10^{11}	/	2.35×10^{11}
σ (1/ Ω .cm)	$\frac{9.3 \times 10^6}{T} \exp(-1100/T)$	$\frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp(-1150/T)$	$3.34 \times 10^4 \exp(-10300/T)$	$\frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp(-1200/T)$

Tableau IV.2 : propriétés des composants de la cellule [25]

Nous allons étudier l'effet de différentes source de chaleur sur la distribution de température dans la cellule et de localisé les endroits les plus chauds.

IV.1. Effet de la présence de source de chaleur sur la distribution de température

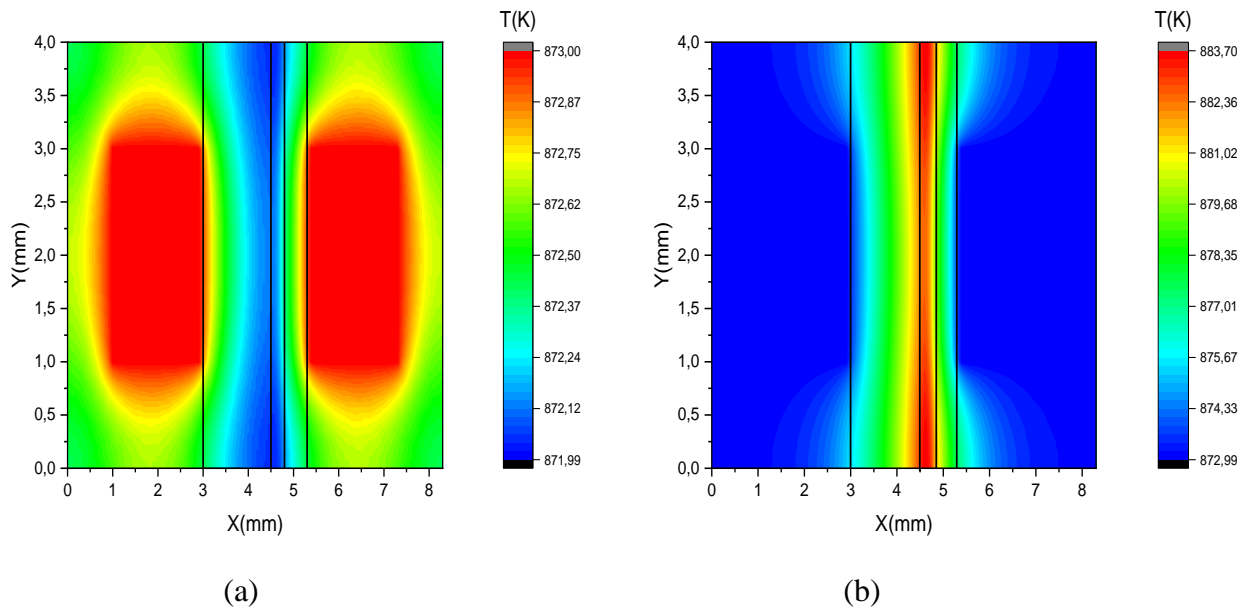


Figure IV.1 : distribution de température dans la cellule d’une SOFC, $T_{H_2} = T_{air} = 873 \text{ K}$;
 (a) sans source de chaleur, (b) en présence de source de chaleur

La figure IV.1 présente la distribution de température dans une cellule d’une pile SOFC à une densité de courant $i = 12000 \text{ A/m}^2$, les températures des gaz sont prises égales à 873 K.

En absence source totale de chaleur figure IV.1.(a) nous notons que la température maximale est localisée dans les canaux de distribution des gaz, puis il y a une diffusion de la température à partir des canaux vers les autres composants de la cellule. La température minimale est celle de l’électrolyte qui présente une conductivité thermique la plus faible de la cellule.

En présence de source totale de chaleur à une densité de courant $i=12000$ figure IV.1.(b), on remarque que la température est minimale dans les canaux de gaz quant à l’anode et à la cathode elle est moyenne puisque elle est estimée à 879 K et la température maximale est localisée dans la totalité de l’interface anode-électrolyte, ceci est le résultat du dégagement de chaleur dû à la réaction électrochimique et aux différentes surtensions.

D’autre part, on note que lorsque la température des gaz est choisie égale à 873 K l’augmentation de température en présence des sources de chaleur est estimée à $\Delta T = 10.7 \text{ K}$.

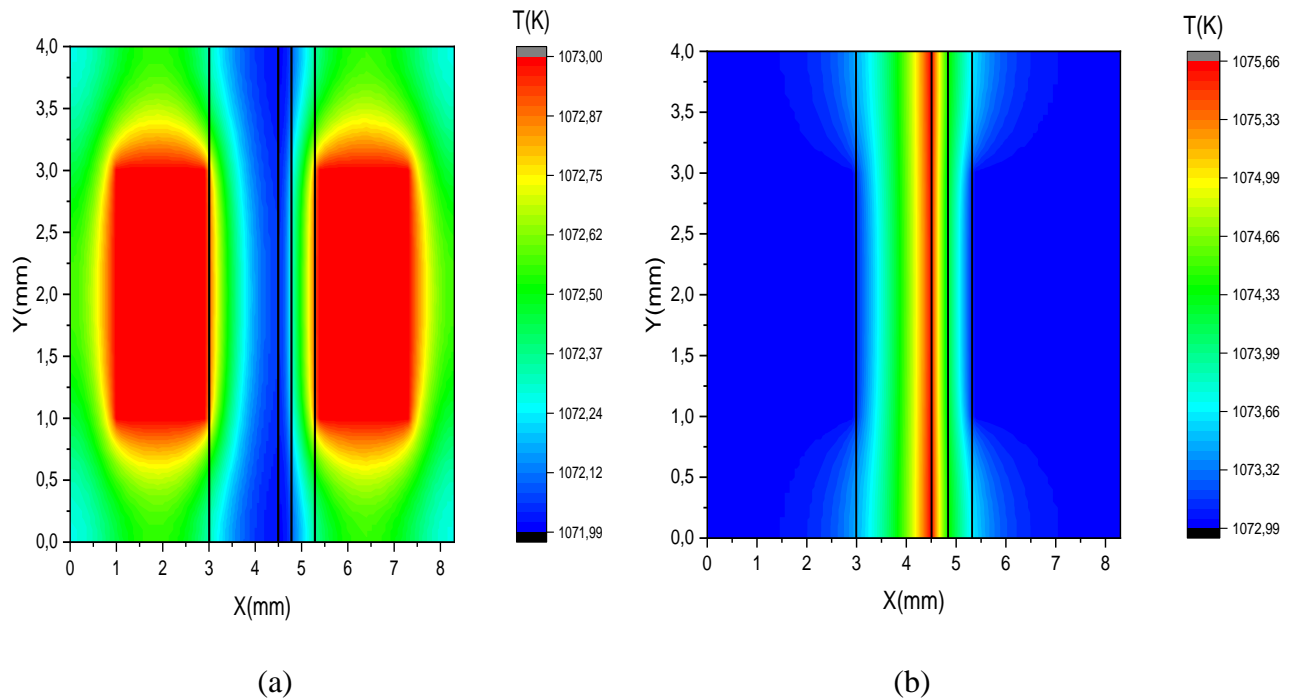


Figure IV.2 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC, $T_{H_2} = T_{air} = 1073K$;
 (a) sans source de chaleur, (b) en présence de source de chaleur

Dans la figure 1V.2 (a) en absence de source de chaleur, nous observons que la température maximale est celle des gaz alimentant les canaux de distribution, ces derniers peuvent être considérés comme des sources de chaleur tandis que la température minimale est localisée dans l'électrolyte et une grande partie de l'anode.

En présence de source totale de chaleur et à une densité de courant $i=12000 \text{ A/m}^2$ fig IV.2.(b) on note que la température est minimale dans les canaux de distribution des gaz alors que la température maximale est toujours localisée dans l'interface anode-électrolyte.

Dans cette figure, lorsque la température des gaz est prise égale à 1073 K et en présence de toutes les sources de chaleur on remarque que l'écart de température est de $\Delta T = 2.66 \text{ K}$.

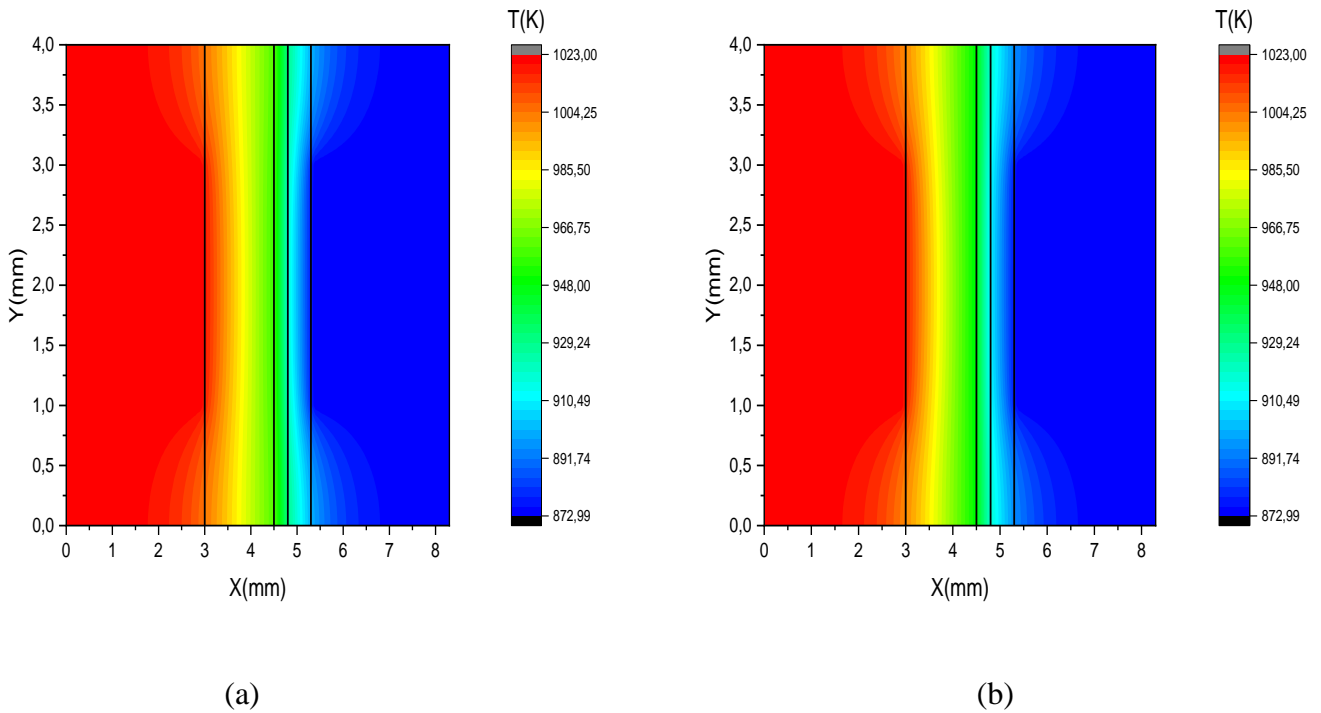


Figure IV.3 : distribution de température dans la cellule d’une SOFC,
 $T_{H_2} = 1023\text{ K}$, $T_{air} = 873\text{ K}$;
 (a) sans source de chaleur, (b) en présence de source totale de chaleur

Sur la figure IV.3 les températures des gaz sont différentes ($T_{H_2} > T_{air}$), la densité de courant est $i = 12000\text{ A/m}^2$. On remarque qu’il y a une diffusion de la chaleur du côté plus chaud (canal de distribution d’ H_2) vers le côté plus froid (canal de distribution d’air), cette remarque est valable soit en absence de source de chaleur ou en présence de source de chaleur. Cette dernière n’a aucun effet sur l’augmentation de la température dans la cellule dans ce cas.

IV.2. Influence de la densité de courant sur la distribution de température

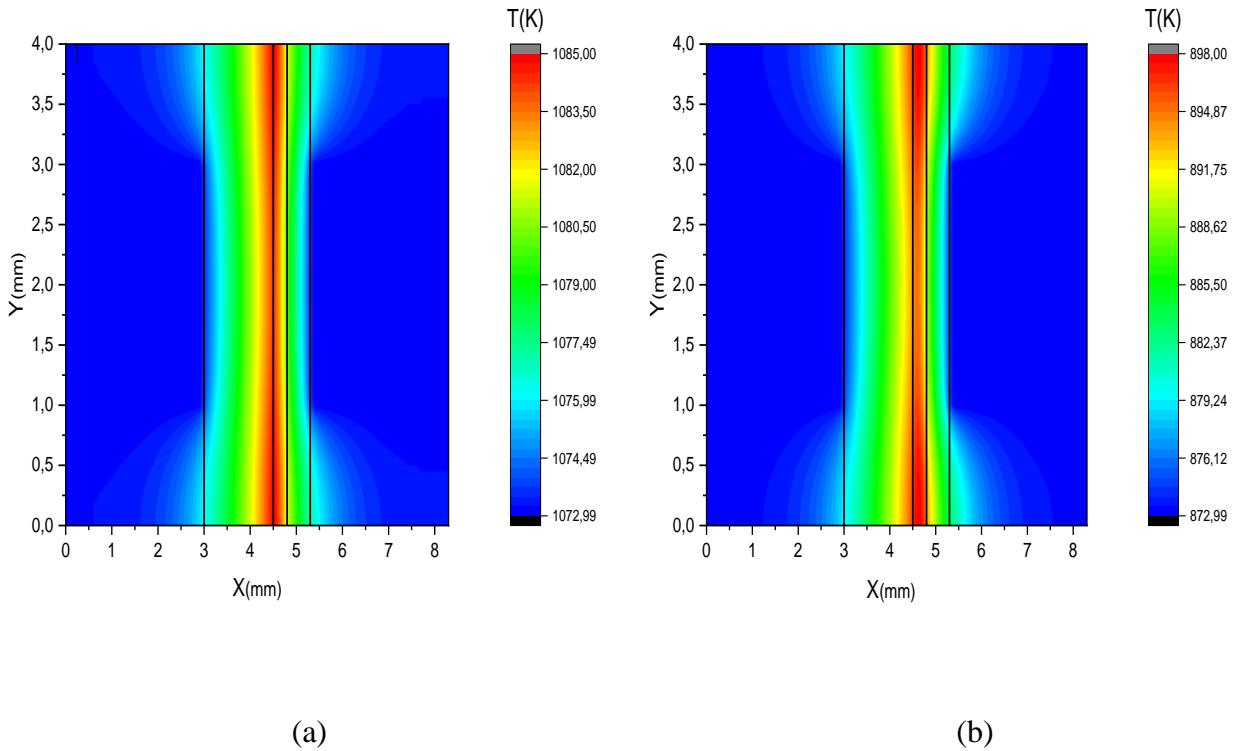


Figure IV. 4 : distribution de température dans la cellule d’une SOFC à $i = 18000 \text{ A/m}^2$
 (a) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$, (b) $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1073 \text{ K}$

La figure IV.4 présente la distribution de température, en présence de source totale de chaleur, à une densité de courant $i = 18000 \text{ A/m}^2$ pour des températures des gaz 873 K puis 1073 K. Dans la figure IV.4 (a), on remarque que lorsque la température des gaz est de 873 K, l’élévation de température est de 25 K, en la comparant avec la figure IV.1 (b) pour la même température des gaz mais avec $i = 12000 \text{ A/m}^2$, l’élévation de température est seulement de 10.7 K.

Même remarque est valable pour la figure IV.4 (b).

✓ $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K} : \Delta T = 10.7 \text{ K à } i = 12000 \text{ A/m}^2$

$\Delta T = 25 \text{ K à } i = 18000 \text{ A/m}^2$

✓ $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1073 \text{ K} : \Delta T = 2.66 \text{ K à } i = 12000 \text{ A/m}^2$

$\Delta T = 12 \text{ K à } i = 18000 \text{ A/m}^2$

On peut conclure que lorsque la densité de courant augmente la température dans la cellule augmente également.

IV.3. Effet de la source de chaleur due aux surtensions ohmiques sur la distribution de température

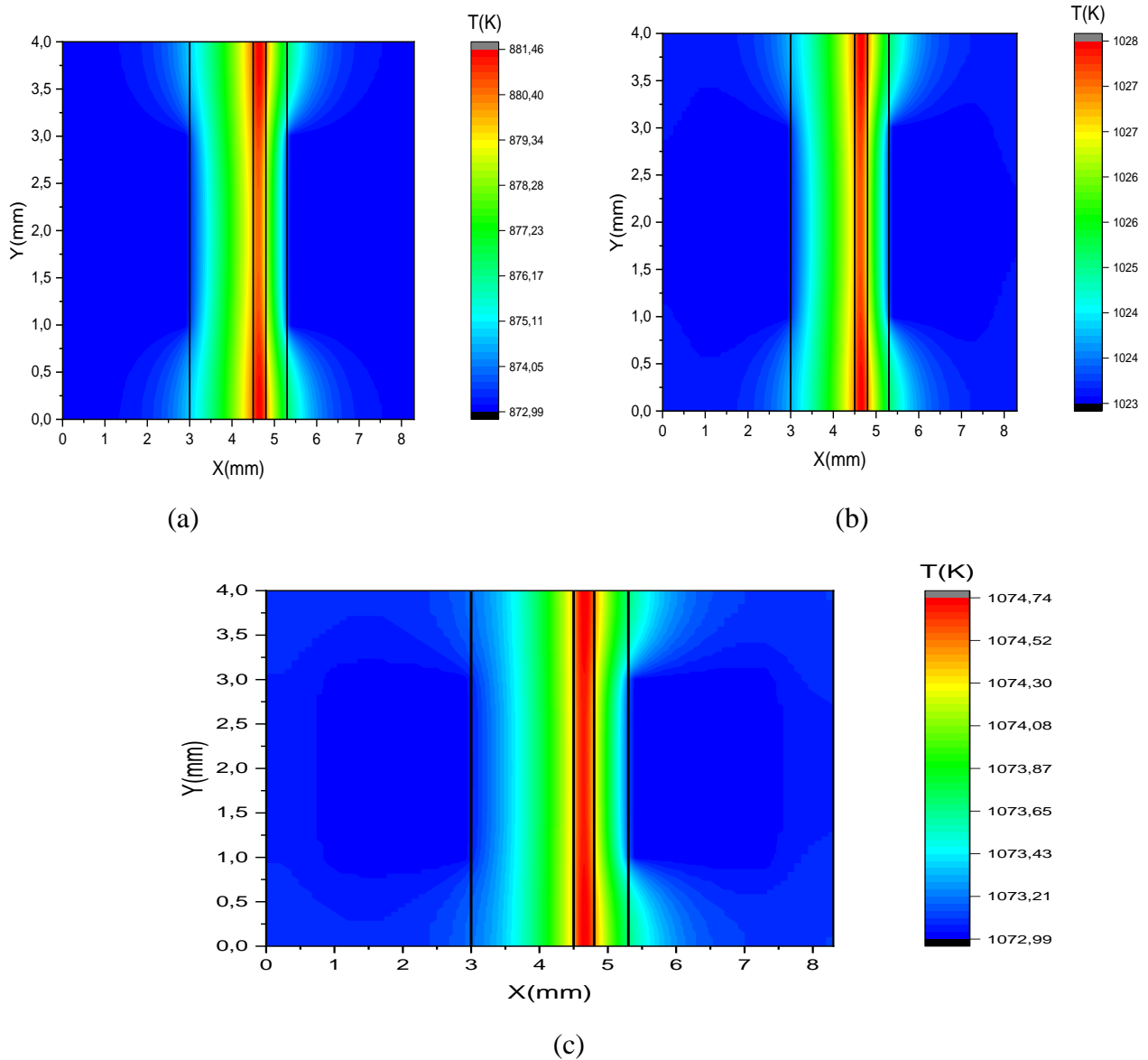


Figure IV.5 : distribution de température dans la cellule d’une SOFC sous l’effet de la source de chaleur due aux surtensions ohmiques

(a) $T_{H_2} = T_{air} = 873\text{ K}$, (b) $T_{H_2} = T_{air} = 1023\text{ K}$, (c) $T_{H_2} = T_{air} = 1073\text{ K}$

La distribution de température en présence de la source de chaleur due aux surtensions ohmiques à une densité de courant $i = 18000\text{ A/m}^2$ pour différentes températures des gaz est présentée sur la figure IV.5.

Sur les trois figures, on remarque que la température maximale est localisée dans toute l’épaisseur de l’électrolyte, cela est dû à la résistance électronique élevée de l’électrolyte ce qui

augmente les pertes ohmiques. On remarque aussi que l'interface électrolyte-cathode est plus chaude que l'interface anode-électrolyte du fait de faible épaisseur de la cathode.

D'autre part, on voit que l'écart de température est d'environ :

- ✓ $\Delta T = 8.5 \text{ K}$ lorsque $T_{H_2} = T_{air} = 873 \text{ K}$
- ✓ $\Delta T = 5 \text{ K}$ lorsque $T_{H_2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$
- ✓ $\Delta T = 2 \text{ K}$ lorsque $T_{H_2} = T_{air} = 1073 \text{ K}$

IV.4. Effet de la source de chaleur due à la réaction chimique sur la distribution de température

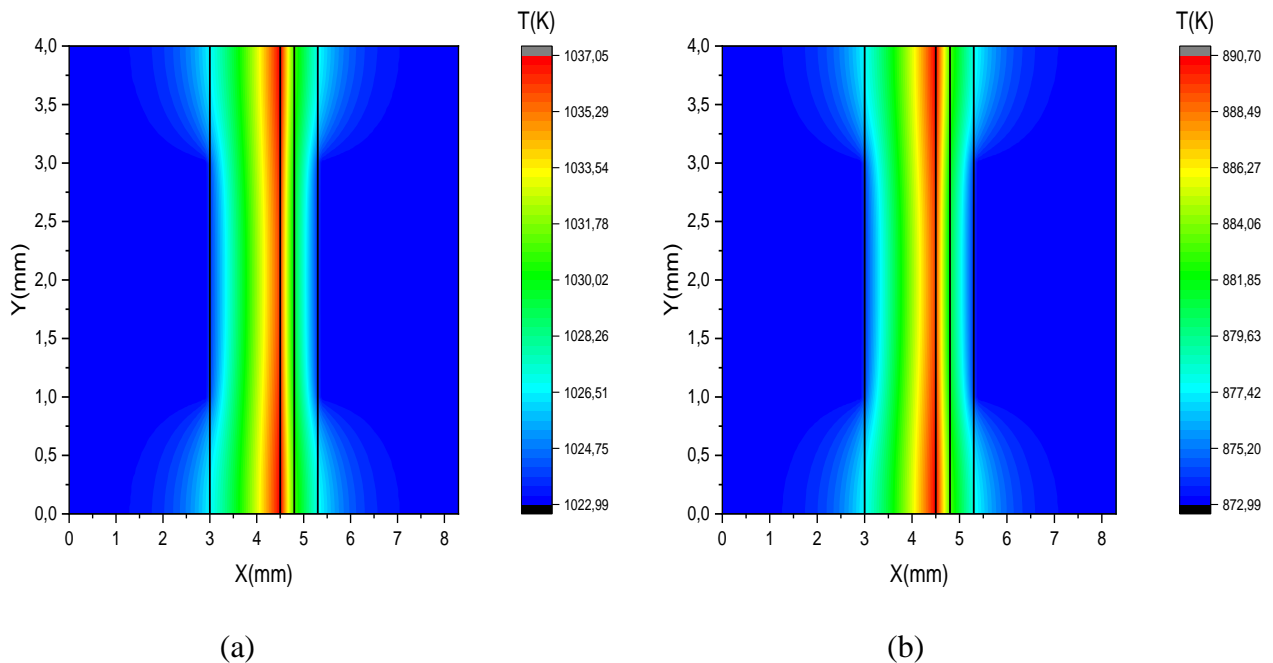


Figure IV.6 : distribution de température dans la cellule d'une SOFC sous l'effet de la source de chaleur due à la réaction chimique
(a) $T_{H_2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$, (b) $T_{H_2} = T_{air} = 873 \text{ K}$

En présence de la source de chaleur due à la réaction chimique à une densité de courant $i = 18000 \text{ A/m}^2$ (figure IV.6), on constate que la température maximale est localisée dans l'interface anode-électrolyte qui est le lieu de la réaction électrochimique. On constate aussi que l'élévation de la température est d'environ :

- ✓ $\Delta T = 17.7 \text{ K}$ lorsque $T_{H_2} = T_{air} = 873 \text{ K}$
- ✓ $\Delta T = 14 \text{ K}$ lorsque $T_{H_2} = T_{air} = 1023 \text{ K}$

IV.5. Effet de la source de chaleur due aux surtensions d'activation sur la distribution de température

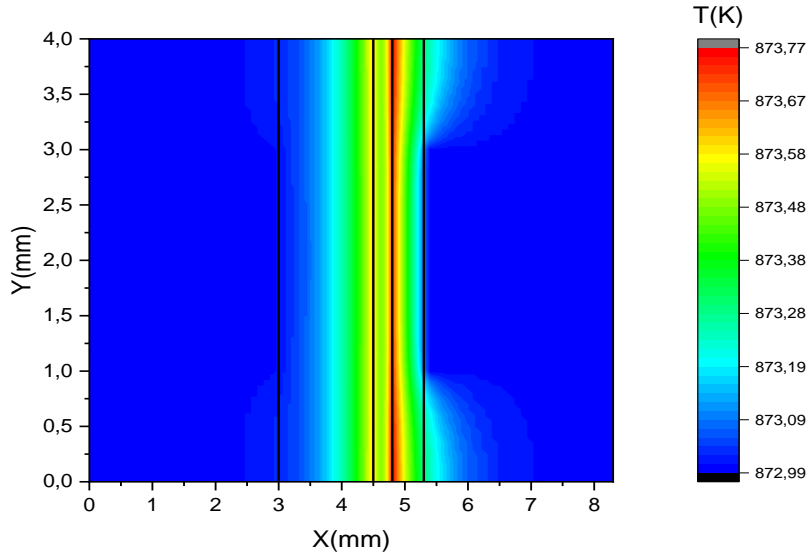


Figure IV.7: distribution de température dans la cellule d'une SOFC sous l'effet de la source de chaleur due aux surtensions d'activation

Sur la figure IV.7, on remarque que la température maximale est localisée à l'interface électrolyte-cathode, il y a aussi une légère élévation de température dans l'interface anode-électrolyte et l'interface cathode-interconnecteur est plus chaud que l'interface anode-interconnecteur.

L'élévation de température est d'environ 0,77 K est la température des gaz est prise égale à 873 K.

IV.6. Effet de la source de chaleur due aux surtensions de concentration sur la distribution de température

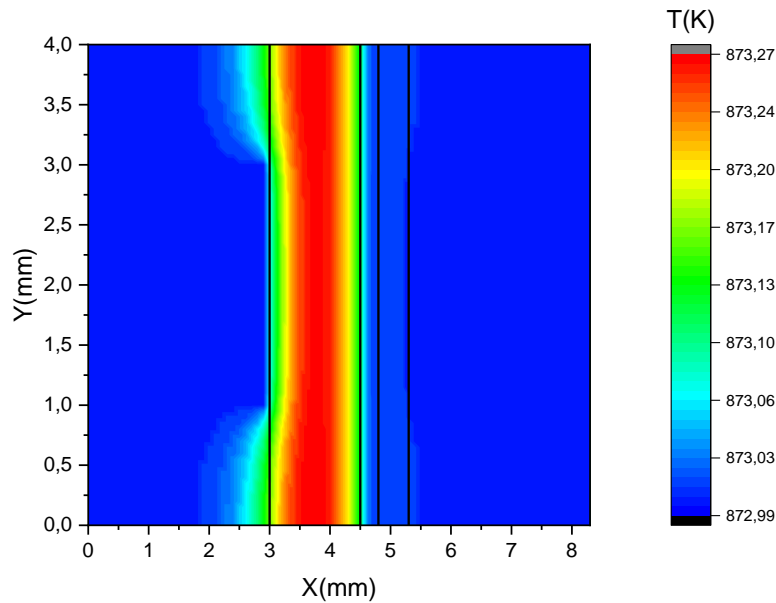


Figure IV.8: distribution de température dans la cellule d’une SOFC sous l’effet de la source de chaleur due aux surtensions de concentration

La distribution de température sous l’effet de la source de chaleur due aux surtensions de concentration à une densité de courant $i = 18000 \text{ A/m}^2$ et à des températures des gaz de 873 K est représentée sur la figure IV.8. On constate que la température maximale est localisée au milieu de l’épaisseur de l’anode, et que l’interconnecteur coté anode est légèrement plus chaud que l’interconnecteur coté cathode. Mais il faut noter que l’élévation de température dans ce cas est très faible car $\Delta T = 0.27 \text{ K}$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet des différentes polarisations sur le comportement thermique d'une cellule de pile à combustible de type SOFC. Pour cela nous avons d'abord présenté les différentes sources de chaleur pouvant exciter au sein de la cellule, ainsi que la localisation de ces sources. Puis nous avons présenté, au chapitre III, une modélisation du transfert thermique dans l'épaisseur de la cellule, où nous avons discrétisé l'équation de la chaleur par la méthode des différences finies, ce qui nous a permis d'obtenir un système d'équations qui a été résolu par une méthode itérative. Un programme en langage Fortran a été utilisé pour calculer la température dans l'épaisseur de la pile.

Ce travail nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- En présence de toute les sources de chaleur, la température maximale est toujours localisée à l'interface anode-électrolyte ;
- La température de la cellule augmente en augmentant la densité de courant ;
- A une densité de courant constante, si la température des gaz d'alimentation augmente, l'écart de température ΔT diminue ;
- La source de chaleur due à la réaction chimique a le plus d'influence sur l'augmentation de température au sein de la cellule ;
- La source de chaleur due aux surtensions ohmiques a une influence considérable sur l'élévation de température ;
- Les sources de chaleur dues aux surtensions de concentration et d'activation sont les moins influant sur l'augmentation de température.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] Toufik AZIB, «*Contribution à l'Etude d'Electro-générateurs à Pile à Combustible*», Thèse de Doctorat, 2010.
- [2] Lasгаа Habib Chaouki, « *Commande d'un convertisseur DC-DC dans les applications de pile à combustible*», mémoire de master, 2016.
- [3] K. Rajashekara, « *Propulsion system strategies for fuel cellvehicles* ». SAE Technical paperseries.
- [4] E. Santi, D. Franzoni, A. Monti, D. Patterson, F. Ponci, N. Barry, « A fuel cell based domestic un interruptible power supply ». Applied Power Electronics Conference, APEC'02, 2002, vol. 1, pp. 605-613.
- [5] A moins de 1000 €/kW, les piles à combustibles stationnaires ont un réel avenir. REE n° 2, février 2002, pp. 8-9.
- [6] G. K. Andersen, C. Klumpner, S. B. Kjaer, F. Blaabjerg, « A new green power inverter for fuel cell ». Power Electronics Specialists Conference, PESC'02, 2002, vol. 2, pp. 727-733.
- [7] Fuel Cell Handbook EG&G Technical Services, Inc., 6ème édition, novembre 2002.
- [8] P.nicolas ,recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC ,thèse de doctorat, mai 2010 ,université lille 1.
- [9] P.nicolas ,recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC ,thèse de doctorat, mai 2010 ,université lille 1.
- [10] <http://www.clubpac.net/>
- [11] Electric&Hybrid : vehicle technology international annual review 2005.
- [12] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/production-de-lhydrogene>
- [13] Fabric mauvy , les pile a combustibles produiront-elles lenergie propre de demain , institut de la chimie de la matiere condensée de bordeaux (ICMCB-CNRS) ,octobre 2004.
- [14] Y.A.CENGEL, M.A, BOLES, Thermodynamique une approche pragmatique.
- [15] Y.YANG, G.WANG, H.ZHANG, W.XIA, Comparison of heat and mass transfer between planar and MOLB-type SOFCs, journal of Power Sources vol177, pp.426433,

2008.

- [16] G .FONTES, Modélisation et caractérisation de la PEM pour des interactions avec les convertisseurs statiques, Pol mécanique de Toulouse (INPT), Toulouse, France, 2005. De doctorat, institut national .
- [17] A .ENNAJDAOUI, optimisation des conditions de par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Décembre 2009.
- [18] Z .PENG , etude des propriétés du transport deau et Développement d'une nouvelle structure de polymère pour l'optimisation de la gestion de l'eau d'une PEMFC , thèse de doctorat ,Ecole supérieure nationale de chimie de Montpellier ,Novembre 2012 .
- [19] Y .Y MSMOIJK, A .ZELICHE, Modélisation d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, Mémoire de master, Université de Jijel 2012.
- [20] A .THOMAS,G .MARANZANA , S ,DIDIERJEAN ,J.DILLET ,O ,IXIMIN ,Mesure de températures internes et de flux de chaleur dans une pile échangeuse de protons .
- [21] H , wu ,P Berg, X Li ,Non – isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells, Journal of Power Sources vols 165 ,P232-243,2007.
- [22] S.KJELSTRUO ,A.ROSJORDE ,Local entropy Production Heat and Water Fluxes Out of a One –dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cell ,2003 .
- [23] S.CHUPIN, Colligement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic, thèse de doctorat , Institut National Polytechnique de Lyon –aines 2009 .
- [24] J.RAMOUSSE, J .DESEURE, O .LOT TIN ,S, DIDIER . JEAN D .MAILLET , Modelling of heat ,mass and charge transfer in a PEMFC single cell Journal of power Sources vol . 145 ,pp416 ---427,2005.
- [25] Shuangqiao Yang, Tao Chen, Ying Wang, Zhenbo Peng, Wei Guo Wang. Electrochemical Analysis of an Anode-Supported SOFC. International Journal Electrochemical Science vol 8, pp.2330-2344, 2013.