

N° d'ordre : /2007/DM

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

MAGISTÈRE

EN

MÉCANIQUE

Option : ENERGÉTIQUE

PAR

SAIGHI SLIMANE

**ETUDE NUMERIQUE DE L'EFFET DES PHENOMENES DE
TRANSFERT DE CHALEUR, DE MASSE ET DE CHARGE SUR
LA PERFORMANCE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE
SOFC PLANAIRE**

Soutenu le:

Devant le Jury :

Dr. M. Si Ameer	Prof. U. de BATNA	Président
Dr. H. Ben moussa	M.C. U. de BATNA	Rapporteur
Dr. A/H. Moumi	M.C. U. de BISKRA	Examineur
Dr. C. Bougriou	M.C. U. de BATNA	Examineur

Année Universitaire 2006 / 2007

Remerciements

Avant tout je remercie mon dieu le tout puissant.

Je remercie ma mère et mon père.

Je remercie mon encadreur Docteur BEN MOUSSA Hocine qui m'a proposé ce sujet qui m'a guidé et corrigé ce mémoire.

Je remercie l'enseignante ZITOUNI Bariza qui m'a aidé et guidé le long de cette période de mémoire de magistère.

Je remercie l'enseignante OULMI Kafia qui m'a donné une poussée pour vaincre parfois des difficultés.

Je remercie tous les membres de jury, le président Professeur SI AMEUR Mohamed, Docteur BOUGRIOU Chérif et le Docteur MOUMI Abd el-hafid de l'université de Biskra.

Je remercie toute ma famille, mes amis, tous les enseignants du département de mécanique de l'université de Batna.

Je remercie toute l'équipe de la pile à combustible.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma mère et mon père qui me sont les plus chers
au monde

A mes frères et sœurs, à ma famille

A tous mes amis et collègues

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

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Généralités et état de l'art sur les piles SOFC

Introduction.....	3
I.1. Historique.....	3
I.2. Les différents types des piles à combustible.....	6
I.3. La pile a oxyde solide SOFC.....	9
I.3.1. Principe de fonctionnement et composants.....	9
I.3.2. L'électrolyte.....	10
I.3.3. Les électrodes.....	10
I.3.4. Les différentes structures de SOFC.....	11
I.3.5. Les différentes configurations géométriques de SOFC type planaire.....	13
I.4. Applications des piles à combustibles.....	13
I.4.1. Applications portables.....	13
I.4.2. Applications stationnaires.....	14
I.4.3. Applications embarquées.....	14
I.5. La modélisation thermodynamique et électrochimique des piles à combustibles.....	15
I.5.1. Energie libre de Gibbs, tension à vide.....	15
I.5.2. Rendement d'une cellule.....	17
I.5.3. Comparaison du rendement d'une pile à combustible avec celui d'un moteur Thermique.....	19
I.5.4. Variation des performances des piles à combustible.....	20
I.6. Etat de l'art sur les piles a combustibles SOFC	25
I.6.1. Modélisation numérique sur les phénomènes de transfert de chaleur.....	25
I.6.2. Piles à combustible à oxyde Solides Planaires.....	29
I.6.3. Piles à combustible à oxyde Solides Tubulaires.....	30

I.6.4. Piles à combustible à oxyde Solides à haute puissance.....	31
---	----

Chapitre II

Equations et modélisation numérique de SOFC

Introduction.....	32
II.1. Modélisation zéro dimension.....	32
II.1.1. Modèle de Pakalapati.....	32
II.1.2. Modèle d'Aguiar.....	34
II.1.3. Modèle de C.A. Burt.....	36
II.2. Modélisation bidimensionnelle.....	39
II.2.1. Modèle physique.....	39
II.2.2. Modélisation mathématique.....	39
II.2.2.1. Equations régissant les phénomènes.....	39
II.2.2.1.1. Electrolyte.....	39
II.2.2.1.1.1. Equation d'énergie.....	39
II.2.2.1.2. Anode.....	40
II.2.2.1.2.1. Equation d'énergie.....	40
II.2.2.1.2.2. Equation de conservation des espèces.....	41
II.2.2.1.2.3. Equation de conservation de mouvement.....	41
II.2.2.1.3. Cathode.....	42
II.2.2.1.3.1. Equation d'énergie.....	42
II.2.2.1.3.2. Equation de conservation des espèces.....	43
II.2.2.1.3.3. Equation de conservation de mouvement.....	43
II.2.2.1.4. Canaux (anodique et cathodique).....	44
II.2.2.1.5. Equation de continuité.....	44
II.2.3. Résolution numérique.....	45
II.2.4. Conditions aux limites.....	55
II.2.5. Organigramme de calcul.....	57

Chapitre III

Résultats et interprétations

Introduction.....	58
III.1. Modélisation zéro dimension.....	58
III.1.1. Tension et puissance de SOFC suivant les modèles de calcul.....	58
III.1.2. Tension et puissance de SOFC suivant les configurations géométriques.....	60
III.1.3. Tension, surtensions et puissance de SOFC.....	61
III.2. Modélisation bidimensionnelle.....	62
III.2.1. Influence des sources de chaleurs sur le champ de température.....	62
III.2.1.1. plan perpendiculaire au sens de l'écoulement.....	63
III.2.1.2. Plan parallèle au sens de l'écoulement.....	65
III.2.2. Effet des épaisseurs des électrodes et électrolyte sur les champs scalaires.....	67
III.2.2.1. Effet de la configuration géométrique avec les pertes ohmiques.....	67
III.2.2.2. Effet de l'épaisseur de la cathode sur le champ de température avec les pertes d'activation.....	68
III.2.2.3. Effet de l'épaisseur de l'anode sur les fractions massiques des deux espèces (hydrogène et vapeur d'eau).....	70
III.2.2.3.1. Hydrogène.....	70
III.2.2.3.2. Vapeur d'eau.....	72
III.2.2.4. Effet de l'épaisseur de la cathode sur la fraction massique de l'oxygène.....	73
III.2.3. Influence de modèle de calcul.....	75
III.2.3.1. Influence de modèle de calcul sur le champ de température.....	75
III.2.3.1.1. sans terme convectif.....	75
III.2.3.1.2. avec terme convectif.....	75
III.2.3.2. Influence de modèle de calcul sur le champ de fraction massique de la vapeur d'eau.....	76
III.2.3.2.1. sans terme convectif.....	76
III.2.3.2.2. avec terme convectif.....	76

III.2.4. Effet de perméabilité sur le champ de vitesse.....	77
Conclusion générale.....	79

Nomenclature

Paramètres	Significations	Unités
c_p	Chaleur spécifique	$J / kg.K$
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif	m^2 / s
e	Epaisseur	μm
E^0	Potentiel réversible standard	V
E	Potentiel idéal d'une cellule	V
E_{Nernst}	Potentiel de Nernst	V
E_{an}	Energie d'activation anodique	$J / mole$
E_{cat}	Energie d'activation cathodique	$J / mole$
F	Constante de Faraday	$C / mole$
i_0	Densité de courant d'échange	A / m^2
i	Densité de courant	A / m^2
j	Courant volumique	A / m^3
K	Constante d'équilibre	/
k_f et k_b	Constantes de réaction	s^{-1}
k_{an}	Facteur pré exponentiel	$\Omega^{-1}m^{-2}$
k_{cat}	Facteur pré exponentiel	$\Omega^{-1}m^{-2}$
κ	Perméabilité	m^2
M	Masse molaire	$g / mole$
n	Nombre des électrons	/
P	Pression	Pa
P^0	Pression de référence	Pa
P_k	Pression partielle de l'espèce k	Pa
R	Constante universel du gaz	$J / mole.K$
S_T	Source thermique	W / m^3
$S_{k,an}$	Source de masse de l'espèce k dans l'anode	$kg / m^3 .s$
$S_{k,cat}$	Source de masse de l'espèce k dans la cathode	$kg / m^3 .s$
S_u	Terme de Darcy suivant x	$kg / m^2 .s^2$
S_v	Terme de Darcy suivant y	$kg / m^2 .s^2$
T	Température	K
U_{cell}	Tension de cellule	V
u	Vitesse suivant la longueur des canaux	m / s
v	Vitesse suivant l'épaisseur de la cellule	m / s
W_{el}	Travail électrique maximal	$J / mole$
X	Fraction massique	/
Δc_{pr}	Déférence des chaleurs spécifiques	$J / mole.K$
ΔG	Variation de l'énergie de Gibbs	$J / mole$
ΔH	Quantité totale d'énergie thermique disponible	$J / mole$
ΔS	Variation d'entropie de formation	$J / mole.K$

Indices et exposants

<i>el</i>	électrique
0	condition standard
<i>act</i>	activation
<i>ohm</i>	ohmique
<i>conc</i>	concentration
<i>cat</i>	cathodique
<i>an</i>	anodique
<i>éle</i>	électrolyte
<i>eff</i>	effectif
<i>k</i>	composante
<i>TPB</i>	point de contact triple
<i>f</i>	fuel
<i>a</i>	air
<i>chi</i>	chimique
<i>A / E</i>	anode/électrolyte
<i>E / C</i>	électrolyte/cathode
<i>H₂</i>	hydrogène
<i>H₂O</i>	vapeur d'eau
<i>O₂</i>	oxygène
<i>L</i>	limite

Lettre grec

Paramètres	Significations	Unités
Δ	Variation	/
α	Coefficient de transfert de charge	/
η	Surtension	V
λ_{eff}	Conductivité thermique effective	W / m.K
σ	Conductivité électrique	$\Omega^{-1} . m^{-1}$
ρ	Masse volumique	kg / m ³
μ	Viscosité	kg / m.s
ε	Porosité	/

Introduction générale

Introduction générale

L'intérêt de trouver une alternative à l'utilisation des énergies fossiles n'est démontré aujourd'hui. Parmi les solutions envisagées, le vecteur hydrogène utilisé dans un convertisseur énergétique, la pile à combustible, est perçue comme l'une des solutions les plus propres.

L'énergie électrochimique issue de la réaction par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former l'eau peut être convertie en énergie électrique et en chaleur par la pile à combustible. Cette réaction peut se produire dans un domaine de température très large (80-1000°C)

La pile possédant le plus fort rendement est celle dans la température de fonctionnement est la plus élevée, la pile SOFC, conçue pour fonctionner à 1000 °C son atout majeur est sa capacité à co- générer de l'électricité et de la chaleur, le rendement total pouvant atteindre 85 %.

Les piles à combustible apparaissent comme l'un des moyens de production d'énergie pour le futur, en parallèle des énergies renouvelables, parce qu'elles ne produisent pas de polluants lorsqu'elles sont alimentées par de l'hydrogène pur. Les recherches sont essentiellement concentrées sur le développement de nouveaux matériaux et, pour une moindre part, sur des études de modélisation et développement de systèmes SOFC complets. Les piles SOFC travaillent à haute température, de l'ordre de 600 à 1000°C actuellement. Ces hautes températures peuvent, dans une certaine mesure, être avantageuses car la chaleur dégagée peut être mise à profit pour d'autres systèmes thermiques. Cependant, les contraintes résultantes sur le choix des matériaux (aspects mécaniques, chimiques, etc...) ont limité les développements technologiques et entraînent des coûts élevés. Aussi, l'enjeu majeur des recherches actuelles dans le domaine des SOFC est de diminuer la température de fonctionnement tout en conservant des propriétés optimales. D'où, le but de notre travail est de localiser la valeur maximale de la température en chaque élément de la pile. Pour un développement efficace de ce système électrochimique, une étude thermique tend à mieux comprendre les phénomènes à l'intérieur de la pile et prévoir le comportement sous l'effet des paramètres de fonctionnement, structurels et géométriques. Un grand nombre de paramètres physiques doivent être contrôlés comme les conductivités thermique et électrique, dimension des électrodes et électrolyte.

Les piles à combustibles à oxyde solide, Solide Oxyde Fuel Cell (SOFC) sont aussi appelés pile à combustibles au céramique puisqu'ils sont construites en céramique. De nouveaux matériaux sont en développement pour les utiliser dans les composantes du SOFC.

La pile à combustible SOFC est composée d'un électrolyte conducteur d'ions placé entre deux électrodes poreuses. Puisque le potentiel d'une seule pile est inférieure à 1V; un nombre de cellules sont groupés entres eux pour générer une puissance utilisable. L'inter connecteur lie l'anode d'une cellule à la cathode de la cellule adjacente dans l'empilement. Les conduites de gaz (fuel, air) sont aussi formées dans l'inter connecteur pour distribuer le gaz le long des électrodes. Il y a un nombre de géométrie possible ou ces composantes sont arrangées: SOFC planaire, Tubulaire, monolithique, segmenté.

Parmi les problèmes majeurs qui freinent l'utilisation des piles à combustible à électrolyte solide (SOFC), sa température de fonctionnement élevée entraînant le vieillissement prématuré de l'électrolyte solide. Dans le cadre de ce travail, une étude numérique de l'effet de la température et de la concentration sur la performance de la pile a été entamée.

Le mémoire se compose de quatre chapitres, le premier chapitre est consacré à une généralité sur les piles à combustible, le second est relatif à une étude bibliographique. Les équations représentant le phénomène physique se trouvent dans le chapitre trois. Le chapitre quatre regroupe les résultats et interprétations.

Le but de ce travail est de quantifier la consommation de l'hydrogène par une cellule de type SOFC sous les paramètres d'entrée et les paramètres géométriques de la pile.

a- Il s'agit de la température, de la pression de fonctionnement de la pile, les débits anodiques et cathodique et les fractions massiques de l'hydrogène et de l'oxygène à l'entrée des canaux.

b- l'effet de la configuration géométrique, anode, cathode et électrolyte supporté, ainsi que l'effet de la longueur de la pile sont aussi analysées.

c- les fractions massiques de l'hydrogène et la densité de puissance sont calculées suivant un modèle électromécanique zéro dimension (0D) et unidimensionnel (1D) combiné où la tension est imposée. Les résultats de l'étude numérique montrent la quantité d'hydrogène restante à la sortie du canal anodique sous l'influence de plusieurs paramètres.

Chapitre I
Généralités et état de l'art
sur les piles SOFC

Introduction

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

À l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie. L'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même. La batterie cesse de produire de l'électricité lorsque tout le réactant chimique est consommé, la batterie est alors déchargée. Dans une batterie secondaire, les réactants sont renouvelés par recharge, cela implique de remettre de l'énergie provenant d'une source externe dans la batterie. D'un autre côté, contrairement à ce qui se passe pour les batteries, dans une pile à combustible les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler.

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

I.1. Historique

On parle souvent des piles à combustible comme étant une technologie nouvelle. Pourtant, son invention remonte au XIX^{ème} siècle et est généralement attribuée à Sir William Grove. Celui-ci expérimente en 1839 une cellule hydrogène-oxygène (figure I.1) constituée d'électrodes de platine et d'un électrolyte acide (acide sulfurique).

Ce fut cependant Christian Friedrich Schoenbein qui, en 1838, observe par inadvertance le principe des piles à combustible en travaillant sur l'électrolyse. Dans son expérience, il

utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse. Le principe de l'électrolyse quant à lui, ayant été découvert dès 1806 par Sir Humphry Davy, obtenait de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'eau distillée dans des appareils en argent.

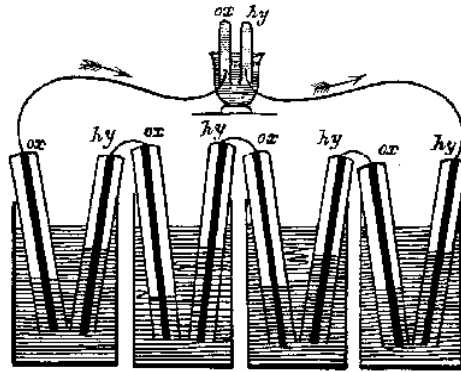


Figure I.1. Expérience de Sir W. Grove en 1839 [1].

Après quelques améliorations apportées à cette expérience, celle-ci tombe presque dans l'oubli au profit des machines thermiques, des accumulateurs et des piles électriques en vogue à cette période là. Cinquante ans plus tard, en 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements notamment avec l'introduction de catalyseurs² (platine) ou d'électrolytes pouvant être contenus dans des matrices poreuses en plâtre et en amiante. Ils baptisent cette technologie pile à combustible.

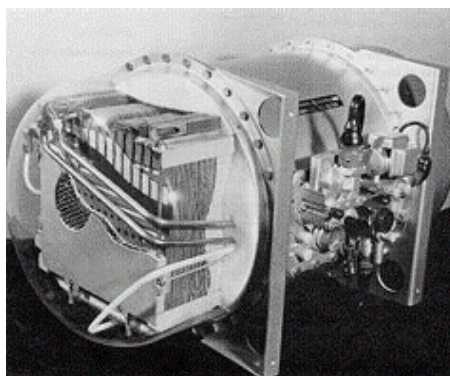


Figure I.2. Pile à combustible du programme Gemini [1].

En 1921, E. Baur met en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C), avec une anode de carbone, de l'oxyde de fer comme cathode, et des carbonates alcalins comme électrolytes. Mais c'est en 1956 que F.T.

Bacon et J.S. Frost démontrent la faisabilité d'un groupe de puissance de 6 kW qui engendre une certaine effervescence surtout dans le secteur de la recherche spatiale où des réalisations technologiques des piles sont effectuées par la NASA pour l'alimentation électrique des programmes Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric, figure 1.2), Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney) et des navettes spatiales qui sont d'ailleurs toujours employées à ce jour.

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

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

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

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

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

Aujourd'hui les industriels considèrent la pile à combustible comme une alternative attrayante aux sources d'énergie classiques. En effet, plusieurs études technico-économiques ont apporté des éclairages sur le potentiel de chacune des techniques de piles à combustible comparées aux moyens classiques que sont les moteurs thermiques et les turbines à gaz en cogénération.

Au terme de ces études, il se confirme principalement que l'hypothèse qui pèse sur l'avenir des piles à combustible est la capacité des constructeurs à baisser les coûts de production et à améliorer leur durée de vie. On avance qu'à 1000 €/kW, elles ont, en stationnaire, un réel avenir [1].

I.2. Les différents types des piles à combustible

En règle générale, les piles à combustible sont classifiées selon le type d'électrolyte utilisé, à l'exception des piles de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui n'est autre qu'une pile PEM utilisant du méthanol comme carburant qui est directement envoyé à l'anode.

La deuxième caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement. On distingue les piles à basse température qui englobent quatre technologies à savoir les piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cell), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les piles à méthanol direct ou DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) et les piles à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Les piles haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux technologies ont été développées, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide ou SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) [1].

I.2.1. 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 purs. 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 catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif comme l'aluminium permettant de réduire le coût global de fabrication de cette technologie. Pour les plaques bipolaires, on utilise le magnésium métallique ou des composés de graphite [1].

I.2.2. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)

C'est la technologie la plus prisée pour les applications dans les transports 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 diminuant ainsi l'efficacité de la pile. Quant aux plaques bipolaires, elles peuvent être conçues de trois manières différentes à savoir en composite, en métal ou en graphite [1].

I.2.3. Pile à méthanol direct (DMFC)

Le nom de cette pile prête à confusion. En effet, c'est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant qui est directement en contact avec l'anode et non comme on le croirait, une pile qui utilise du méthanol comme source d'hydrogène par un reformage externe. 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 [1].

I.2.4. 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.

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 [1].

I.2.5. Pile à carbonate fondu (MCFC)

Le développement de ces piles a commencé plus récemment. Elles sont ainsi considérées comme des piles de seconde génération, car apparues bien après les piles fonctionnant à basses températures.

Ces piles fonctionnent à des températures élevées 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 CO_2 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 ($LiAlO_2$). 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 [1].

I.2.6. Pile à oxyde solide (SOFC)

La caractéristique principale de cette pile est qu'elle fonctionne à hautes températures. 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 Zircone (ZrO_2) dopé avec de l'yttrium (Y^{3+}), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O^{2-}).

Contrairement aux autres technologies, la pile à oxyde solide peut être de forme tubulaires ou planaires [1].

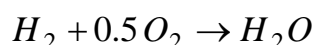
Tableau I.1. Caractéristiques actuelles des différents types de piles à combustibles [2], [1].

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane échangeuse de protons	Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et KCO_3	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$
Type de charge transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement (en °C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1000
Combustible	H_2	H_2	méthanol	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air
Puissance	100 kW	10 kW	5 kW	250 kW	100 kW	10 kW
Applications actuelles	Statiques, transport, spatial	Statiques, transport, spatial	Statiques, transport	Statiques bateau, trains	Statiques, bateau	Statiques
état	Marché	Développem ent	recherche	Marché	recherche	recherche

I.3. La pile a oxyde solide SOFC:

I.3.1. Principe de fonctionnement et composants.

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la figure I.3. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène ou hydrocarbure) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. La réaction globale est la suivante [3] :



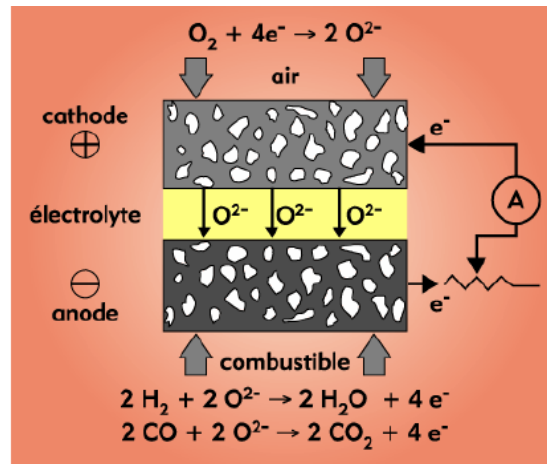


Figure I.3. Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC [3].

I.3.2. L'électrolyte.

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{-2} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuit entre les électrodes. Pour le matériau d'électrolyte [3]:

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{-2} de l'ordre de 0,1 S/cm à 900°C,
- Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < pO_2 < 0,2$ atm),
- Être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques,
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

I.3.3. Les électrodes.

- La cathode :

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



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{-2} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple ou

triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus peut être résumé par la réaction (1) selon la notation de Kröger et Vink.

Pour le matériau de cathode [3]:

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

- L'anode :

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



Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte/anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions [3] :

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

I.3.4. Les différentes structures de SOFC

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

- Planaire
- Tubulaire
- Monolithique

Ces trois technologies offrent des performances différentes. La technologie tubulaire est dans l'immédiat la plus simple à concevoir. Les deux autres technologies se mettent difficilement en place avec des problèmes d'étanchéité dus à la dilatation des matériaux dans les hautes températures [4].

I.3.4.1. Structures planaires

La technologie à géométrie plane; figure I.4. (a) offre de meilleures performances en terme de puissance spécifique. Mais elle apparaît plus délicate à mettre en œuvre avec

notamment des problèmes d'étanchéité rencontrés lors de la dilatation des matériaux dans les hautes températures.

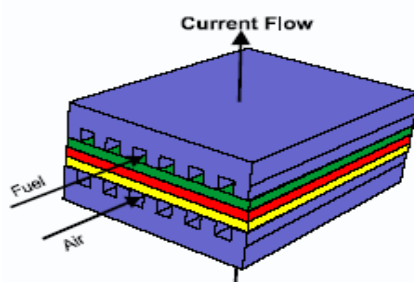
Plusieurs sociétés ont vu le jour ces dernières années, dont une société en Australie créée dès 1992, qui a prévu pour 2002 des générateurs de 25 à 100 kW et plus. D'autres sociétés américaines Ztech ou Sofco tentent également d'offrir à court terme des solutions attractives comme des systèmes piles de 250 kWe couplés à des turbines à gaz. L'objectif fixé par ces sociétés est de faire baisser le prix du kWe à 500€ (1000€ pour la structure tubulaire actuellement). En Grande Bretagne, Rolls Royce étudie un concept dit Ingrate de planer SOFC, constitué de modules membrane électrode multicellulaires, avec des techniques de dépôts en phase vapeur ou par impression. Ce concept, en phase de développement, devrait atteindre des coûts inférieurs à 300 euros par kWe [4].

I.3.4.2. La structure tubulaire

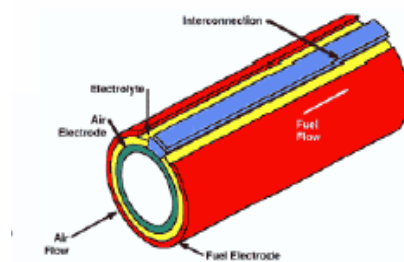
La technologie à géométrie tubulaire; figure I.4. (b) est développée depuis plus de vingt ans aux Etats Unis par le groupe Westinghouse. Depuis 1998, ce groupe investit 200 millions d'euros afin de commercialiser cette technologie en 2003 sur le marché des générateurs de 250 kW de puissance. Les prix visés avoisinent les 1000 euros le kWe, ce qui représente un prix assez compétitif pour la cogénération de puissance de type industriel. Les installations de type pile à combustibles étant très souples, Siemens Westinghouse a également projeté de construire une « mini centrale de 3MWe en assemblant plusieurs modules de 250 kWe, couplés à une turbine à gaz, dont le rendement global sera proche de 75% [4].

I.3.4.3. Structures monolithiques

La technologie monolithique permet une plus grande compacité et des densités de courant plus élevées figure I.4 (c). En effet, la puissance spécifique attendue est proche de $4\text{kW}/\text{dm}^3$. Cependant, peu d'informations sont disponibles sur l'état d'avancement de cette technologie développée par le groupe Américain Honeywell.



(a) SOFC Planaire



(b) SOFC tubulaire

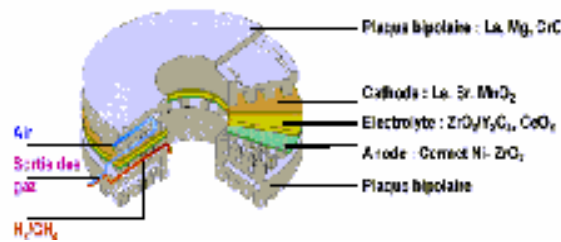
(c) *monolithique*

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

I.3.5. Les différentes configurations géométriques de SOFC type planaire

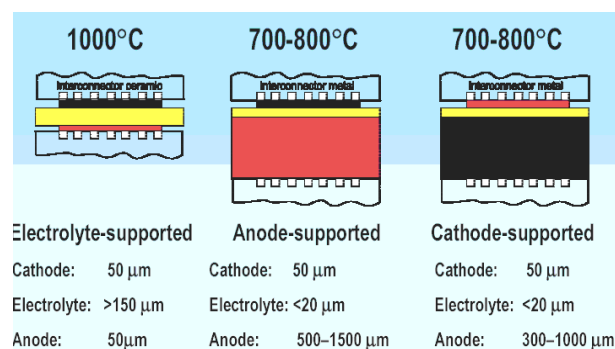


Figure I.5: Différentes configurations de SOFC planaire

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

I.4. Applications des piles à combustibles

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

I.4.1. Applications portables

Celles-ci incluent le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W. Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou

de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement [1].

I.4.2. Applications stationnaires

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

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

Dans le deuxième domaine, plusieurs projets sont également en cours de réalisation.

Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle. Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible [1].

I.4.3. Applications embarquées

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible vers le début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou marchandises) exige une durée de fonctionnement bien plus importante [1].

I.4.3.1. Véhicules légers

Tous les constructeurs américains, japonais ou européens ont déjà sorti des prototypes et prévoient des pré-séries dont l'échéance a tendance à reculer d'une année tous les ans.

Les constructeurs vendront probablement à perte pour ouvrir le marché et acquérir de l'expérience. La technologie ne devrait devenir financièrement rentable qu'à partir de 2010 voire 2020. A l'horizon de 2030, ce sera le marché mondial qui sera visé avec une production annuelle qui pourrait atteindre 10 à 20 % du marché. La technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC, même si quelques expériences utilisent l'AFC ou la PAFC. Le coût objectif de cette filière est d'environ 130 €/kW pour l'ensemble de la chaîne de traction dont un tiers pour la pile seule.

I.4.3.2. Véhicules lourds

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993. La compagnie canadienne Ballard Power Systems a fait office de pionnier avec 6 autobus (pile PEM), qui ont aujourd'hui achevé leurs tests en service régulier à Vancouver et à Chicago. La compagnie allemande Daimler-Chrysler, sur la base de la même technologie que Ballard a annoncé le lancement d'une pré-série de 30 bus, en vue d'une mise en service dans plusieurs villes européennes. Compte tenu de la durée de vie attendue pour ce type de véhicule, les systèmes développés se rapprochent des systèmes stationnaires.

A côté de ces applications routières, certains constructeurs pensent à un tramway propre et sans caténaire, utilisant une pile à combustible.

Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile SOFC, au niveau du MW ou plus, essentiellement comme source d'appoint ou de secours.

I.5. La modélisation thermodynamique et électrochimique des piles à combustibles.

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

I.5.1. Energie libre de Gibbs, tension à vide

Généralement, un bilan d'énergie nécessite la connaissance de l'énergie apportée à un système et de celle qu'il fournit. Dans le cas des piles à combustible, l'énergie fournie est électrique et thermique et est facilement quantifiée. L'énergie apportée représente l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile (figure I.6). Cependant, la définition de cette énergie peut présenter quelques ambiguïtés.

Pour une réaction électrochimique, on se base sur l'énergie libre de Gibbs qui représente l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements de pression ou de volume [1]. En effet, ces derniers n'interviennent pas dans la conversion d'énergie dans la pile à combustible puisque la réaction électrochimique a lieu à pression et température constantes.

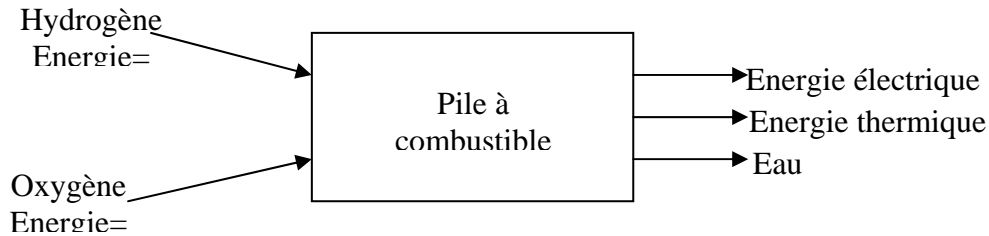


Figure I.6. Entrées/sorties d'une pile à combustible [1].

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

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

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

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



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

L'utilisation de ΔG dépend de la température et de l'état liquide ou gazeux des produits (tableau I.2).

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

Tableau I.2. Variation de l'énergie de Gibbs de la réaction H_2/O_2 pour différentes températures [1]

Le travail électrique maximal (W_{el}) obtenue par une pile à combustible fonctionnant à température et à pression constante est donné par la variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction électrochimique [2], [1] :

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

$$\text{D'où } E = -\frac{\Delta G}{n.F} \quad (7)$$

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

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

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

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

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

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

I.5.2. Rendement d'une cellule

Le rendement d'une conversion d'énergie est défini comme étant la quantité d'énergie électrique produite relative à la variation de l'enthalpie (communément référencée à l'énergie thermique) qui est dégagée lorsqu'un réactant réagit avec un oxydant [1] :

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

Avec η rendement.

Dans le cas idéal d'un convertisseur électrochimique tel que les piles à combustible, la variation de l'énergie libre de Gibbs de formation ΔG de la réaction est disponible comme

énergie électrique utile à la température de conversion. Le rendement d'une pile à combustible s'exprime donc par :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec η_{el} rendement électrique.

Il est aisé de constater que lorsque la tension d'une cellule est élevée, on obtient un meilleur rendement électrique. Cependant, cela correspond à de faibles densités de puissance (figure I.7).

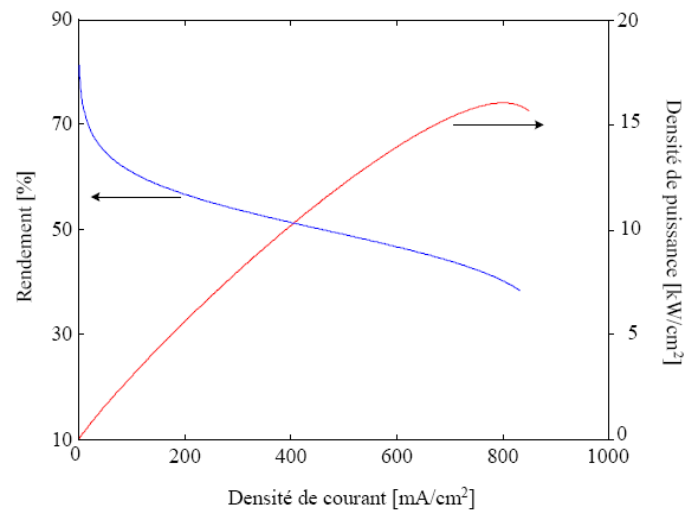


Figure I.7. Rendement (bleu) et puissance (rouge) de la pile à combustible [1].

I.5.3. Comparaison du rendement d'une pile à combustible avec celui d'un moteur Thermique

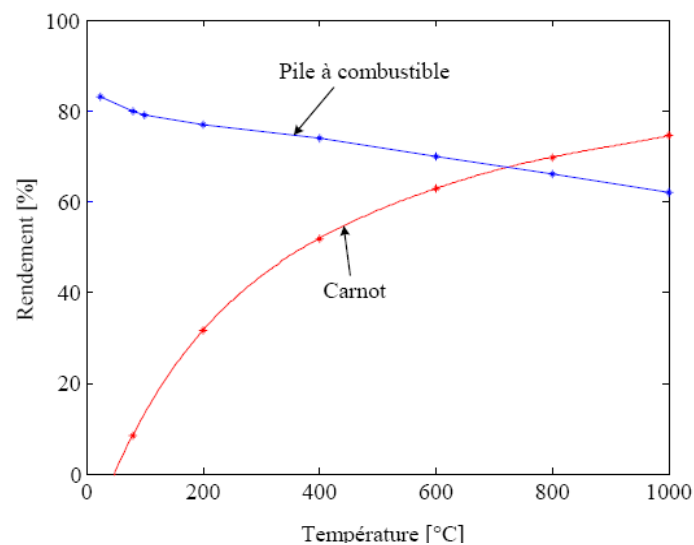


Figure I.8. Comparaison des rendements d'une pile à combustible et d'un moteur thermique [1].

On mentionne souvent que les piles à combustible ont un meilleur rendement que les moteurs thermiques car elles ne sont pas sujettes aux limitations du cycle de Carnot et donc, ne sont pas soumises au deuxième principe de la thermodynamique. Néanmoins, cela n'est pas toujours vrai, en particulier à températures élevées (figure I.8).

I.5.4. Variation des performances des piles à combustible

Les performances des piles à combustible peuvent être affectées par plusieurs variables de fonctionnement (température et pression, utilisation des réactifs, densité du courant) et autres facteurs (impureté des gaz, vieillissement) qui influencent le potentiel théorique de la cellule [2].

I.5.4.1. Performances idéales

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

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

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

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

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

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

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène produit de l'eau, mais lorsque le combustible utilisé contient du carbone, du dioxyde de carbone est aussi produit. Pour les MCFC, le dioxyde de carbone est nécessaire à la réaction à la cathode pour maintenir une concentration en CO_2 constante dans l'électrolyte.

Le CO_2 étant produit à l'anode et consommé à la cathode dans les MCFC, et les concentrations à l'anode et à la cathode n'étant pas nécessairement égales, l'équation de Nernst exprimé comme suit [2].

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

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

La force électromotrice peut également être exprimée comme la variation d'énergie libre lors de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. On montrera plus tard que la variation d'énergie libre augmente lorsque la température de la pile décroît et que le potentiel idéal d'une pile est proportionnel au changement de l'énergie libre standard. La figure I.9 montre la relation entre le potentiel standard (E^0) et la température.

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

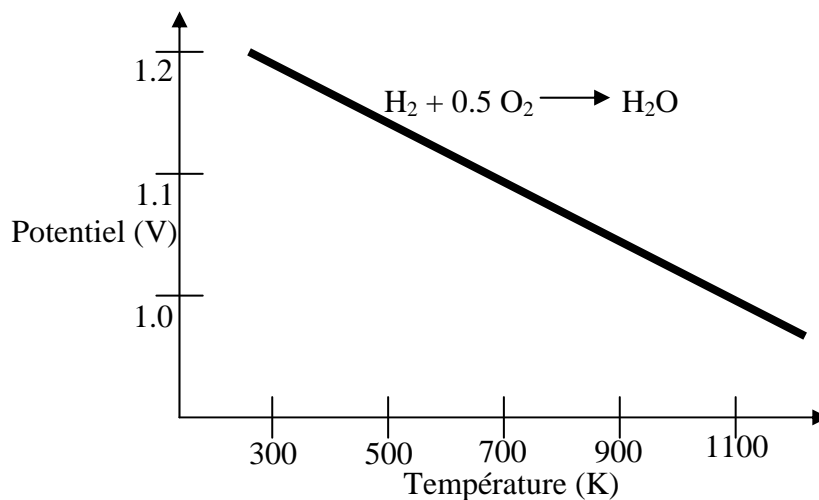


Figure I.9. Évolution du potentiel en fonction de la température [2].

Pour la réaction générale on a [2], [1]:



Le changement d'énergie libre s'exprime par:

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

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

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

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

I.5.4.2. Performances actuelles

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

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

La tension utilisable lorsque la pile est parcourue par un courant raisonnable, s'éloigne de l'équilibre à cause des pertes irréversibles montrées à la figure I.10. De nombreuses sources contribuent à des pertes irréversibles dans une pile à combustible.

Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources: la polarisation d'activation (η_{act}), la polarisation ohmique (η_{ohm}), et de la polarisation de concentration (η_{conc}). Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel idéal E , une chute de la tension V [2], [1]:

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

Comme on peut le constater sur la figure I.10, à faible densité de courant, la polarisation d'activation est dominante. Les pertes ohmiques, qui sont directement proportionnelles à la densité de courant, deviennent ensuite prépondérantes sur une large gamme de densité de courant. Et enfin, à hautes densités de courant, les pertes dues au transport du gaz deviennent dominantes.

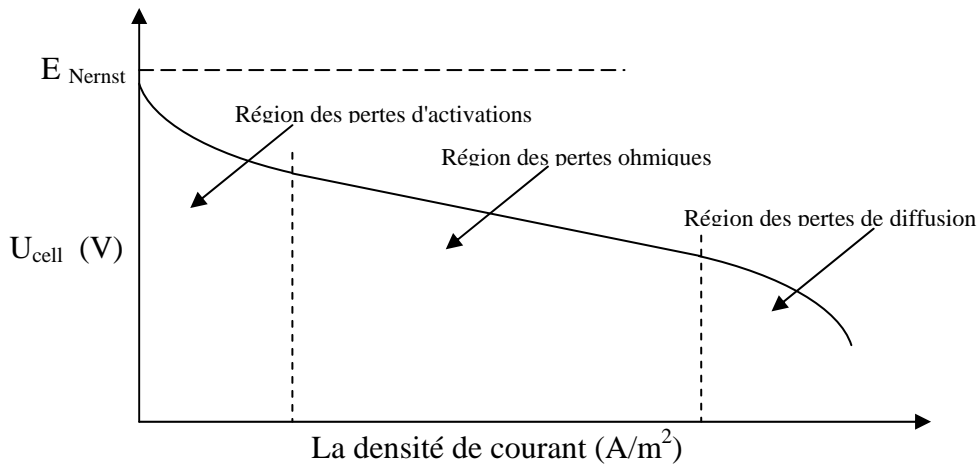


Figure I.10 : Différentes pertes de tension en fonction de la densité de courant
Au niveau d'une P A C [2], [1].

I.5.4.2.1. Polarisation d'activation (Charge transfert kinetics)

La polarisation d'activation est présente quand le taux d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlé par le ralentissement de la cinétique pour cette électrode. En d'autres termes, la polarisation d'activation est directement liée au taux de la réaction électrochimique. Dans les deux cas, pour qu'une réaction chimique ou électrochimique puisse démarrer, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation. Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation (η_{act}) sont supérieures à 50-100 mV, η_{act} est décrit par l'équation générale suivante [2], [1]:

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

Où α est le coefficient de transfert électronique.

I.5.4.2. 2. Polarisation ohmique

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante [2], [1]:

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

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

I.5.4.2.3. Polarisation de concentration (Mass Transport)

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

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

On peut exprimer ces pertes par l'équation suivante [2], [1]:

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

Où i_L est la densité de courant limite.

I.6. Etat de l'art sur les piles a combustibles SOFC

La transformation d'énergie chimique en énergie électrique dans la pile SOFC est basée sur une réaction d'oxydoréduction, dans laquelle l'hydrogène et l'oxygène réagissent pour former de l'eau. Pour une utilisation efficace de ce système électrochimique, la modélisation mathématique tend à mieux comprendre les phénomènes à l'intérieur de la pile et prévoir le comportement sous l'effet des paramètres de fonctionnement, structurel et géométrique. Plusieurs travaux antérieurs sur SOFC ont été abordés. Plusieurs travaux antérieurs ont été abordés concernant la modélisation thermoélectrique de la pile SOFC pour simuler la performance d'une pile SOFC sous des conditions de fonctionnement et des facteurs géométriques différents.

I.6.1. Modélisation numérique des phénomènes de transfert de chaleur

Jason LeMasters [5], a développé un code informatique en différence finie, capable d'exécuter des calculs de conception préliminaires pour l'analyse des contraintes thermiques qui peuvent avoir lieu dans les piles à combustible à oxyde solide. Ce modèle analyse la fabrication, le démarrage (start-up) et opère dans les conditions de fonctionnement en état stationnaire. Ce code a été minutieusement modelé pour inclure des changements significatifs (la structure), des nouvelles sources de chaleur (électrochimiques), des conditions de flux et des différentes propriétés des fluides (air température élevée et hydrogène). Ce code était comparé au code commercial avec FLUENT.

Eduardo Hernandez-Pacheco [6], a développé un modèle électrochimique thermique pour simuler la performance d'une pile à combustible à oxyde solide sous des conditions de fonctionnement différentes et des facteurs géométriques. La température, le courant, la distribution du gaz et le carburant utilisé ont été calculés avec le modèle dans différentes régions. Les résultats de modélisation ont montré de bons résultats pour des réductions de gradients de température à l'intérieur de la pile.

Srividya Valluru [7], son travail caractérise les contraintes thermiques surgissant pendant le fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide planaire. Ce facteur est important pour l'efficacité de ce genre de pile. Les contraintes thermiques sont calculées à partir des champs température en utilisant le code ANSYS. Une approche d'analyse de contrainte thermique couplée est mise en oeuvre pour un modèle en deux et trois dimensions.

V.T. Srikar et al. [8], se sont intéressés aux piles SOFC miniaturisées, ils considèrent une configuration planaire avec électrolyte supporté et en utilisant un modèle analytique simple. L'analyse de perte d'énergie en raison de la conduction de chaleur met en évidence

l'importance efficace de l'isolation thermique. Cette analyse avec des considérations géométriques, permet l'identification d'une structure qui réduit simultanément au minimum les pertes thermiques et assure une bonne stabilité suffisante. Le développement d'arrangements pour l'isolement thermique de micro dispositifs de pile à combustible est donc un secteur important de recherche.

Jinliang Yuan et al. [9], analysent numériquement le flux du gaz et le transfert thermique dans un le canal anodique d'une pile SOFC dans le cas tridimensionnel. Ils montrent que parmi des divers paramètres, la configuration du canal et les propriétés de la couche anodique poreuse ont des effets significatifs tant sur le flux du gaz que sur le transfert thermique.

Masayuki Suzuki et al. [10], évoquent une série de simulation numérique pour voir l'influence des transferts couplés (chaleur et masse) avec des réactions électrochimiques dans une pile de type SOFC planaire. Les résultats montrent que les pertes de tension sont principalement dues à la résistance interne dans l'inter connecteur et la surtension d'activation des électrodes. La différence de température dans la pile devient plus grande lorsque la longueur de la cellule augmente. En se basant sur les résultats, ils proposent une conception améliorée de pile, qui utilise un matériau de résistance électrique basse et haute conductivité thermique. La tension calculée de la pile nouvellement conçue est environ 7 à 10 % plus haute que celle de la pile conventionnelle, de plus, la température maximale est réduite de 10 à 40 K.

David L. et al. [11], ont étudié le transfert radiatif dans les électrodes et l'électrolyte, aussi bien que le transfert radiatif entre le carburant et les canaux véhiculant le flux d'oxygène. Les auteurs montrent que le mode de transfert radiatif est prépondérant et étudient les pertes de chaleur par conduction. Ces modes doivent être pris en considération durant la conception de la pile et ont une importance critique pour la gestion efficace thermique de la pile à haute température. Ils ont discuté la quantité et les effets radiatifs dans les matériaux constituant ce type de pile (SOFC).

Y. Inui et al. [12], se penchent sur le problème de la durée de vie de la céramique utilisée dans les piles SOFC et élucident que les très hautes températures provoquent des contraintes thermique dans la céramique. La distribution de température dans la pile, devrait être gardée aussi constante que possible durant l'opération de charge. En considérant ce fait, les auteurs optimisent numériquement les paramètres d'exploitation comme la température de gaz d'admission.

P.F. van den Oosterkamp [13], cite que l'état actuel de l'art du développement des piles à combustible repose sur la connaissance des phénomènes des transferts thermiques. Aussi, tant

dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) que les piles à combustible à oxyde solide lui-même, le transfert thermique est une question critique. L'auteur montrera les implications du transfert thermique de pile à combustible à son architecture totale.

K.J. Daun et al. [14], montrent qu'à cause de leurs hautes températures d'exploitation, le transfert thermique radiatif peut jouer un rôle important dans l'électrode et les couches d'électrolyte de piles à combustible à oxyde solide. Ils présentent une caractérisation détaillée des propriétés radiatives et thermo physiques des matériaux composites, qui sont utilisés pour définir un modèle 2D simple incorporant les caractéristiques de transfert thermique de l'électrode et les couches d'électrolyte de la pile SOFC type planaire. Par la suite, l'importance de radiation thermique est évaluée en comparant le champ de température obtenu utilisant un modèle de conduction avec celui obtenu en utilisant un modèle couplés conduction/radiation. Contrairement à une certaine littérature publiée, ces résultats montrent que le transfert thermique de radiation a un effet négligeable sur le champ de température dans ces composants et ne doit pas être adapté dans les modèles thermiques complets de SOFC planaire.

Pakalapati [15] a présenter une nouvelle stratégie pour modéliser les piles à combustible conservent les détails importants de distributions tridimensionnelles à l'intérieur des composants d'une Pile à combustible à oxyde Solide (SOFC). L'objectif est de développer un nouveau modèle réduit pour la modélisation tridimensionnelle passagère de SOFCS. La réduction de la complexité est réalisée en utilisant des modèles unidimensionnels pour les canaux du gaz et la modélisation tridimensionnelle pour des régions solides et poreuses.

Une autre caractéristique unique de la nouvelle approche est le modèle d'électrochimie qui calcule le saut potentiel électrique à travers l'anode/électrolyte et les interfaces de cathode/électrolyte séparément. Le modèle d'électrochimie est évalué séparément, validé et incorporé ensuite dans le modèle SOFC. Le code informatique pour le modèle est développé sur la base du Navier. Le nouveau modèle à l'avantage de temps plus rapidement exécuté pour des simulations passagères comparées à un modèle tridimensionnel complexe en résolvant presque tant de détails. Cela fait le nouveau modèle plus approprié pour modéliser la multi cellule SOFC des piles consistant de bien 50 cellules. Après la validation, des études paramétriques ont été exécutées pour étudier l'effet de paramètres comme l'épaisseur d'électrolyte, le coefficient de transfert thermique convective etc..., qui a rapporté des résultats intéressants. La dépendance de température de conductivité électrique des matériaux de la pile SOFC a été trouvée pour faire la distribution plus d'uniforme dans la configuration

de co-courant et plus non uniforme dans la configuration de contre-courant. On a montré que tandis que des électrolytes plus minces donnent la meilleure production de puissance, ils produisent la distribution actuelle fortement non uniforme à l'intérieur du SOFC. Les phases de démarrage (start-up) d'un co-courant SOFC ont été simulées et il a été observé qu'il prend environ 30 minutes pour la cellule pour atteindre l'état stable.

On propose un nouveau modèle pour la modélisation de la pile à combustible qui est moins complexe qu'un modèle tridimensionnel, mais résout toujours des distributions tridimensionnelles importantes à l'intérieur les composants de la pile. Le nouveau modèle pseudo tridimensionnel est une combinaison de modèle tridimensionnel pour des régions solides et poreuses et un modèle unidimensionnel pour des canaux du gaz. Un nouveau modèle d'électrochimie a été développé pour l'utilisation dans la modélisation tridimensionnelle des Piles à combustible à oxyde Solides qui calcule les différences potentielles électriques à travers l'anode/électrolyte et les interfaces de cathode/électrolyte séparément.

Une étude paramétrique a été exécutée pour étudier l'effet de taille de réseau, la conductivité électrique variable, l'épaisseur d'électrolyte et le coefficient de transfert thermique convectif sur les prédictions pour le cas d'essai de référence.

Il a été démontré que la dépendance de température de la conductivité électrique des matériaux de la pile à combustible est un aspect important qui doit être pris en compte dans la modélisation multidimensionnelle pour éviter des erreurs majeures dans des distributions calculées.

La dépendance de température de la conductivité électrique cause plus de distribution uniforme dans la configuration de co-courant et une distribution plus non uniforme dans la configuration de contre-courant

Ke An [16]. L'analyse d'élément finie (FEA) a été validée et utilisée pour calculer la distribution de contraintes et les contraintes maximales pour l'essai de force bi axial. La performance de la cellule SOFC dégradé après le vieillissement avec/sans la polarisation comparée à l'état initial, qui a été attribué à la diminution de la conductivité d'électrolyte.

On a montré la charge pour avoir l'impact sur la performance en ralentissant le taux diminuant de la résistance du SOFCS. Une multi physique 3-D le modèle d'élément fini a été utilisé pour simuler la performance de la moitié de la cellule SOFC. La densité de charge et la conductivité ionique des cathodes ont montré beaucoup d'influence sur la performance du SOFC. La performance Prévue et observée a été comparée.

I.6.2. Piles à combustible à oxyde Solides Planaires

Suivant la référence [17], en 1994, **Achenbach** a présenté une première étude moderne minutieuse sur la simulation de performance de SOFC planaire. Dans son modèle mathématique tridimensionnelle et instationnaire, il a évalué quantitativement l'effet des charges sur la tension cellulaire. Les résultats de ce modèle ont mené à quelques conclusions utiles qui sont toujours applicables à la recherche de pile à combustible, comme l'importance relative d'échange de chaleur radiatif d'une pile à l'environnement à travers une gamme de hautes températures d'exploitation pour la plupart des configurations de facteur de vue communes. Cependant, il a négligé des phénomènes physiques importants dans la pile, comme l'importance de contraintes thermiques internes et leur effet sur la fiabilité de matériau. **Yakabe** a aussi présenté un modèle de transfert de chaleur et de masse dans l'anode de la pile SOFC planaire soutenu sur l'anode en 2000. Leur modèle a utilisé la méthode de volume fini de décrire les phénomènes de transport. Le modèle d'**Yakabe** a utilisé la Loi de Darcy pour examiner l'écoulement de gaz dans l'anode poreuse et a essayé de précisément caractériser la polarisation de concentration.

En 2003, **Petruzzi** et d'autres. Proposé un modèle thermodynamique électrochimique pour des systèmes SOFC plats pour simuler le démarrage (start-up), réchauffez, rafraîchissez-vous en bas et des conditions de fonctionnement stables. Leur modèle a compté un tridimensionnel "le code de géométrie" développé dans MATLAB qui pourrait utiliser des conditions de fonctionnement variantes et empiler des matériaux, mais cela a ou besoin d'être réévalué pour chaque changement de la géométrie de pile complète.

Recknagle. A aussi développé un outil de simulation pour modéliser les piles à combustible d'oxyde solides planaires qui ont combiné un code de simulation de dynamique des fluides informatique commercial avec une méthode de calcul d'électrochimie séparément validée. On a proposé des conditions aux limites cycliques et adiabatiques pour les différentes parties de la structure planaire et le modèle à deux parties a été alors utilisé pour prévoir l'écoulement de gaz dans l'anode et dans la cathode.

Aguiar et d'autres. Aussi développé un modèle qui pourrait représenter tant co-courant que l'opération de contre-courant. Leur modèle a inclus des réactions électrochimiques de base et la masse et les bilans énergétiques pour une température intermédiaire soutenue sur l'anode de la pile SOFC planaire. Ce modèle a confirmé qu'une entente de contre-courant a poussé à tremper des gradients de température et des distributions de densité actuelles inégales.

Aguiar et d'autres. Plus loin démontré que les potentiels d'activation de cathode, suivis par des potentiels d'activation d'anode et la polarisation ohmique, ont causé les plus grandes

perdes de tension. En 2004, **Larrain** et d'autres. Utilisé cette technique pour développer un modèle qui pourrait alors varier ces éléments pour aboutir aux configurations de pile à combustible différentes, le modèle pourrait calculer la distribution de concentrations, des taux de réaction et des températures, aussi bien que des résultats de performance complets.

En outre, **Roos**. A essayé d'évaluer quantitativement l'effet de porosité d'électrode sur le comportement de système. Leur modèle fourni la densité de la température et des distributions d'espèce.

I.6.3. Piles à combustible à oxyde Solides Tubulaires

En 1999, **Hall** et d'autres. Simulé l'opération passagère de SOFC tubulaire utilisation d'un modèle numérique unidimensionnel. Bien qu'il se soit concentré sur une géométrie simple, le modèle a incorporé des éléments de flux électrochimiques, thermiques et massifs.

Nagata. A aussi simulé les caractéristiques de production de SOFC tubulaire par l'utilisation d'un modèle unidimensionnel en 2001. **Nagata** et d'autres. Aussi examiné les effets de certaines des conditions de fonctionnement sur la performance et examiné les caractéristiques de production et la distribution de température et distributions des espèces.

Ota et d'autres. Construit sur cela et d'autre travail précédent pour développer un modèle bidimensionnel pour une pile à combustible à oxyde solide tubulaire. Leur modèle a calculé la distribution de concentration des gaz et la distribution de température pour des conditions de fonctionnement stables.

Li et d'autres. Examiné le transfert de chaleur et de masse et des réactions chimiques et électrochimiques dans une pile à combustible à oxyde solide tubulaire à l'état stable utilisant la méthode numérique le volume fini. Dans leur modèle, il a été approximée que la plupart des cellules tubulaires dans une pile fonctionnent dans des mêmes conditions de thermo-fluide-electrochimique très semblables. Donc, on l'a proposé qu'un flux zéro de chaleur, et de masse et des espèces, les conditions aux limites puisse être établi entre des cellules. La symétrie d'une cellule tubulaire et la demande de ces conditions limites a abouti à un modèle bidimensionnel. **Li** et d'autres. Utilisé que le modèle pour décrire la température détaillée, le flux et des distributions de concentration d'espèce, aussi bien que la performance d'une pile SOFC. Les résultats modèles ont été trouvés pour être dans le très bon accord avec tous les deux simulations d'autres chercheurs et ont publié des données expérimentales.

Campanari. A développé un modèle de volume fini pour exécuter une analyse électrochimique et thermique. Leur modèle a décrit le comportement cellulaire interne et empiler en général la performance pour un spécifique en termes de géométrie. En outre, ont

été évalué les effets d'activation, la concentration et les pertes ohmiques ont été aussi incorporées.

I.6.4. Piles à combustible à oxyde Solides à haute puissance

Singhal a présenté une comparaison brève et a évalué la performance théorique pour SOFC tubulaire que pour le HPD SOFC sur une base du volume de la pile. Il a aussi décrit les avantages potentiels de SOFC planaire HPD et a discuté quelques configurations potentielles. Le centre du travail de Singhal, cependant, était en amélioration des matériaux de SOFC. Ils ont fourni le détail vaste des processus de formation des matériaux cellulaires et des caractéristiques thermoélectriques. Les compositions, des techniques industrielles et les propriétés de ces matériaux décrits sont tout très semblables à ceux utilisés pour SOFC tubulaire conventionnel.

Chapitre II

Equations et modélisation numérique du SOFC

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les équations mathématiques qui régissent les phénomènes dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) qui on a classé en deux parties, dans la première partie la modélisation zéro dimension qui va montrer les phénomènes de l'électrochimie dans la pile SOFC suivant trois modèles de calcul d'après la bibliographie et la température de fonctionnement et la densité de courant et aussi suivant la configuration géométrique, dans la deuxième partie on a présenté la modélisation bidimensionnelle qui montre les phénomènes de transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement dans les différentes parties de la pile SOFC (électrolyte et électrodes) suivant les différentes type de source de chaleur, les différentes configurations géométriques, avec l'existence de terme convectif dans les équations de transport (masse et chaleur), la perméabilité des électrodes, dans la même partie on a présenté la méthode numérique volume fini avec quelques schémas.

II.1. Modélisation zéro dimension

II.1.1. Modèle de Pakalapati [15]

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



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

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

où ΔG^0 est l'énergie de Gibbs standard échangée pour la réaction de formation de l'eau. D'une façon générale, pour la réaction électrochimique, l'énergie de Gibbs standard échangée est reliée à constante qui s'appelle la constante d'équilibre K , d'après **Pakalapati** [15]:

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

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

où k_f , k_b sont des constantes de réaction estimées par **Bieberie et Gauckler**

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

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

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

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

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

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

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

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

Les pertes cathodique et anodique sont données par:

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

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

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

La relation entre courant, surtension suivant l'approche de **Tafel** à la cathode et à l'anode est donnée respectivement par les expressions:

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

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

Les pertes ohmiques sont données par l'expression:

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

Où R_{eff} est la résistance effective de la cellule, e_k est l'épaisseur de chaque élément et σ_k la conductivité électrique de chaque composant qui figure dans le (Tableau II.1).

Tableau II.1: Conductivité électrique [15]

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

II.1.2. Modèle d'Aguiar [25]

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

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

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

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

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

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

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

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

Tels que e_{an} , e_{cat} , $e_{\acute{e}le}$, σ_{an} , σ_{cat} , $\sigma_{\acute{e}le}$ sont respectivement les épaisseurs et les conductivités électriques/ionique des électrodes et de l'électrolyte.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

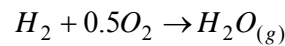
$$i_{0,cat} = \frac{RT}{nF} . k_{cat} . \exp \left(- \frac{E_{cat}}{RT} \right) \quad (27)$$

Tableau II.2: Expressions et paramètres [25]

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

II.1.3. Modèle de A.C. Burt [26]

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau récapitulatif

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

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

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

II.2. Modélisation bidimensionnelle

II.2.1. Modèle physique

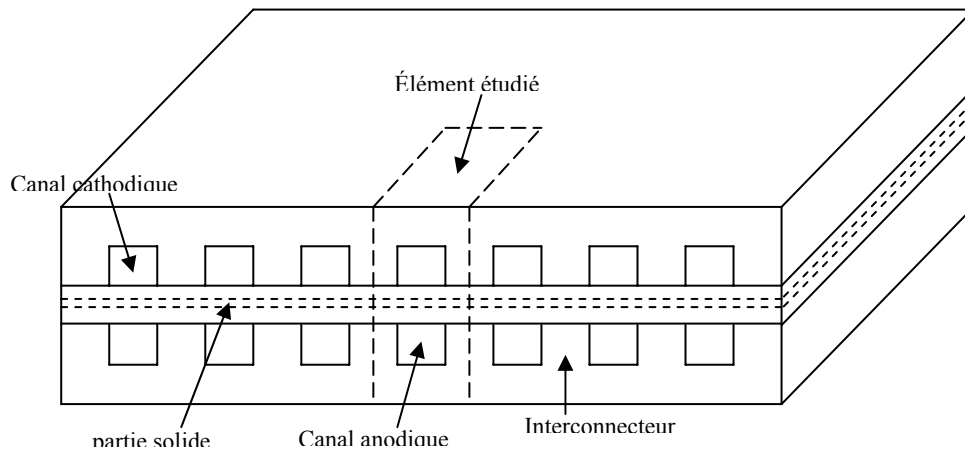


Figure II.1: Schéma d'une pile SOFC configuration anode supportée

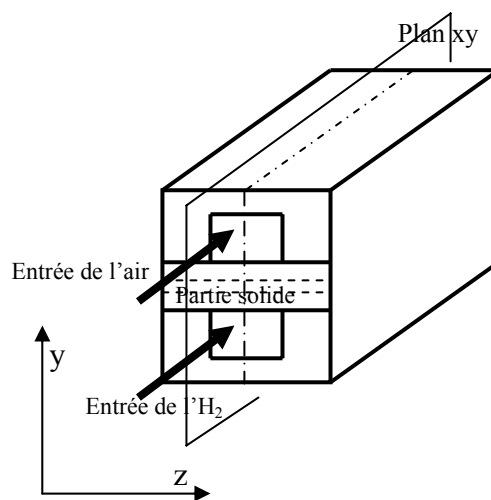


Figure II.2: Schéma de l'élément étudié

II.2.2. Modélisation mathématique

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

$$S_{T,an} = S_{Ohm,an} + S_{act,an} + S_{chi} \quad (34)$$

II.2.2.1. Equations régissant les phénomènes.

II.2.2.1.1. Electrolyte

II.2.2.1.1.1. Equation d'énergie

De l'énergie est transportée par conduction dans l'électrolyte de la pile. Les effets des pertes ohmiques dans l'électrolyte sont pris en considération par un terme additionnel de la

source dans l'équation de bilan d'énergie, ainsi l'équation de conservation d'énergie bidimensionnelle est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff, \acute{e}le} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{eff, \acute{e}le} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_{T, \acute{e}le} = 0 \quad (35)$$

☞ *Le terme de source*

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

$$S_{T, \acute{e}le} = S_{Ohm, \acute{e}le} = \frac{i^2}{\sigma_{\acute{e}le}} \quad (36)$$

II.2.2.1.2. Anode

II.2.2.1.2.1. Equation d'énergie

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

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho c_p u)_f \cdot T \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho c_p v)_f \cdot T \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff, an} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{eff, an} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_{T, an} \quad (37)$$

☞ *Le terme de source*

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

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

$$S_{Ohm, an} = \frac{i^2}{\sigma_{an}} \quad (38)$$

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

$$S_{act, an} = \eta_{act, an} \cdot j \quad (39)$$

La perte d'activation anodique prend la forme

$$\eta_{act, an} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{0, an}} \right) \quad (40)$$

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

$$i_{0, an} = \frac{RT}{2F} \cdot k_{an} \cdot \exp \left(\frac{-E_{an}}{RT} \right) \quad (41)$$

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

$$S_{chi} = T \cdot \left(\Delta S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{pr}}{T} dT \right) \cdot \frac{j}{2F} \quad (42)$$

II.2.2.1.2.2. Equation de conservation des espèces.

- Hydrogène

L'effet de densité de courant sur la consommation de l'hydrogène dans l'anode est pris en considération par un terme additionnel, dans l'équation de bilan de masse, qui est le terme source. L'équation de conservation de la masse d'hydrogène dans l'anode de la pile, tient compte de deux flux, diffusif et convectif et prend la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho u)_f \cdot X_{H_2} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho v)_f \cdot X_{H_2} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff,H_2} \cdot \frac{\partial X_{H_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{eff,H_2} \cdot \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} \right) + S_{H_2,an} \quad (43)$$

On a une consommation d'hydrogène du coté anodique, l'expression du terme source prend la forme suivante:

$$S_{H_2,an} = - \frac{M_{H_2} \cdot j}{2F} \quad (44)$$

-Vapeur d'eau

La masse de la vapeur d'eau est transportée par diffusion et convection dans l'anode de la pile. L'effet de densité de courant sur la production de la vapeur d'eau dans l'anode sont pris en considération par un terme additionnel de la source dans l'équation de bilan de masse, l'équation de la conservation de masse d'eau est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho u)_f \cdot X_{H_2O} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho v)_f \cdot X_{H_2O} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff,H_2O} \cdot \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{eff,H_2O} \cdot \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} \right) + S_{H_2O,an} \quad (45)$$

Cette source massique de la vapeur d'eau est due à la réaction électrochimique, c'est une production d'eau dans l'anode. L'expression de cette source prend la forme suivante:

$$S_{H_2O,an} = \frac{M_{H_2O} \cdot j}{2F} \quad (46)$$

II.2.2.1.2.3. Equation de conservation de mouvement

L'équation de conservation de l'impulsion est écrite dans le cas stationnaire et bidimensionnel. Le gradient de pression est pris en considération comme un terme additif de source dans l'équation de conservation de quantité de mouvement. Pour l'anode cette équation s'écrit :

Suivant l'axe x:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} + S_u \quad (47)$$

Suivant l'axe y:

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + S_v \quad (48)$$

S_u et S_v sont les termes de Darcy et prennent comme expression :

Suivant l'axe x:

$$S_u = -\varepsilon \cdot \frac{\mu}{\kappa} u \quad (49)$$

Suivant l'axe y:

$$S_v = -\varepsilon \cdot \frac{\mu}{\kappa} v \quad (50)$$

II.2.2.1.3. Cathode

II.2.2.1.3.1. Equation d'énergie

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

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

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho c_p u)_a T \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho c_p v)_a T \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff,cat} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{eff,cat} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_{T,cat} \quad (51)$$

Le terme de source

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

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

$$S_{Ohm,cat} = \frac{i^2}{\sigma_{cat}} \quad (52)$$

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

$$S_{act,cat} = \eta_{act,cat} \cdot j \quad (53)$$

La perte d'activation anodique prend la forme suivante :

$$\eta_{act,cat} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{0,cat}} \right) \quad (54)$$

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

$$i_{0,cat} = \frac{RT}{4F} \cdot k_{cat} \cdot \exp\left(\frac{-E_{cat}}{RT}\right) \quad (55)$$

Cette source énergétique (source thermique) dans la cathode est donc la somme de deux sources, ohmique et activation et s'exprimé comme suit :

$$S_{T,cat} = S_{Ohm,cat} + S_{act,cat} \quad (56)$$

II.2.2.1.3.2. Equation de conservation des espèces.

- Oxygène

La masse de l'espèce oxygène est transportée par diffusion et convection dans la cathode de la pile. L'effet de densité de courant sur la consommation de l'oxygène dans la cathode est pris en considération par un terme additionnel dans la source dans l'équation de bilan de masse, l'équation de conservation de masse d'oxygène est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial x}((\rho u)_a \cdot X_{O_2}) + \frac{\partial}{\partial y}((\rho v)_a \cdot X_{O_2}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} \right) + S_{O_2,cat} \quad (57)$$

On considère que cette source massique (oxygène) est due à la réaction électrochimique. Cette source est un puit car il y a une consommation d'oxygène dans la cathode de la pile, l'expression du terme source prend la forme suivante:

$$S_{O_2,cat} = -\frac{M_{O_2} \cdot j}{2F} \quad (58)$$

II.2.2.1.3.3. Equation de conservation de mouvement

Le terme de pression, dans l'équation de conservation de mouvement, est pris en considération comme un terme source. La projection de l'équation de conservation de quantité de mouvement de l'air dans la cathode, sur les deux axes x et y s'écrit:

Suivant l'axe x:

$$\rho u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} + S_u \quad (59)$$

Suivant l'axe y:

$$\rho u \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \cdot \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + S_v \quad (60)$$

S_u et S_v sont les termes de Darcy et prennent comme expression :

Suivant l'axe x:

$$S_u = -\varepsilon \cdot \frac{\mu}{\kappa} \cdot u \quad (61)$$

Suivant l'axe y:

$$S_v = -\varepsilon \cdot \frac{\mu}{\kappa} \cdot v \quad (62)$$

II.2.2.1.4. Canaux (anodique et cathodique)

Le gradient de pression dans l'équation de mouvement est considéré comme terme source. Dans les canaux l'équation de mouvement s'écrit :

Suivant l'axe x :

$$\rho u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (63)$$

Suivant l'axe y :

$$\rho u \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \cdot \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} \quad (64)$$

II.2.2.1.5. Equation de continuité

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

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (65)$$

En écrivant l'équation d'énergie pour les trois parties solides (anode, électrolyte et cathode) et en divisant chaque terme on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho u)_f \cdot T \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho v)_f \cdot T \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_{eff,an}}{c_{p,f}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_{eff,an}}{c_{p,f}} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{S_{T,an}}{c_{p,f}} \quad (66)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_{eff,ele}}{c_{p,ele}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_{eff,ele}}{c_{p,ele}} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{S_{T,ele}}{c_{p,ele}} = 0 \quad (67)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho u)_a \cdot T \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho v)_a \cdot T \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_{eff,cat}}{c_{p,a}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_{eff,cat}}{c_{p,a}} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{S_{T,cat}}{c_{p,a}} \quad (68)$$

Les équations des conservations (43), (45), (47), (48), (57), (59), (60), (63), (64), (66)-(67), (68) utilisées pour la description des phénomènes de transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement dans la pile SOFC; peuvent être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\phi)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \cdot \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \cdot \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) + S_\phi \quad (69)$$

Cette équation s'appelle l'équation générale de transport.

Tel que à droite de cette équation le premier terme représente le terme d'accumulation, le deuxième et le troisième représentent le terme de convection bidimensionnelle, à gauche le premier et le deuxième terme représentent le terme de diffusion bidimensionnelle, le troisième représente le terme source.

II.2.3. Résolution numérique

L'effet Joule et l'effet des pertes d'activation dans les trois parties solides de la pile SOFC (électrodes poreuses et l'électrolyte), ainsi que la réaction électrochimique exothermique à l'anode et endothermiques à la cathode sont considérés comme des sources de chaleur.

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

Les champs de fractions massiques de la vapeur d'eau. sont déterminés pour plusieurs configurations sans et avec terme diffusif et pour différentes valeurs de densité de courant.

La discrétisation des équations de conservation par **la méthode des volumes finis** est entamé.

Il suffit de discrétiser l'équation générale de transport (69):

Où :

ϕ : scalaire conservatif comme la température T , la fraction massique de chaque espèce X_i , la vitesse u suivant l'axe x , la vitesse v suivant l'axe y ;

ρ : la masse volumique du fluide ;

Γ : le coefficient de diffusion ;

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

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

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

S_ϕ : Le terme source.

Dans un régime stationnaire ($\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} = 0$), l'équation (69) devient :

$$\frac{\partial(\rho u\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\phi)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + S_\phi \quad (70)$$

En intègre cette équation dans un volume de contrôle

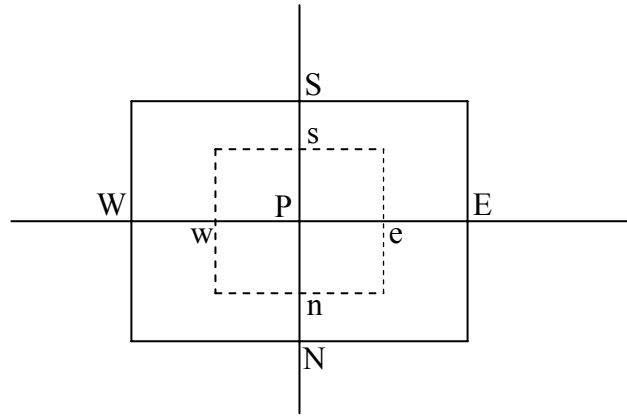


Figure II.3 : Schéma du volume de contrôle

$$\int_n^s \int_w^e \left(\frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} \right) dx dy = \int_n^s \int_w^e \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) dx dy + \int_n^s \int_w^e S_\phi dx dy \quad (71)$$

- La discrétisation de terme de convection

$$\begin{aligned} \int_n^s \int_w^e \left(\frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} \right) dx dy + \int_n^s \int_w^e \left(\frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} \right) dx dy &= \Delta y \int_w^e \left(\frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} \right) dx + \Delta x \int_n^s \left(\frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} \right) dy \\ &= \Delta y \int_w^e \partial(\rho u \phi) + \Delta x \int_n^s \partial(\rho v \phi) = \Delta y \cdot (\rho u \phi)_e - \Delta y \cdot (\rho u \phi)_w + \Delta x \cdot (\rho v \phi)_s - \Delta x \cdot (\rho v \phi)_n \end{aligned} \quad (72)$$

- La discrétisation de terme de diffusion

$$\begin{aligned} \int_n^s \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy + \int_n^s \int_w^e \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy &= \Delta y \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx + \Delta x \int_n^s \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy \\ &= \Delta y \int_w^e \partial \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \Delta x \int_n^s \partial \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) = \Delta y \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \Delta y \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w + \Delta x \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s - \Delta x \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n \end{aligned} \quad (73)$$

- La discrétisation de terme de source

$$\int_n^s \int_w^e S_\phi dx dy = S_\phi \cdot \Delta x \cdot \Delta y = (s_p \cdot \phi_p + s_u) \Delta x \cdot \Delta y \quad (74)$$

D'après les équations (72), (73) et (74) l'équation de transport sur le volume de contrôle prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta y \cdot (\rho u \phi)_e - \Delta y \cdot (\rho u \phi)_w + \Delta x \cdot (\rho v \phi)_s - \Delta x \cdot (\rho v \phi)_n &= \Delta y \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \Delta y \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \\ + \Delta x \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s - \Delta x \cdot \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n &+ (s_p \cdot \phi_p + s_u) \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (75)$$

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

$$F = \Delta y \cdot \rho u \text{ et } D = \frac{\Delta y \cdot \Gamma}{\Delta x}.$$

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

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

$$D_e = \frac{\Delta y \cdot \Gamma_e}{\Delta x} \text{ Et } D_w = \frac{\Delta y \cdot \Gamma_w}{\Delta x} \text{ et } D_s = \frac{\Delta x \cdot \Gamma_s}{\Delta y} \text{ et } D_n = \frac{\Delta x \cdot \Gamma_n}{\Delta y}$$

En intégrant les terme de diffusion de l'équation (75) on aura :

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

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

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

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

On injecte ces expressions de diffusion dans l'équation (75), cette dernière devienne

$$F_e \cdot \phi_e - F_w \cdot \phi_w + F_s \cdot \phi_s - F_n \cdot \phi_n = D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W) + D_s \cdot (\phi_S - \phi_P) - D_n \cdot (\phi_P - \phi_N) + (s_p \cdot \phi_P + s_u) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (76)$$

- Schéma de différence centrée

Pour un schéma de différence centrée on peut calculer les termes convectifs aux faces de volume de contrôle ϕ_e , ϕ_w , ϕ_s et ϕ_n (avec un maillage uniforme) comme dans le tableau II.3

Tableau II.3 : les termes convectifs

ϕ_e	ϕ_w	ϕ_s	ϕ_n
$(\phi_E + \phi_P)/2$	$(\phi_P + \phi_W)/2$	$(\phi_S + \phi_P)/2$	$(\phi_P + \phi_N)/2$

On substitue ces dernières expressions des termes convectifs dans l'équation (76) donne

$$\frac{F_e}{2} \cdot (\phi_E + \phi_P) - \frac{F_w}{2} \cdot (\phi_P + \phi_W) + \frac{F_s}{2} \cdot (\phi_S + \phi_P) - \frac{F_n}{2} \cdot (\phi_P + \phi_N) = D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W) + D_s \cdot (\phi_S - \phi_P) - D_n \cdot (\phi_P - \phi_N) + (s_p \cdot \phi_P + s_u) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (77)$$

Après un réarrangement de cette dernière équation on aura :

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

$$\left(D_w + \frac{F_w}{2} \right) \cdot \phi_w + \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right) \cdot \phi_e + \left(D_n + \frac{F_n}{2} \right) \cdot \phi_n + \left(D_s - \frac{F_s}{2} \right) \cdot \phi_s + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (78)$$

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

$$\left(D_w + \frac{F_w}{2} \right) \cdot \phi_w + \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right) \cdot \phi_e + \left(D_n + \frac{F_n}{2} \right) \cdot \phi_n + \left(D_s - \frac{F_s}{2} \right) \cdot \phi_s + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (79)$$

L'équation convection_diffusion peut s'écrire:

$$a_p \cdot \phi_p = a_w \cdot \phi_w + a_e \cdot \phi_e + a_n \cdot \phi_n + a_s \cdot \phi_s + b \quad (80)$$

En identifiant les équations (79) et (80) on aura :

Tableau II.4 : coefficients de couplage (schéma centré)

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

Pour résoudre le problème de convection-diffusion bidimensionnelle, nous écrivons l'équation discrétisée sous une forme analogue à l'équation (80), pour chaque nœud de maillage. On obtient un système d'équations algébriques qu'il faut résoudre pour obtenir la distribution du scalaire transporté ϕ .

- Schéma upwind

Le schéma de différence centrée ne s'intéresse pas à la direction de l'écoulement, tandis que le schéma Upwind prend en considération la direction de l'écoulement pour déterminer les termes convectifs des faces de volume de contrôle. La valeur convective dans la face de volume de contrôle est égale à celle du nœud.

Si l'écoulement est dans le sens positif dans la direction horizontale (x), $u_w > 0$, $u_e > 0$

$$(F_w > 0, F_e > 0)$$

$$\phi_w = \phi_w \text{ et } \phi_e = \phi_p$$

Le premier cas écoulement dans le sens positif dans la direction verticale (y), $v_n > 0$, $v_s > 0$
($F_n > 0, F_s > 0$)

$$\phi_n = \phi_N \text{ et } \phi_s = \phi_P$$

L'équation discrétisé (76) devienne la forme

$$\begin{aligned} F_e \cdot \phi_P - F_w \cdot \phi_W + F_s \cdot \phi_P - F_n \cdot \phi_N = D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W) \\ + D_s \cdot (\phi_S - \phi_P) - D_n \cdot (\phi_P - \phi_N) + (s_P \cdot \phi_P + s_u) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (81)$$

On réarrange cette équation comme suit

$$\begin{aligned} (D_w + D_e + D_n + D_s + F_e + F_s - s_P \cdot \Delta x \cdot \Delta y) \cdot \phi_P = (D_w + F_w) \cdot \phi_W + D_e \cdot \phi_E \\ (D_n + F_n) \cdot \phi_N + D_s \cdot \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} [(D_w + F_w) + D_e + (D_n + F_n) + D_s + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_P \cdot \Delta x \cdot \Delta y] \phi_P = \\ (D_w + F_w) \cdot \phi_W + D_e \cdot \phi_E + (D_n + F_n) \cdot \phi_N + D_s \cdot \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (83)$$

Le deuxième cas écoulement dans le sens négatif dans la direction verticale (y), $v_n < 0$, $v_s < 0$
($F_n < 0, F_s < 0$)

$$\phi_n = \phi_P \text{ et } \phi_s = \phi_S$$

L'équation discrétisé (76) prend la forme

$$\begin{aligned} F_e \cdot \phi_P - F_w \cdot \phi_W + F_s \cdot \phi_S - F_n \cdot \phi_P = D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W) \\ + D_s \cdot (\phi_S - \phi_P) - D_n \cdot (\phi_P - \phi_N) + (s_P \cdot \phi_P + s_u) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (84)$$

On réarrange cette équation

$$\begin{aligned} (D_w + D_e + D_n + D_s + F_e - F_n - s_P \cdot \Delta x \cdot \Delta y) \cdot \phi_P = (D_w + F_w) \cdot \phi_W + D_e \cdot \phi_E \\ D_n \cdot \phi_N + (D_s - F_s) \cdot \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} [(D_w + F_w) + D_e + D_n + (D_s - F_s) + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_P \cdot \Delta x \cdot \Delta y] \phi_P = \\ (D_w + F_w) \cdot \phi_W + D_e \cdot \phi_E + D_n \cdot \phi_N + (D_s - F_s) \cdot \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (86)$$

Même raisonnement pour un écoulement dans le sens négatif dans la direction horizontale (x),
 $u_w < 0$, $u_e < 0$ ($F_w < 0, F_e < 0$)

$$\phi_w = \phi_P \text{ et } \phi_e = \phi_E$$

Le premier cas écoulement dans le sens positif dans la direction verticale (y), $v_n > 0$, $v_s > 0$
($F_n > 0, F_s > 0$)

$$\phi_n = \phi_N \text{ et } \phi_s = \phi_P$$

L'équation discrétisé (76) devient :

$$\begin{aligned} [D_w + (D_e - F_e) + (D_n + F_n) + D_s + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_p \cdot \Delta x \cdot \Delta y] \phi_P = \\ D_w \cdot \phi_W + (D_e - F_e) \phi_E + (D_n + F_n) \phi_N + D_s \cdot \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (87)$$

Le deuxième cas écoulement dans le sens négatif dans la direction verticale (y), $v_n < 0$, $v_s < 0$ ($F_n < 0, F_s < 0$)

$$\phi_n = \phi_P \text{ et } \phi_s = \phi_S$$

L'équation discrétisé (76) prend la forme

$$\begin{aligned} [D_w + (D_e - F_e) + D_n + (D_s - F_s) + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_p \cdot \Delta x \cdot \Delta y] \phi_P = \\ D_w \cdot \phi_W + (D_e - F_e) \phi_E + D_n \cdot \phi_N + (D_s - F_s) \phi_S + s_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (88)$$

Par identification les coefficients de ϕ_W et ϕ_E et ϕ_N et ϕ_S comme a_w et a_E et a_N et a_S dans les équations (83) et (86) et (87) et (88) peuvent être écrits en forme générale

$$a_P \cdot \phi_P = a_w \cdot \phi_W + a_E \cdot \phi_E + a_N \cdot \phi_N + a_s \cdot \phi_S + b$$

Avec le coefficient central exprimé comme suit

$$a_P = a_w + a_e + a_n + a_s + (F_e - F_w + F_s - F_n) - s_p \cdot \Delta x \cdot \Delta y$$

Pour les coefficients dans les nœuds d'extrémité de la maille sont donnée dans le tableau II.5

Tableau II.5

	a_w	a_E	a_N	a_S
$F_w > 0, F_e > 0$	$D_w + F_w$	D_e		
$F_w < 0, F_e < 0$	D_w	$D_e - F_e$		
$F_n > 0, F_s > 0$			$D_n + F_n$	D_s
$F_n < 0, F_s < 0$			D_n	$D_s - F_s$

Les coefficients a_w , a_E , a_N et a_S pour le schéma **upwind** pour les deux directions de l'écoulement sont donnés dans le tableau II.6:

Tableau II.6 : les coefficients de couplage de l'équation de transport

a_w	a_E	a_N	a_S
$D_w + \max(F_w, 0)$	$D_e + \max(0, -F_e)$	$D_n + \max(F_n, 0)$	$D_s + \max(0, -F_s)$

- La solution du couplage pression-vitesse

Introduction

Le transport d'une variable scalaire ϕ dépend de la direction de la vitesse locale. Pour développer notre méthode, nous estimons le champ de vitesse. (Généralement le champ de vitesse n'est pas connu).

L'équation de transport pour chaque composante de vitesse (quantité de mouvement) peut être tirée de l'équation générale de transport. Le champ de vitesse satisfait l'équation de continuité. On considère les équations gouvernantes pour un écoulement bidimensionnelle, laminaire et stationnaire ;

Equation de quantité de mouvement suivant x

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho uu) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vu) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\partial P}{\partial x} + S_u \quad (89)$$

Equation de quantité de mouvement suivant y

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vv) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{\partial P}{\partial y} + S_v \quad (90)$$

Équation de continuité

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = 0 \quad (91)$$

Le terme de gradient de pression est considéré comme un terme source dans l'équation de quantité de mouvement.

La solution des équations (89), (90), (91) pose deux nouveaux problèmes :

Le terme convectif contient des quantités non linéaires par exemple le premier terme ρu^2 de l'équation (89).

Les trois équations sont couplées, parce que chaque composante de vitesse se trouve dans les équations de quantité de mouvement et continuité. (La détermination de la pression est compliquée car elle n'existe pas une équation spécifique pour la pression).

Si le gradient de pression est connu, le processus de l'équation discrétisée est obtenu pour des vitesses tirées à partir de l'équation de mouvement (similaire pour n'importe quelle scalaire).

Dans un écoulement incompressible le couplage entre pression et vitesse introduit la solution du champ d'écoulement ; si le champ de pression correct est appliqué dans l'équation de mouvement, il donne un champ de vitesse obligatoirement qui satisfait l'équation de continuité.

Le problème de non linéarité associé dans l'équation de couplage pression- vitesse peut être résolu par une solution itérative comme l'algorithme de **SIMPLE** de Patankar et Spadling.

Dans cet algorithme les flux convectifs par unité de masse F sont évalués par l'estimation des composantes de champ de vitesse. L'estimation de champ de pression est utilisée pour résoudre l'équation de mouvement et l'équation de correction de pression, qu'on a tiré d'après l'équation de continuité, est résolu pour obtenir le champ de pression de correction ou le terme utilisé pour adapter le champ de vitesse et de pression. Pour le démarrage du processus itératif nous utilisons une estimation pour le champ de vitesse et de pression. Le processus itératif est employé jusqu'à la convergence de champ de vitesse et de pression (algorithme de SIMPLE).

-Maillage décalé

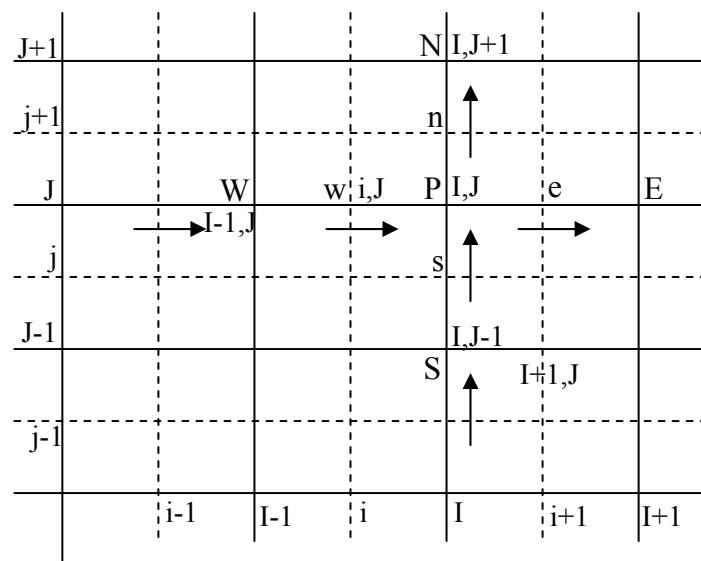


Figure II.4 : schéma représente le maillage décalé

-Les équations de mouvement

La discrétisation de l'équation de la vitesse est similaire à la discrétisation de transport d'un scalaire. La maille de la vitesse est décalée. La discrétisation de l'équation de mouvement pour la vitesse u à (i, J) est donnée par l'expression

$$a_{i,J} \cdot u_{i,J} = \sum a_{nb} \cdot u_{nb} + (P_{I-1,J} - P_{I,J}) \Delta y + b_{i,J} \tag{92}$$

Par analogie, l'équation de mouvement pour la vitesse v devient :

$$a_{I,j} \cdot v_{I,j} = \sum a_{nb} \cdot v_{nb} + (P_{I,J-1} - P_{I,J}) \Delta x + b_{I,j} \tag{93}$$

-Algorithme de SIMPLE

L'algorithme original est écrit par Patankar et Spadling et est essentiellement une procédure d'estimation et correction pour calculer la pression dans le maillage décalé. La

méthode est illustrée en considérant le cas d'un écoulement bidimensionnel laminaire stationnaire (coordonnées cartésien).

Pour initialiser le processus de calcul de SIMPLE le champ de pression P^* est estimé. Les équations de quantité de mouvement discrétisé (92) et (93) sont résolues à partir de l'utilisation de champ de pression estimé pour trouver les composantes de la vitesse u^* et v^* comme suit :

$$a_{i,j} \cdot u_{i,j}^* = \sum a_{nb} \cdot u_{nb}^* + (P_{I-1,J}^* - P_{I,J}^*) \Delta y + b_{i,j} \quad (94)$$

$$a_{I,j} \cdot v_{I,j}^* = \sum a_{nb} \cdot v_{nb}^* + (P_{I,J-1}^* - P_{I,J}^*) \Delta x + b_{I,j} \quad (95)$$

Maintenant on définit la pression de correction p' comme la différence entre le champ de pression correct p et le champ de pression estimé p^* comme suit :

$$p = p^* + p' \quad (96)$$

Par similarité nous définissons les vitesses de correction u' et v' qui sont reliées aux vitesses correctes u et v et les vitesses estimées u^* et v^*

$$u = u^* + u' \quad (97)$$

$$v = v^* + v' \quad (98)$$

On substitue le champ de pression correct dans l'équation de mouvement et aussi le champ de vitesse correcte (u,v). Les équations discrétisées (92) et (93) contiennent seulement le champ de vitesse correcte avec le champ de pression correct.

On soustrait les équations (94) et (95) de (92) et (93), respectivement :

$$a_{i,j} \cdot (u_{i,j} - u_{i,j}^*) = \sum a_{nb} \cdot (u_{nb} - u_{nb}^*) + [(P_{I-1,J} - P_{I-1,J}^*) - (P_{I,J} - P_{I,J}^*)] A_{i,j} \quad (99)$$

$$a_{I,j} \cdot (v_{I,j} - v_{I,j}^*) = \sum a_{nb} \cdot (v_{nb} - v_{nb}^*) + [(P_{I,J-1} - P_{I,J-1}^*) - (P_{I,J} - P_{I,J}^*)] A_{I,j} \quad (100)$$

Utilisant les formules de correction (96)-(98), les équations (99) et (100) se réécrivent comme suit :

$$a_{i,j} \cdot u'_{i,j} = \sum a_{nb} \cdot u'_{nb} + (P'_{I-1,J} - P'_{I,J}) \Delta y \quad (101)$$

$$a_{I,j} \cdot v'_{I,j} = \sum a_{nb} \cdot v'_{nb} + (P'_{I,J-1} - P'_{I,J}) \Delta x \quad (102)$$

A ce point une approximation est faite: les termes $\sum a_{nb} \cdot u'_{nb}$ et $\sum a_{nb} \cdot v'_{nb}$ s'annulent pour simplifier les équations (101) et (102) de la vitesse de correction. La négligence de ces termes est l'approximation de l'algorithme de SIMPLE, nous obtenons:

$$u'_{i,j} = d_{i,j} \cdot (P'_{I-1,J} - P'_{I,J}) \quad (103)$$

$$v'_{I,j} = d_{I,j} \cdot (P'_{I,J-1} - P'_{I,J}) \quad (104)$$

$$\text{Avec } d_{i,j} = \frac{\Delta y}{a_{i,j}} \text{ et } d_{I,j} = \frac{\Delta x}{a_{I,j}} \quad (105)$$

La description des équations (103) et (104) par l'application des formules des vitesses de correction (97) et (98), donne :

$$u_{i,j} = u_{i,j}^* + d_{i,j} \cdot (P'_{I-1,j} - P'_{I,j}) \quad (106)$$

$$v_{I,j} = v_{I,j}^* + d_{I,j} \cdot (P'_{I,j-1} - P'_{I,j}) \quad (107)$$

Par similarité pour $u_{i+1,j}$ et $v_{I,j+1}$

$$u_{i+1,j} = u_{i+1,j}^* + d_{i+1,j} \cdot (P'_{I,j} - P'_{I+1,j}) \quad (108)$$

$$v_{I,j+1} = v_{I,j+1}^* + d_{I,j+1} \cdot (P'_{I,j} - P'_{I,j+1}) \quad (109)$$

$$\text{D'où } d_{i+1,j} = \frac{\Delta y}{a_{i+1,j}} \text{ et } d_{I,j+1} = \frac{\Delta x}{a_{I,j+1}} \quad (110)$$

L'équation de continuité satisfait le champ de vitesse.

$$[\Delta y \cdot (\rho u)_{i+1,j} - \Delta y \cdot (\rho u)_{i,j}] + [\Delta x \cdot (\rho v)_{I,j+1} - \Delta x \cdot (\rho v)_{I,j}] = 0 \quad (111)$$

En substituant les équations des vitesses correctes (106), (107), (108) et (109) dans l'équation de continuité discrétisé (111) donne :

$$\begin{aligned} & [\rho_{i+1,j} \cdot A_{i+1,j} \cdot (u_{i+1,j}^* + d_{i+1,j} \cdot (P'_{I,j} - P'_{I+1,j})) - \rho_{i,j} \cdot A_{i,j} \cdot (u_{i,j}^* + d_{i,j} \cdot (P'_{I-1,j} - P'_{I,j}))] \\ & + [\rho_{I,j+1} \cdot A_{I,j+1} \cdot (v_{I,j+1}^* + d_{I,j+1} \cdot (P'_{I,j} - P'_{I,j+1})) - \rho_{I,j} \cdot A_{I,j} \cdot (v_{I,j}^* + d_{I,j} \cdot (P'_{I,j-1} - P'_{I,j}))] = 0 \end{aligned} \quad (112)$$

En réarrangeant cette dernière équation

$$\begin{aligned} & [\Delta y \cdot (\rho d)_{i+1,j} + \Delta y \cdot (\rho A)_{i,j} + \Delta x \cdot (\rho d)_{I,j+1} + \Delta x \cdot (\rho d)_{I,j}] P'_{I,j} = \Delta y \cdot (\rho d)_{i+1,j} \cdot P'_{I+1,j} + \Delta y \cdot (\rho d)_{i,j} \cdot P'_{I-1,j} \\ & + \Delta x \cdot (\rho d)_{I,j+1} \cdot P'_{I,j+1} + \Delta x \cdot (\rho d)_{I,j} \cdot P'_{I,j-1} + [\Delta y \cdot (\rho u^*)_{i,j} - \Delta y \cdot (\rho u^*)_{i+1,j} + \Delta x \cdot (\rho v^*)_{I,j} + \Delta x \cdot (\rho v^*)_{I,j+1}] \end{aligned} \quad (113)$$

Par identification les coefficients de P' s'écrivent sous la forme :

$$a_{I,j} \cdot P'_{I,j} = a_{I+1,j} \cdot P'_{I+1,j} + a_{I-1,j} \cdot P'_{I-1,j} + a_{I,j+1} \cdot P'_{I,j+1} + a_{I,j-1} \cdot P'_{I,j-1} + b'_{I,j} \quad (114)$$

D'où

$$a_{I,j} = a_{I+1,j} + a_{I-1,j} + a_{I,j+1} + a_{I,j-1}$$

Tableau II.7 : les coefficients de couplage de pression de correction

$a_{I+1,j}$	$a_{I-1,j}$	$a_{I,j+1}$	$a_{I,j-1}$	$b'_{I,j}$
$\Delta y \cdot (\rho d)_{i+1,j}$	$\Delta y \cdot (\rho d)_{i,j}$	$\Delta x \cdot (\rho d)_{I,j+1}$	$\Delta x \cdot (\rho d)_{I,j}$	$\Delta y \cdot (\rho u^*)_{i,j} - \Delta y \cdot (\rho u^*)_{i+1,j} + \Delta x \cdot (\rho v^*)_{I,j} + \Delta x \cdot (\rho v^*)_{I,j+1}$

L'expression (114) représente l'équation de continuité discrétisée comme une équation pour la pression de correction P' .

II.2.4. Conditions aux limites

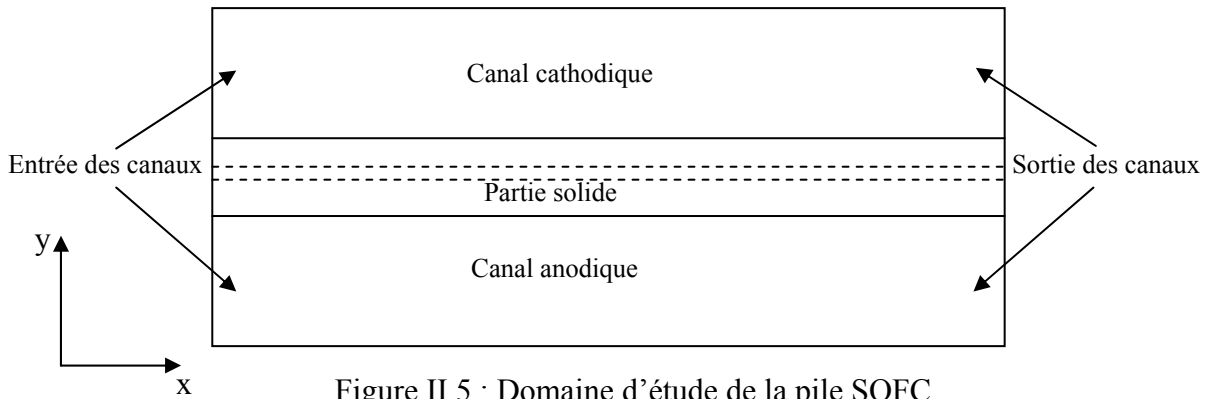


Figure II.5 : Domaine d'étude de la pile SOFC.

✓ Conditions à l'entrée du canal cathodique:

$$u = u_{ent,air}, \quad v = v_{ent,air} = 0, \quad P = P_{air}$$

✓ Conditions à la sortie canal cathodique:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$$

✓ Conditions à l'interface canal cathodique/interconnecteur:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

✓ Conditions à l'entrée du canal anodique:

$$u = u_{ent,fuel}, \quad v = v_{ent,fuel} = 0, \quad P = P_{fuel}$$

✓ Conditions à la sortie canal anodique:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$$

✓ Conditions à l'interface canal anodique/interconnecteur:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

✓ Conditions à l'interface cathode/canal cathodique:

$$T = T_a, \quad X_{O_2} = X_{O_2,air}$$

✓ Conditions à l'interface cathode/électrolyte:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

✓ Conditions à l'interface anode/électrolyte:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

✓ Conditions à l'interface anode/canal anodique:

$$T = T_f, \quad X_{H_2} = X_{H_2, \text{fuel}}, \quad X_{H_2O} = X_{H_2O, \text{fuel}}$$

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

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} = 0$$

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

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} = 0$$

Tableau II.8: Données partie solide [18], [19], [15], [27]

Paramètres	Anode (Ni-YSZ)	Electrolyte (YSZ)	Cathode (LSM)	Unités
σ	$\frac{95 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1150}{T}\right)$	$3.34 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right)$	$\frac{42 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1200}{T}\right)$	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
λ	2	2	2	$w / m.K$
c_p	400	400	400	$J / kg.K$
D_{eff}	$7.82 E - 4$	/	$1.88 E - 4$	m^2 / s
e	300	100	200	μm
ε	0.5	/	0.4	/
κ	$1. E - 12$	/	$1. E - 12$	m^2

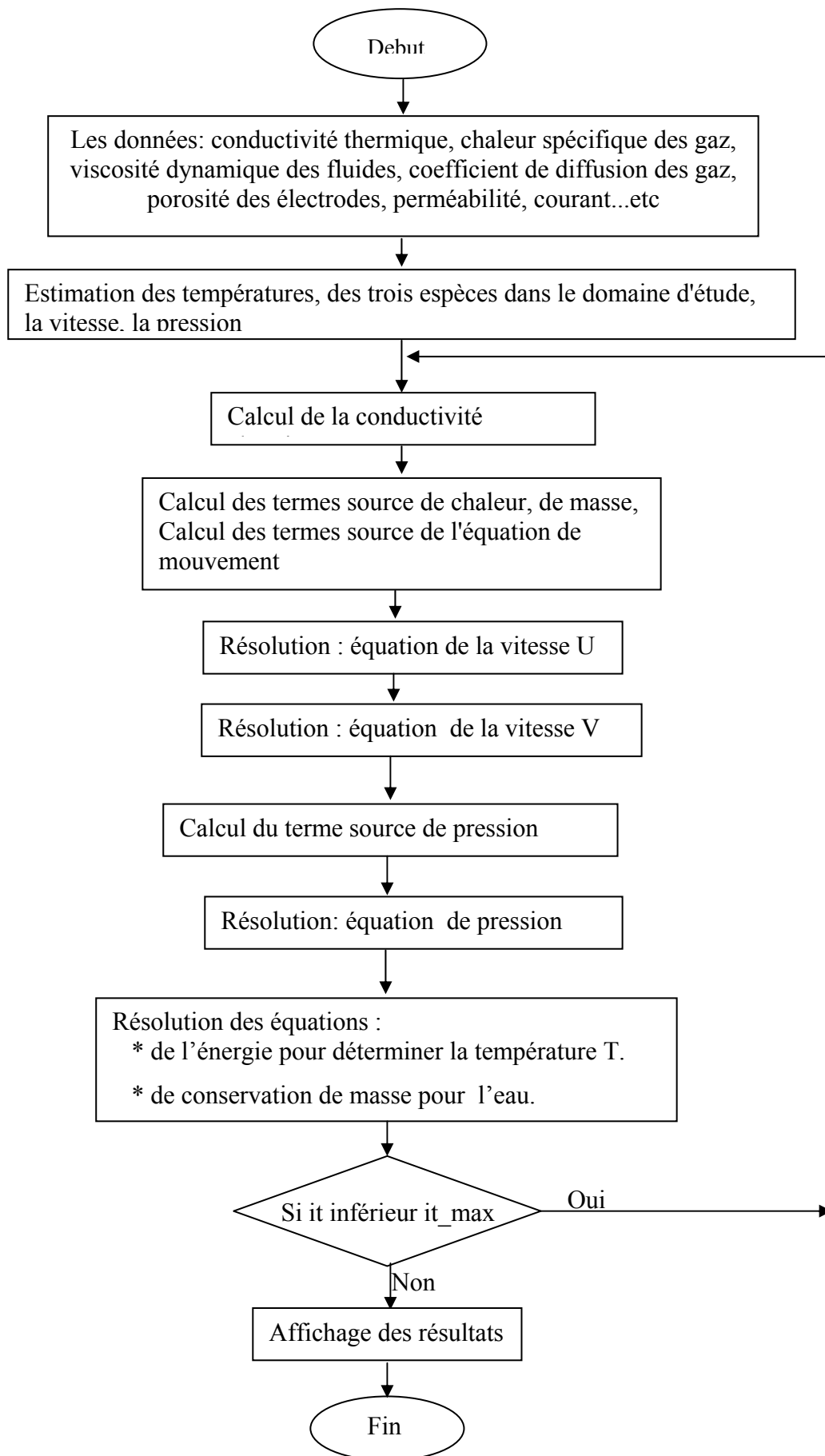
Tableau II.9: Données des espèces

Paramètres des espèces	H_2	O_2	H_2O
$M [g / mole]$	2	32	18

Tableau II.10: Données des fluides [29], [24], [27]

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

II.2.5. Organigramme de calcul



Chapitre III

Résultats et interprétations

Introduction

Les résultats que nous présentons sont classés en deux catégories. Dans la première catégorie on trouve la performance de la pile SOFC suivant les modèles de calcul étudiés, la configuration géométrique et la température de fonctionnement de la pile. L'effet des surtensions sur la performance de la pile est aussi abordé.

Dans la deuxième catégorie, les résultats montrent les champs de température et des fractions massiques d' H_2O , d' H_2 et d' O_2 dans les électrodes de la pile SOFC.

La distribution de température est visualisée dans deux plans différents: plan parallèle et plan perpendiculaire au sens de l'écoulement. Cette distribution de température est analysée en fonction des types de source de chaleur et de la densité de courant.

Le champ de température sous l'effet de la variation de l'épaisseur des électrodes et celle de l'électrolyte est étudié et ceci dans le cas de la source ohmique. Dans le cas de la source de chaleur de type activation, l'effet de l'épaisseur de la cathode sur le champ de température est discuté. Sous l'effet de la variation de l'épaisseur des électrodes, le champ des fractions massiques de chaque espèce; H_2O , H_2 et O_2 est entamé.

Dans une autre partie, le champ de température et celui des fractions massiques de l'eau sont discutés suivant les modèles de calcul. Il s'agit de la prise en considération ou non du terme convectif dans l'équation d'énergie et celui de la conservation de masse. Dans le plan parallèle au sens de l'écoulement, le champ des fractions massiques de la vapeur d'eau est discuté en fonction de la densité de courant.

III.1. Modélisation zéro dimension

III.1.1. Tension et puissance de SOFC suivant les modèles de calcul

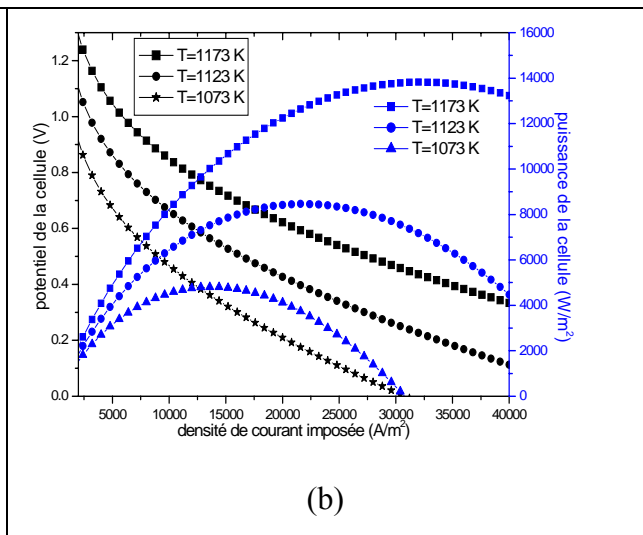
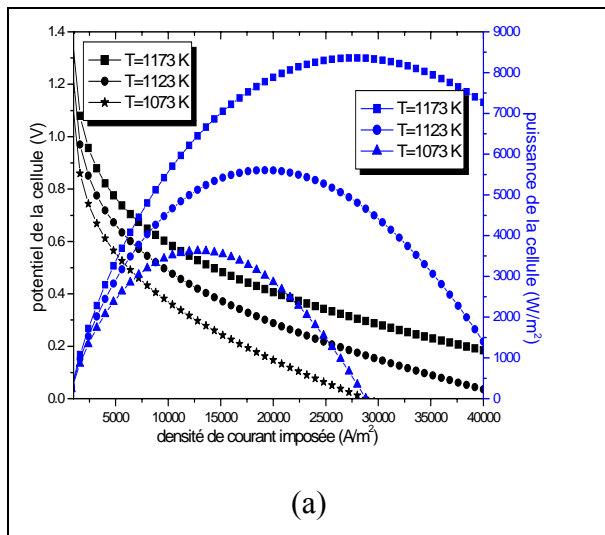
Les résultats de la figure III.1 présentent la tension et la densité de puissance d'une cellule d'une pile SOFC de configuration géométrique anode supportée (l'épaisseur de l'anode est $500\ \mu\text{m}$, celle de l'électrolyte $20\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$ pour la cathode). Les courbes I-V et I-P sont discutées suivant trois modèles de calcul: modèle de Pakalapati [15], le modèle d'Aguiar [25] et celui de A.C. Burt [26] et suivant trois températures de fonctionnement de la pile; $1173\ \text{K}$, $1123\ \text{K}$ et $1073\ \text{K}$ (Tableau III.1).

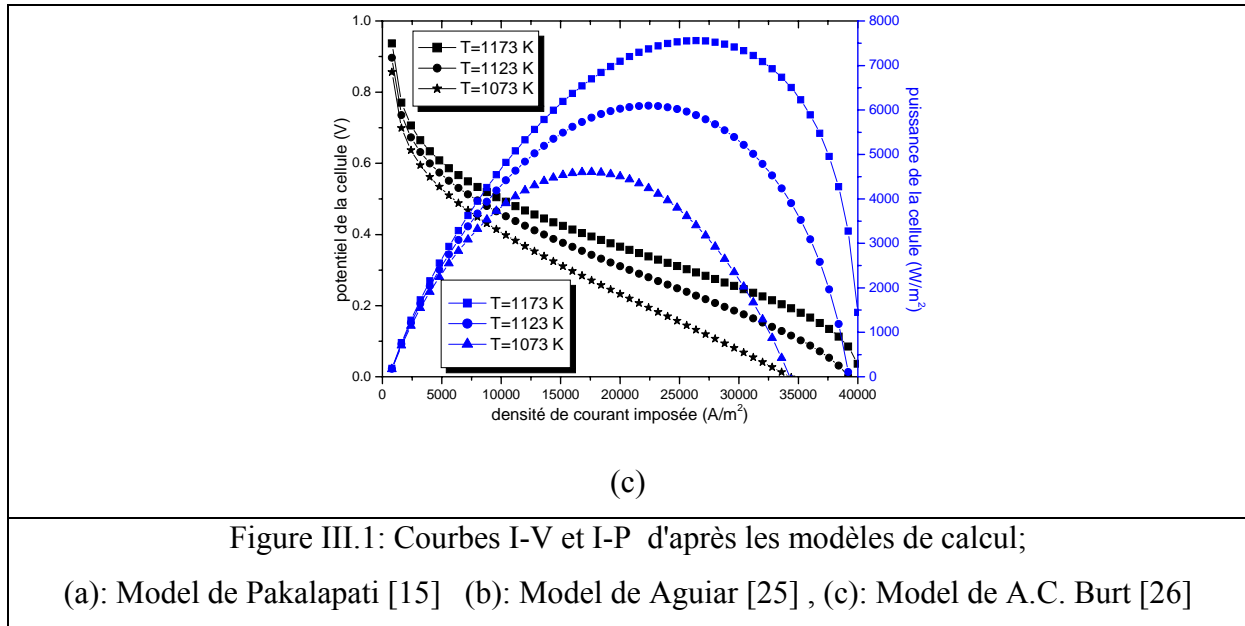
La tension de la cellule varie fortement avec la température dans le cas du modèle Aguiar [25] contrairement aux deux autres modèles Pakalapati [15] et A.C. Burt [26]. Ces derniers donnent des valeurs de densité de puissance et de tension presque proches. Pour tous les modèles de calcul, c'est aux températures plus élevées que les densités de puissances sont plus

importantes. Lorsque la température passe de 1073 à 1173 K, la densité de puissance passe de 0.32 à 0.85 W/cm² (modèle de Pakalapati), de 0.5 à 1.4 W/cm² (Aguiar) et de 0.45 à 0.75 W/cm² (A.C. Burt). Parallèlement, les densités de courant sont plus grandes suivant le modèle Aguiar [25]. Particulièrement aux densités de puissances maximales ces valeurs passent de 15000 à 35000 A/m² et pour les deux autres modèles de l'ordre de 12000 à 30000 A/m².

Tableau III.1 : Densité de puissance maximale. (a): [15], (b): [25] et (c): [26]

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>T (K)</th> <th>i (A/m²)</th> <th>P (W/cm²)</th> </tr> <tr> <td>1073</td> <td>12000</td> <td>0.32</td> </tr> <tr> <td>1123</td> <td>20000</td> <td>0.55</td> </tr> <tr> <td>1173</td> <td>30000</td> <td>0.85</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">(a)</p>	T (K)	i (A/m ²)	P (W/cm ²)	1073	12000	0.32	1123	20000	0.55	1173	30000	0.85	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>T (K)</th> <th>i (A/m²)</th> <th>P (W/cm²)</th> </tr> <tr> <td>1073</td> <td>15000</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>1123</td> <td>22000</td> <td>0.9</td> </tr> <tr> <td>1173</td> <td>35000</td> <td>1.4</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">(b)</p>	T (K)	i (A/m ²)	P (W/cm ²)	1073	15000	0.5	1123	22000	0.9	1173	35000	1.4	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>T (K)</th> <th>i (A/m²)</th> <th>P (W/cm²)</th> </tr> <tr> <td>1073</td> <td>17000</td> <td>0.45</td> </tr> <tr> <td>1123</td> <td>23000</td> <td>0.60</td> </tr> <tr> <td>1173</td> <td>27000</td> <td>0.75</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">(c)</p>	T (K)	i (A/m ²)	P (W/cm ²)	1073	17000	0.45	1123	23000	0.60	1173	27000	0.75
T (K)	i (A/m ²)	P (W/cm ²)																																				
1073	12000	0.32																																				
1123	20000	0.55																																				
1173	30000	0.85																																				
T (K)	i (A/m ²)	P (W/cm ²)																																				
1073	15000	0.5																																				
1123	22000	0.9																																				
1173	35000	1.4																																				
T (K)	i (A/m ²)	P (W/cm ²)																																				
1073	17000	0.45																																				
1123	23000	0.60																																				
1173	27000	0.75																																				





III.1.2. Tension et puissance de SOFC suivant les configurations géométriques

Effet de la configuration géométrique; anode supportée, électrolyte supporté et cathode supportée sur la performance d'une cellule Ni-YSZ/YSZ/LSM a été étudiée pour les trois types de températures de fonctionnement 1173 K, 1123 K et 1073 K (Tableau III.2). Le SOFC a électrolyte supporté présente des densités de courant très inférieures (7000 à 17000 A/m^2) à celui a électrodes supportées, pour des températures allant de 1073 à 1173K. La densité de puissance générée est de l'ordre de 0.4 à 0.8 W/cm^2 .

Lorsque la température passe de 1073 et 1173 K, la densité de puissance évolue de 1.8 à 2.25 W/cm^2 et ceci dans le cas des piles qui sont à anode ou à cathode supportée. Ces densités de puissances correspondent à des densités de courant de l'ordre de 35000 A/m^2 à 40000 A/m^2 . (Figure III.2).

Tableau III.2 : Dimensions d'une cellule SOFC

Epaisseur (μm)	Anode	Electrolyte	Cathode
Anode supportée	300	20	50
Electrolyte supporté	50	150	50
Cathode supportée	50	20	300

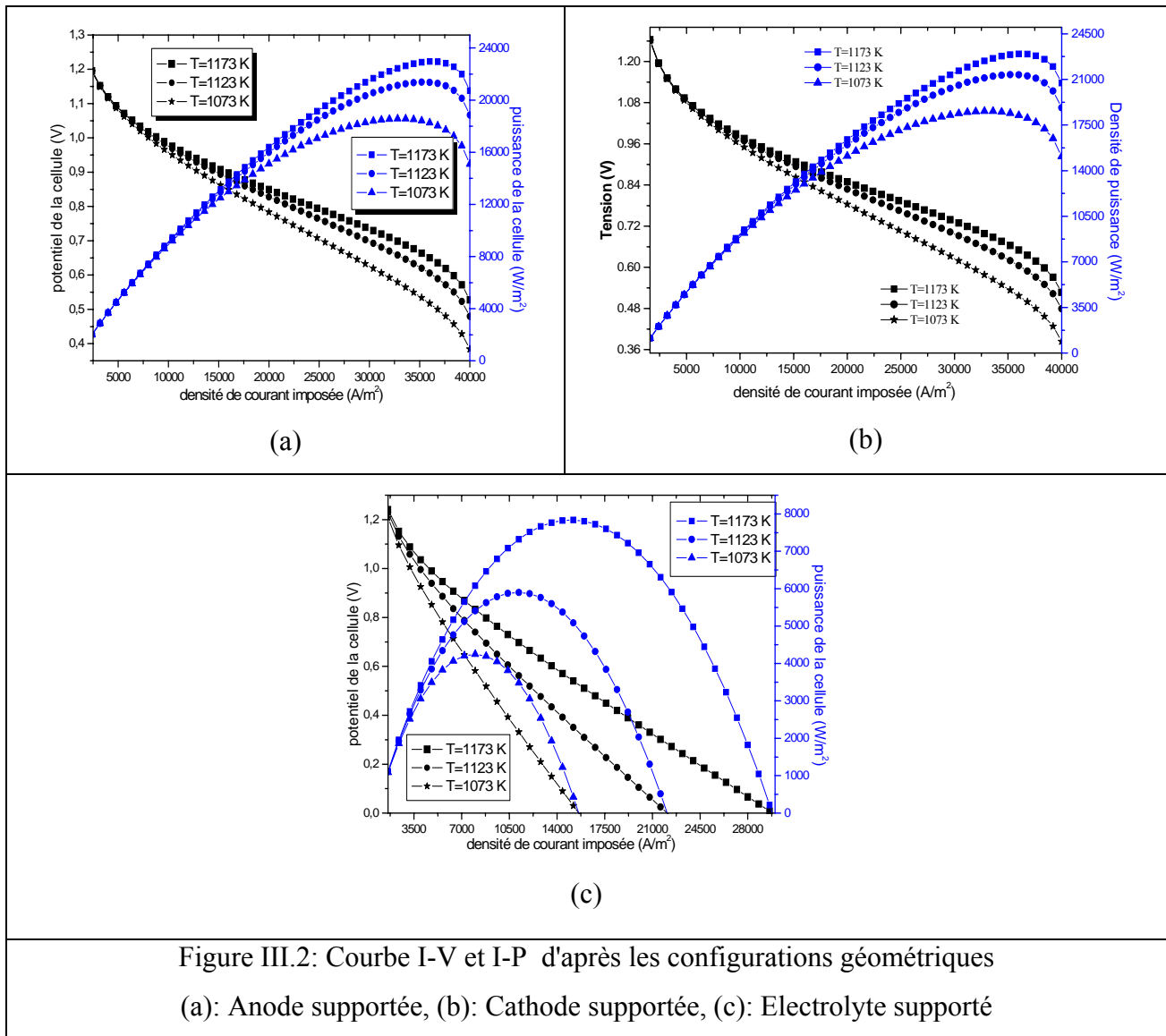


Figure III.2: Courbe I-V et I-P d'après les configurations géométriques
 (a): Anode supportée, (b): Cathode supportée, (c): Electrolyte supporté

III.1.3. Tension, surtensions et puissance de SOFC

Les résultats présentés ci dessous concernent l'étude de l'intérêt de chaque perte de tension; la surtension ohmique, la surtension d'activation et la surtension de concentration et son influence sur la performance d'une cellule de la pile SOFC pour un matériaux standard Ni-YSZ/YSZ/LSM et à une température de fonctionnement de 1173K.

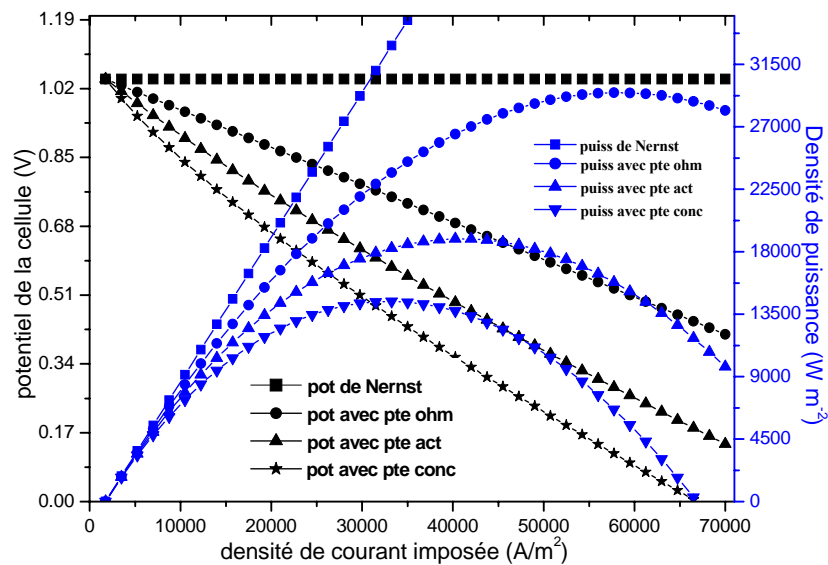


Figure III.3: Influence des différentes surtensions sur la puissance et la tension de SOFC

D'après la courbe présentée au dessus pour une température de fonctionnement 1173K, on remarque que la puissance de la cellule, dans le cas d'un potentiel idéal (potentiel de Nernst), augmente rapidement et linéairement avec la densité de courant, jusqu'à une valeur de 70000 W/m². Aussi on remarque que les pertes ohmiques sont des pertes très importantes par rapport aux autres pertes, car la puissance maximale chutera jusqu'à une valeur de l'ordre de 29000 W/m² si les pertes ohmiques sont considérées et le potentiel tombe jusqu'à 0.4 V. Les deux pertes d'activation et de concentration sont moins importantes que les pertes ohmiques car la puissance maximale tombe de 18000 à 13500 W/m² et le potentiel tombe de 0.15 et 0 V.

III.2. Modélisation bidimensionnelle

III.2.1. Influence des sources de chaleur sur le champ de température

Les résultats de ce modèle thermique négligeant le terme convectif, montrent l'effet des trois types de source de chaleur; effet Joule, chaleur due à la réaction électrochimique et celle due aux pertes d'activation, sur l'élévation de la température dans la partie solide d'une cellule de la pile SOFC suivant deux plans de calcul; un plan parallèle et un autre perpendiculaire au sens de l'écoulement de gaz.

La localisation de la température maximale est selon le type de source de chaleur. Elle se localise dans l'interface anode/électrolyte sous l'effet de la chaleur dû à la réaction chimique, dans l'électrolyte sous l'effet Joule. Sous l'effet de la chaleur dû aux surtensions d'activation, elle se situe dans la cathode. (Figure III.4)-(Figure III.13).

III.2.1.1. plan perpendiculaire au sens de l'écoulement

L'élévation de la température dans la partie solide d'une cellule de la pile SOFC à anode supportée (300/100/200 μm) suivant le plan perpendiculaire au sens de l'écoulement de gaz est discutée suivant le type de source de chaleur. L'élévation maximale de la température est causée par la source de chaleur due aux pertes Ohmiques. La source de chaleur due aux pertes d'activation présente aussi une élévation importante de température 1174.30 K aux densités de courant élevées. Aux faibles densités de courant, les surtensions causent des puits de chaleur à l'anode. La source chimique participe avec un faible pourcentage dans l'élévation de la température. (Tableau III.3).

Sous l'effet joule, les plus hautes températures sont localisées dans les endroits situés en contact avec l'interconnecteur. Cette région se comporte comme un obstacle pour la propagation de la chaleur. Par contre, la partie solide de la pile située entre deux canaux; l'un coté anodique et l'autre du coté cathodique, présentent moins d'élévation de température. C'est à cause de l'évacuation de la chaleur à travers les gaz qui s'écoulent dans les canaux anodiques et cathodiques. En parcourant la partie solide de la pile de l'anode vers la cathode, le maximum de température est située dans l'électrolyte dans le cas de la source type Ohmique, (figure III.4 et figure III.5).

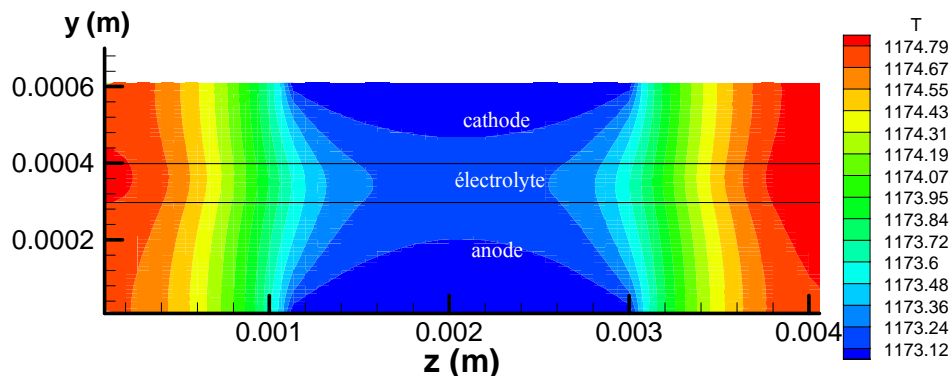


Figure III.4 : Champ de température sous l'effet de la source Ohmique, $i = 12000 \text{ A/m}^2$

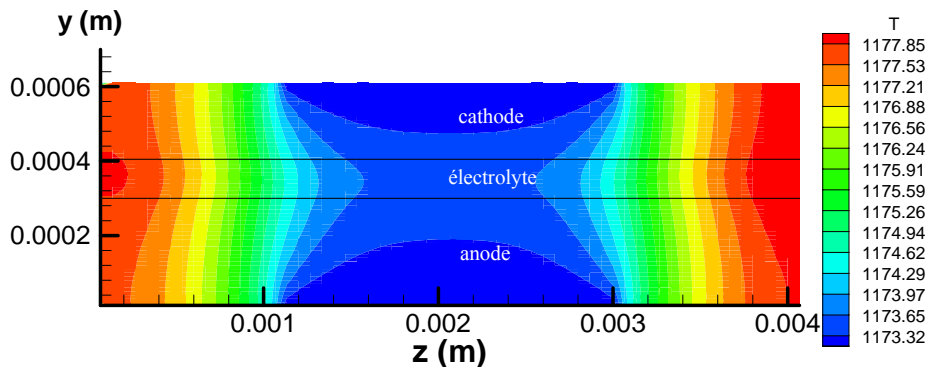


Figure III.5 : Champ de température sous l'effet de la source Ohmique, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

Pour une densité de courant faible, les pertes d'activation jouent le rôle d'un puit de chaleur dans l'anode et une source de chaleur dans la cathode au voisinage de l'interconnecteur. Aux densités de courant élevées ce type de source de chaleur joue le rôle d'une source de chaleur importante, (figure III.6 et figure III.7).

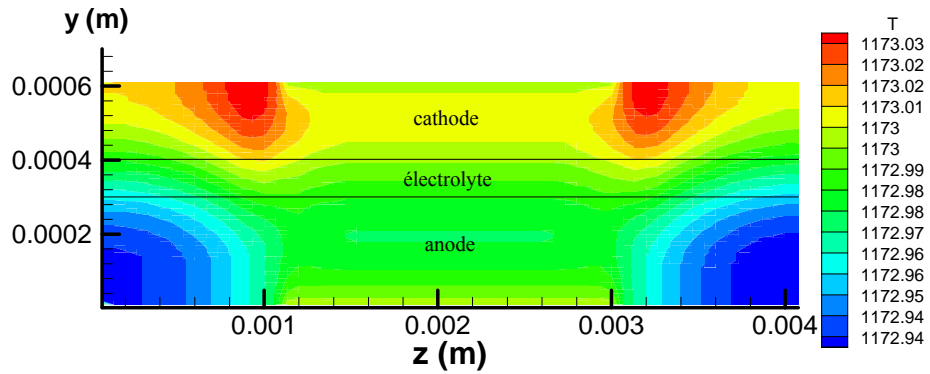


Figure III.6: Champ de température sous l'effet des pertes d'activation, $i= 12000 \text{ A/m}^2$

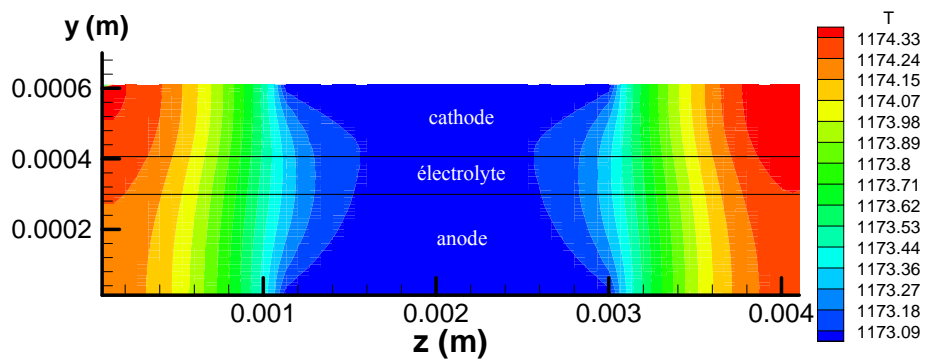


Figure III.7: Champ de température sous l'effet des pertes d'activation, $i= 20000 \text{ A/m}^2$

Sous l'effet de source de chaleur type chimique, la température maximale est située à l'interface anode/électrolyte. C'est là où la formation de l'eau aura lieu. Cette augmentation de température est due à la chaleur dégagée lors de la formation de l'eau (figure III.8 et figure III.9).

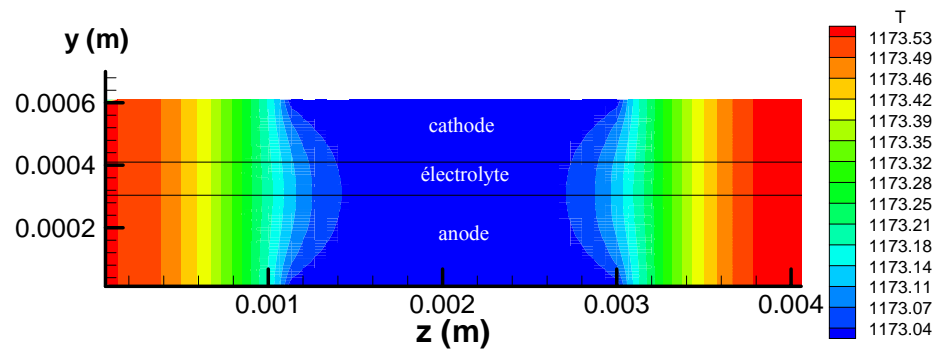


Figure III.8 : Champ de température sous l'effet de la source chimique, $i= 12000 \text{ A/m}^2$

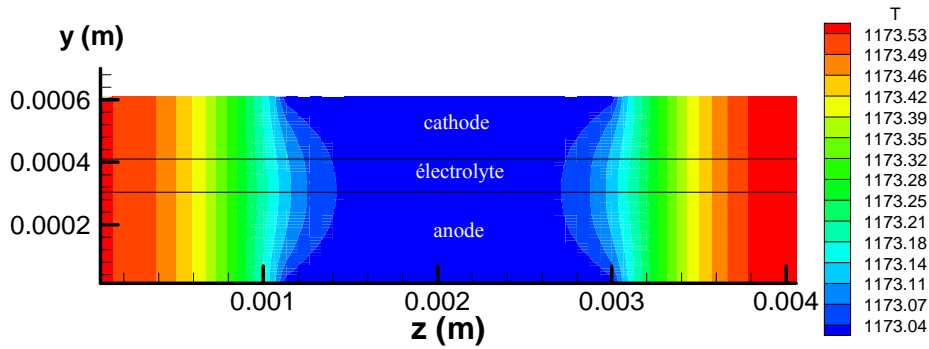


Figure III.9 : Champ de température sous l'effet de la source chimique, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.1.2. Plan parallèle au sens de l'écoulement

Ce plan de coupe passe par le canal. C'est la raison pour laquelle les valeurs de toutes les températures maximales sous l'effet de toutes les sources, soient moins que celles dans l'autre plan perpendiculaire au sens de l'écoulement. Tableau III.3.

Les résultats trouvés dans ce plan confirment ceux trouvées dans le plan perpendiculaire au sens de l'écoulement. La localisation de la température maximale est toujours selon le type de source de chaleur. Elle se localise dans l'interface anode/électrolyte sous effet de la chaleur dû à la réaction chimique, dans l'électrolyte sous l'effet Joule. Sous l'effet de la chaleur dû aux surtensions d'activation, elle se situe dans la cathode, de figure III.10 jusqu'à figure III.13.

Dans le cas de la source de chaleur due à l'effet Joule, la température maximale est toujours située dans l'électrolyte. C'est là où la conductivité électrique est faible. La valeur de cette température maximale est moins que celle dans le plan perpendiculaire (1173.49 K contre 1177.85 K).

Tableau III.3: Température maximale

		Température maximale (K)	
		$i = 12000 \text{ A m}^{-2}$	$i = 20000 \text{ A m}^{-2}$
Effet Joule	Plan perpendiculaire	1174.79	1177.85
	Plan parallèle	1173.18	1173.49
Source due pertes d'activation	Plan perpendiculaire	1173.03	1174.30
	Plan parallèle	1173.	1173.05
Source type chimique	Plan perpendiculaire	1173.53	1173.53
	Plan parallèle	1173.	1173.

Pour une même source de chaleur, la température maximale augmente avec la densité de courant quelque soit le plan d'étude.

Dans un même plan perpendiculaire, la source de type ohmique produit une quantité de chaleur plus grande suivie par la source due aux pertes et enfin la source chimique. La différence entre les températures maximales, sous effet des différentes sources de chaleur, est plus importante dans le plan perpendiculaire que dans le plan parallèle au sens de l'écoulement.

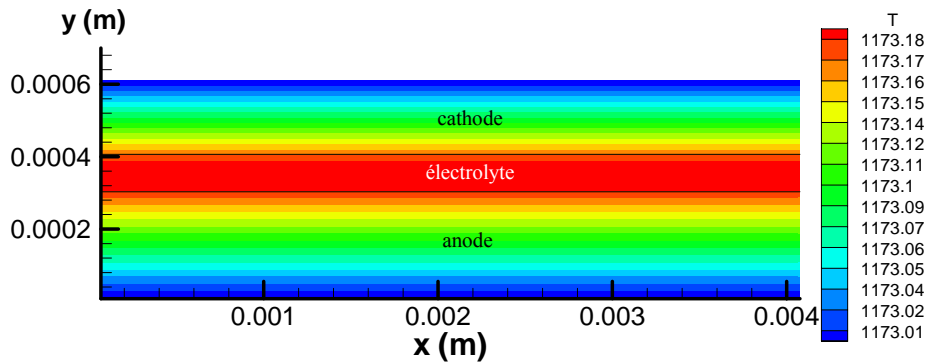


Figure III.10 : Champ de température sous l'effet de la source Ohmique, $i = 12000 \text{ A/m}^2$

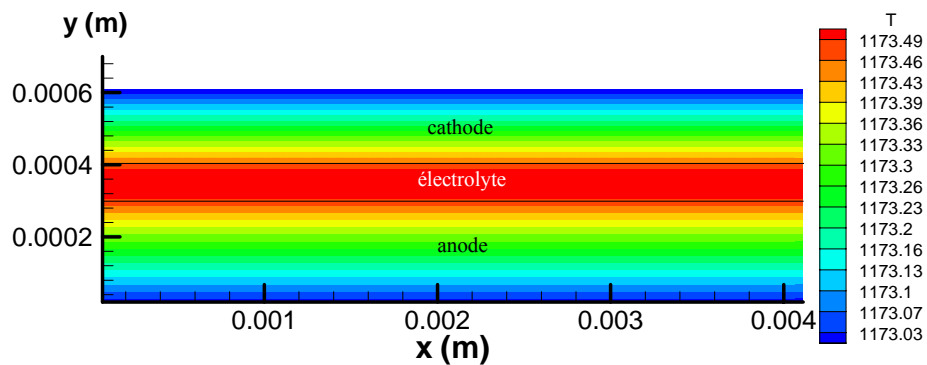


Figure III.11 : Champ de température sous l'effet de la source Ohmique, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

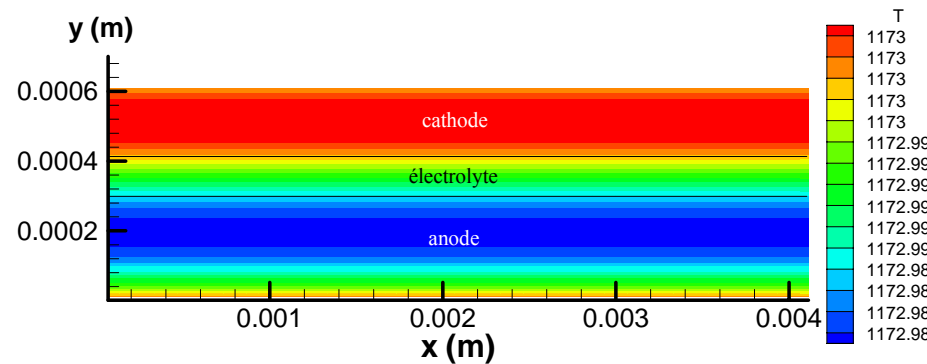


Figure III.12 : Champ de température sous l'effet des pertes d'activation, $i = 12000 \text{ A/m}^2$

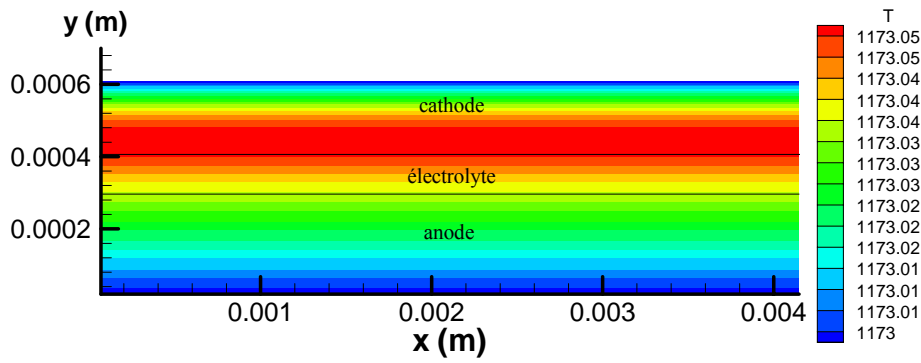


Figure III.13 : Champ de température sous l'effet des pertes d'activation, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

Sous effet des différentes sources de chaleur, l'augmentation de température de la partie solide de la pile est proportionnelle à la densité de courant. Particulièrement, la densité de courant influe fortement sur la source de chaleur type Ohmique et faiblement sur la source type chimique, de figure III.4 jusqu'à figure III.13.

III.2.2. Effet des épaisseurs des électrodes et électrolyte sur les champs scalaires

III.2.2.1. Effet de la configuration géométrique avec les pertes ohmiques

D'après les graphes (figure III.5 et figure III.11, du figure III.14 jusqu'à figure III.17), la plus grande quantité de chaleur dégagée est dans le cas de configuration électrolyte supporté que les autres configurations anode et cathode supportée, on remarque quelque soit la configuration que la température maximale est toujours située dans l'électrolyte.

Tableau III.4 : Température maximale

Anode/électrolyte/cathode (μm)	Température maximale (K)	
	Plan perpendiculaire	Plan parallèle
300/100/200	1177.85	1173.49
100/200/100	1184.65	1173.55
200/100/300	1177.86	1173.49

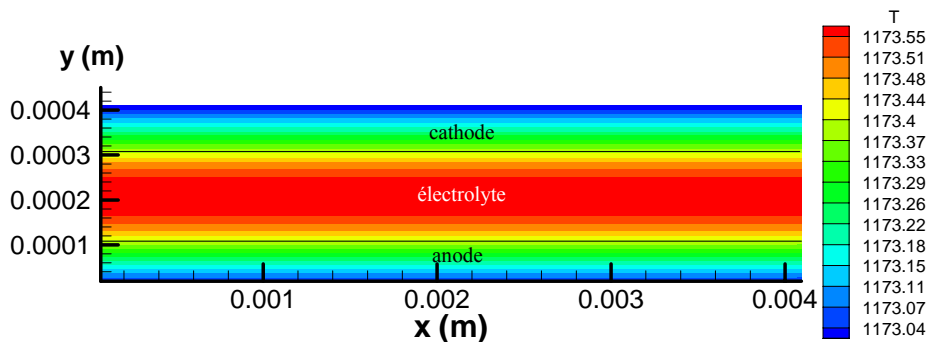


Figure III.14 : Champ de température : épaisseurs 100/200/100, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

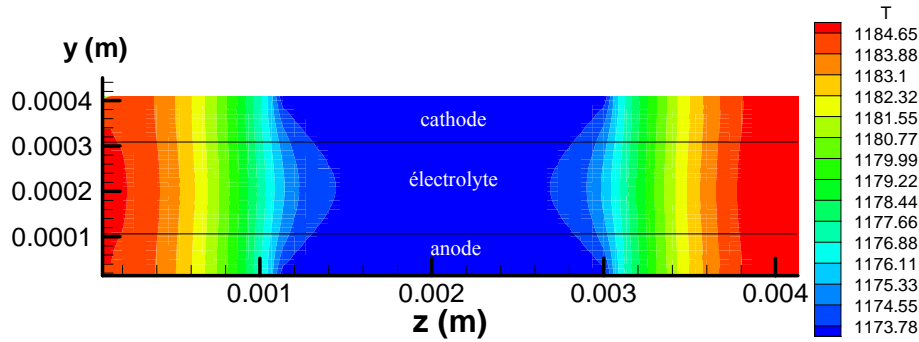


Figure III.15 : Champ de température : épaisseurs 100/200/100, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

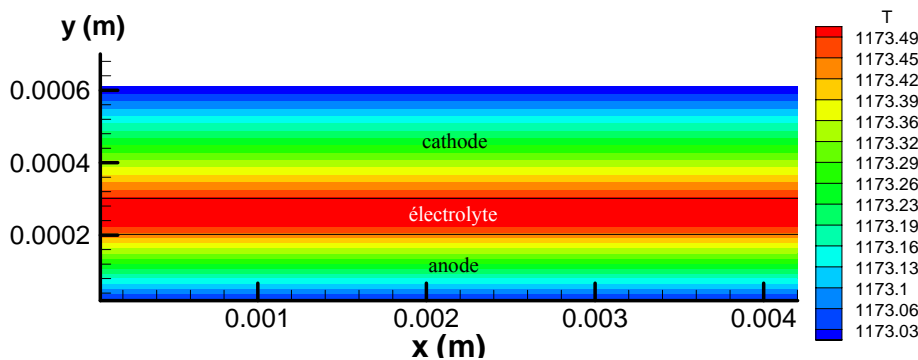


Figure III.16 : Champ de température : épaisseurs 200/100/300, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

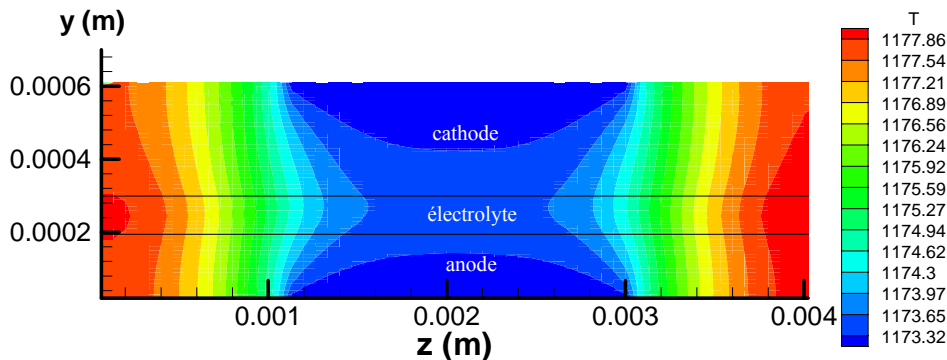


Figure III.17 : Champ de température : épaisseurs 200/100/300, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.2.2. Effet de l'épaisseur de la cathode sur le champ de température avec les pertes d'activation

La température maximale est localisée dans la cathode dans le cas de la source de chaleur du type activation comme indiqué précédemment. C'est à cause des pertes d'activation importante dans la cathode que dans l'anode. L'augmentation de l'épaisseur de la cathode augmente la quantité de chaleur dégagée dans la pile, Tableau III.5. Le champ de température dans le plan perpendiculaire présente toujours des valeurs plus importantes que dans le plan parallèle à l'écoulement, figure III.7 et figure III.13, de la figure III.18 jusqu'à figure III.21.

Tableau III.5 : Température maximale

Anode/électrolyte/cathode (μm)	Température maximale (K)	
	Plan perpendiculaire	Plan parallèle
300/100/200	1174.33	1173.05
300/100/400	1174.01	1173.1
300/100/600	1174.02	1173.1

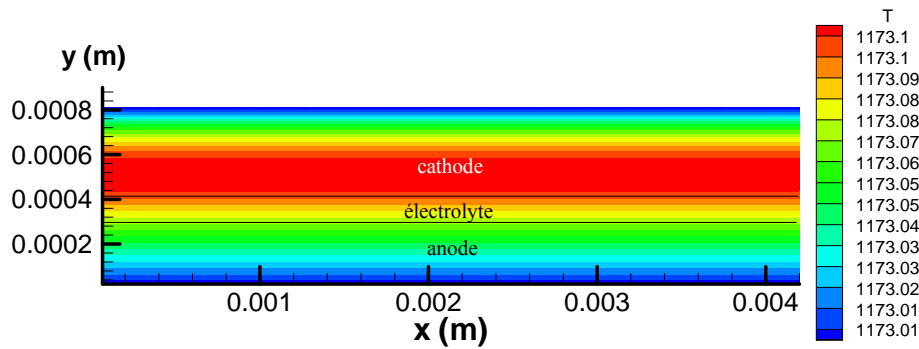


Figure III.18 : Champ de température : épaisseurs 300/100/400, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

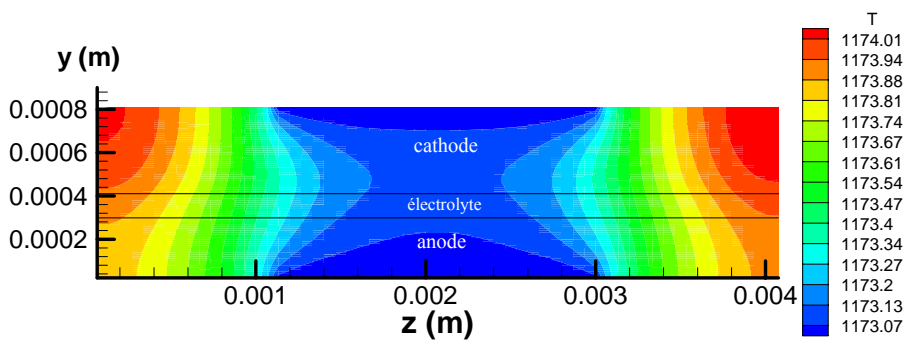


Figure III.19 : Champ de température : épaisseurs 300/100/400, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

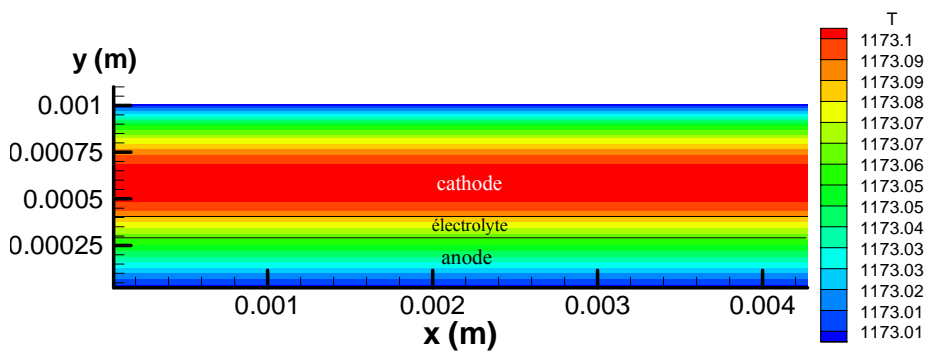


Figure III.20 : Champ de température : épaisseurs 300/100/600, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

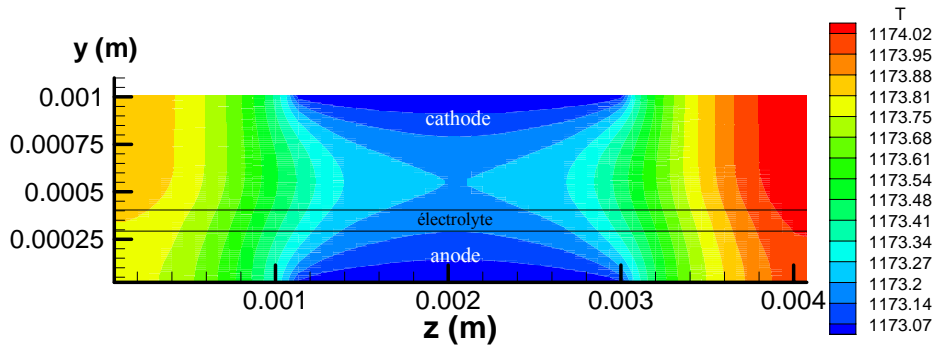


Figure III.21 : Champ de température : épaisseurs 300/100/600, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.2.3. Effet de l'épaisseur de l'anode sur les fractions massiques des deux espèces (hydrogène et vapeur d'eau)

III.2.2.3.1. Hydrogène

Tableau III.6 : fraction maximale de l'hydrogène à l'interface A/E

Épaisseur de l'anode (μm)	Fraction massique maximale de l'hydrogène à l'interface A/E
100	0.9088
300	0.9081
600	0.8487
1500	0.4243

On remarque dans le tableau III.6, que la fraction massique maximale de l'hydrogène à l'interface anode/électrolyte diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'anode, d'après les courbes, du figure III.22 jusqu'à figure III.25. lorsque on augmente l'épaisseur de l'anode, la masse d'hydrogène qui arrive à l'interface diminue. Physiquement pour les grandes épaisseurs la réaction électrochimie consomme une quantité d'hydrogène considérable dans l'anode.

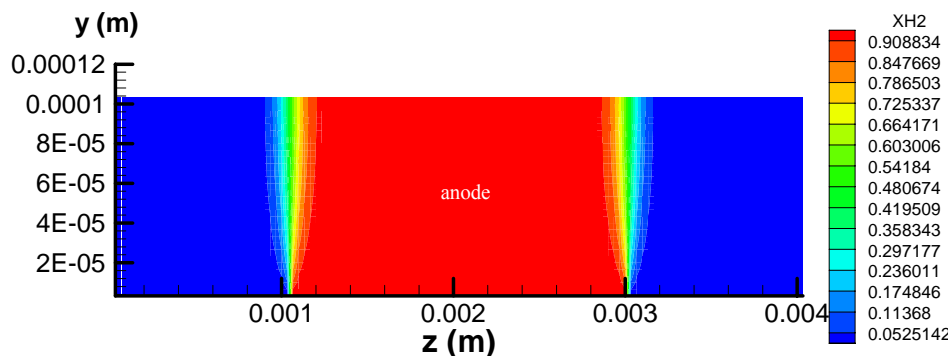


Figure III.22 : Champ de fraction massique de l'hydrogène : épaisseur de l'anode 100, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

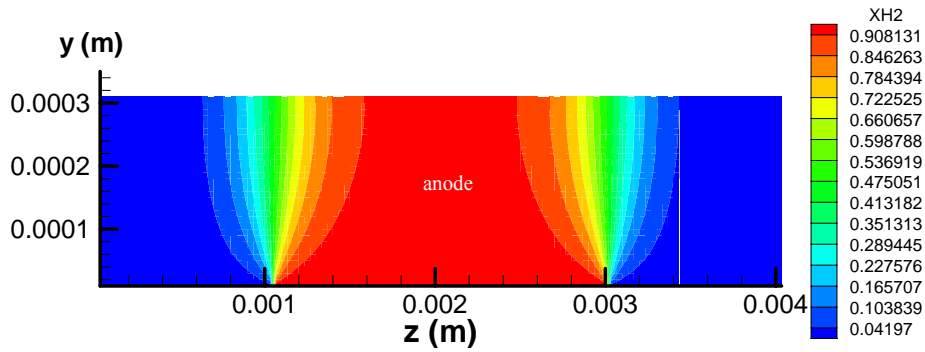


Figure III.23 : Champ de fraction massique de l'hydrogène : épaisseur de l'anode 300, $i=20000 \text{ A/m}^2$

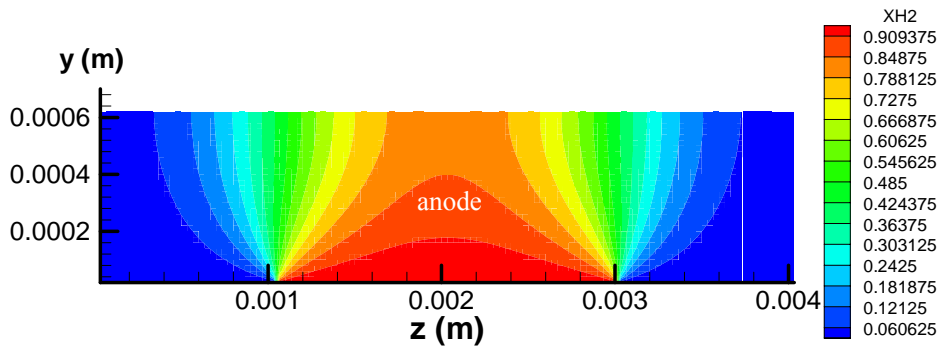


Figure III.24 : Champ de fraction massique de l'hydrogène : épaisseur de l'anode 600, $i=20000 \text{ A/m}^2$

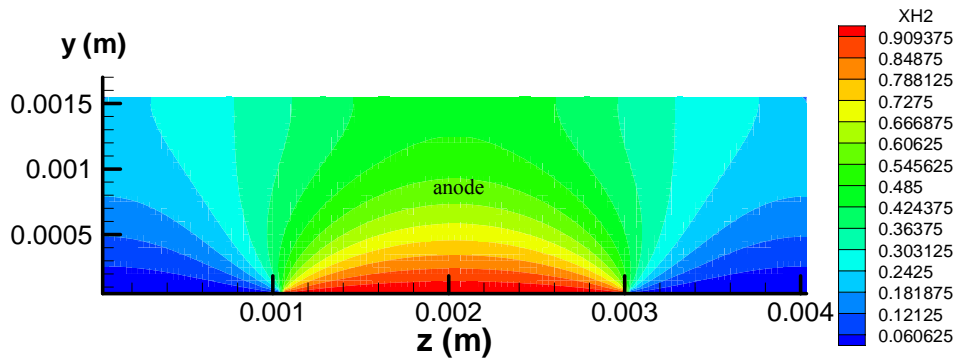


Figure III.25 : Champ de fraction massique de l'hydrogène : épaisseur de l'anode 1500, $i=20000 \text{ A/m}^2$

III.2.2.3.2. Vapeur d'eau

Tableau III.7 : fraction maximale de la vapeur d'eau à l'interface A/E

Epaisseur de l'anode (μm)	Fraction massique maximale de la vapeur d'eau à l'interface A/E
100	0.0397
300	0.0626
600	0.0949
1500	0.1909

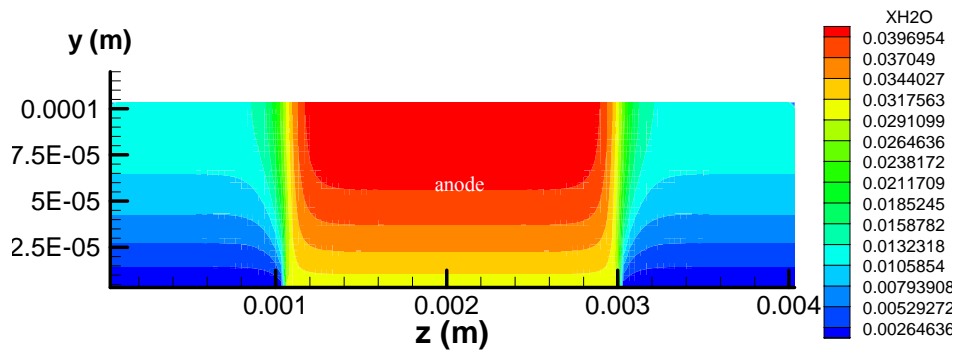


Figure III.26 : Champ de fraction massique de vapeur d'eau : épaisseur de l'anode 100, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

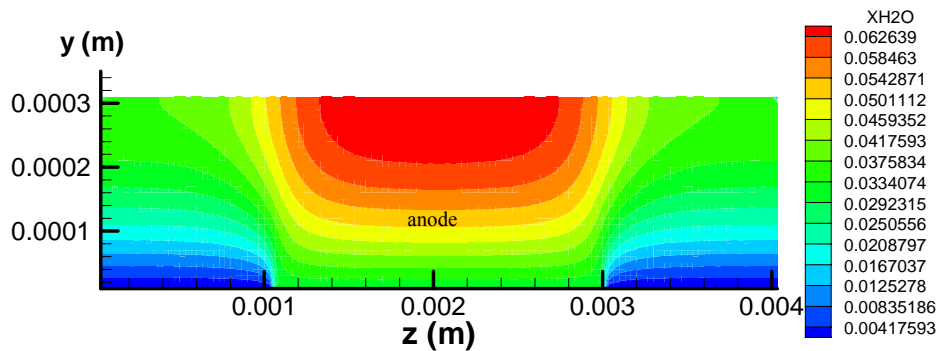


Figure III.27 : Champ de fraction massique de vapeur d'eau : épaisseur de l'anode 300, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

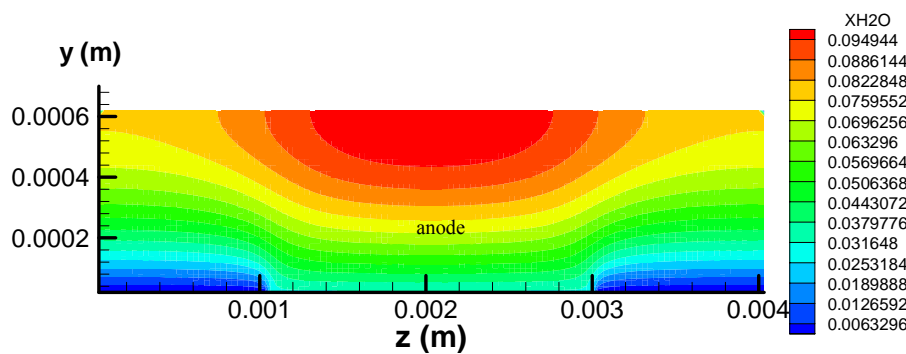


Figure III.28 : Champ de fraction massique de vapeur d'eau : épaisseur de l'anode 600, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

Dans le tableau III.7, la fraction massique maximale de la vapeur d'eau à l'interface anode/électrolyte augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de l'anode, d'après les courbes, du figure III.26 jusqu'à figure III.29, lorsqu'on augmente l'épaisseur de l'anode, la masse d'eau qui existe en proche de l'interface devient grande. Physiquement pour les grandes épaisseurs de l'anode la réaction électrochimie produit une quantité d'eau plus grande.

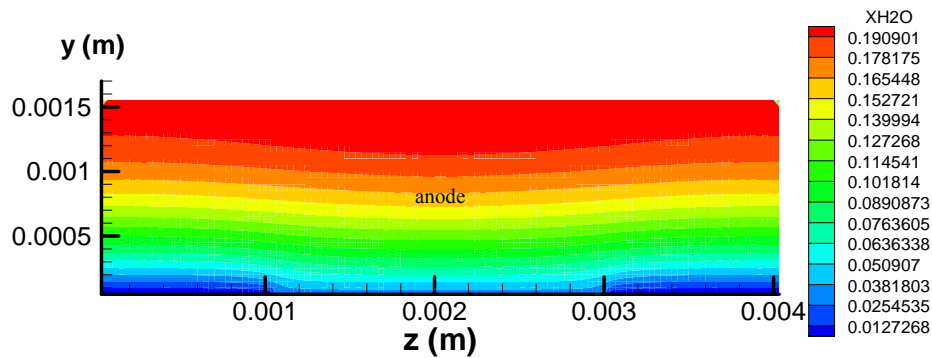


Figure III.29 : Champ de fraction massique de vapeur d'eau épaisseur de l'anode 1500, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.2.4. Effet de l'épaisseur de la cathode sur la fraction massique de l'oxygène

Tableau III.8 : fraction maximale de l'oxygène à l'interface E/C

Epaisseur de la cathode (μm)	Fraction massique maximale de l'oxygène à l'interface E/C
100	0.1950
300	0.1354
600	0.0016
1500	-0.2973

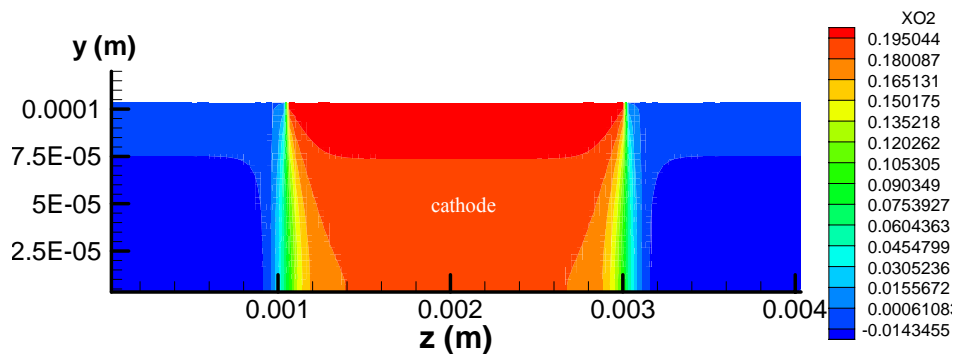


Figure III.30 : Champ de fraction massique d'oxygène : épaisseur de cathode 100, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

Dans tableau III.8, la fraction massique maximale de l'oxygène à l'interface électrolyte/cathode diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la cathode, d'après les courbes, du figure III.30 jusqu'à figure III.33, lorsqu'on augmente l'épaisseur de la cathode, la masse d'oxygène qui arrive à l'interface électrolyte/cathode devient plus petite jusqu'à des valeurs négatives (-0.2973 pour l'épaisseur 1500 μm). Physiquement lorsqu'on augmente l'épaisseur de la cathode la réaction électrochimie consomme une quantité d'oxygène plus grande (à une certaine valeur la fraction massique de l'oxygène devient négative).

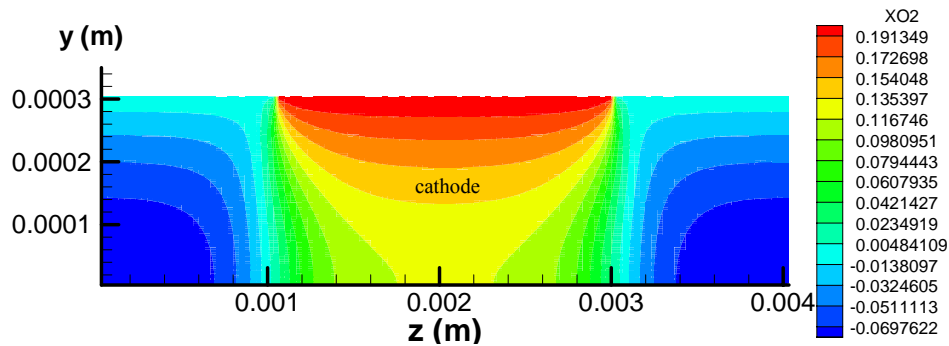


Figure III.31 : Champ de fraction massique d'oxygène : épaisseur de cathode 300, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

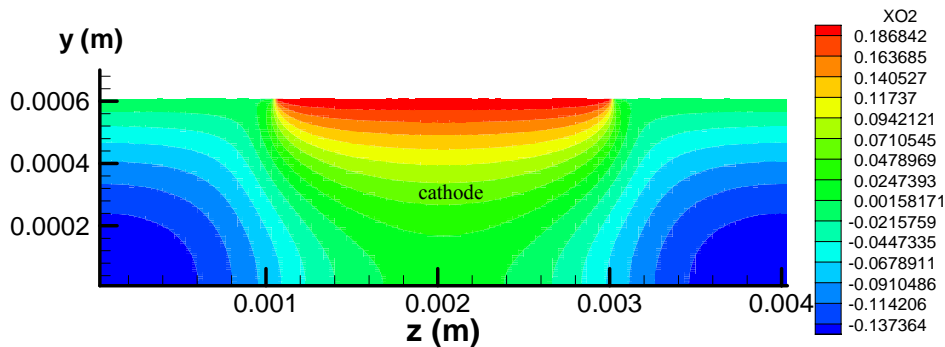


Figure III.32 : Champ de fraction massique d'oxygène : épaisseur de cathode 600, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

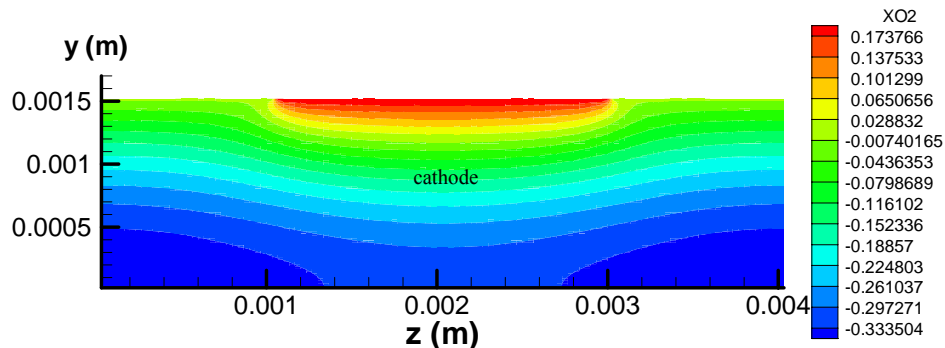


Figure III.33 : Champ de fraction massique d'oxygène : épaisseur de cathode 1500, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.3. Influence du modèle de calcul

Suivant la modélisation dynamique des électrodes de la pile SOFC où le terme source des équations de Navier Stocks est exprimé suivant la loi de Darcy, le terme convectif dans l'équation d'énergie influe sur la distribution de température.

III.2.3.1. Influence du modèle de calcul sur le champ de température

Dans les figures figure III.34 et figure III.35 représentent l'importance de terme convectif c-a-d quantifier la chaleur transporté par le terme vitesse, en observe que la température augmente dans les électrodes causé par le transport de la chaleur dans les électrodes.

III.2.3.1.1. sans terme convectif

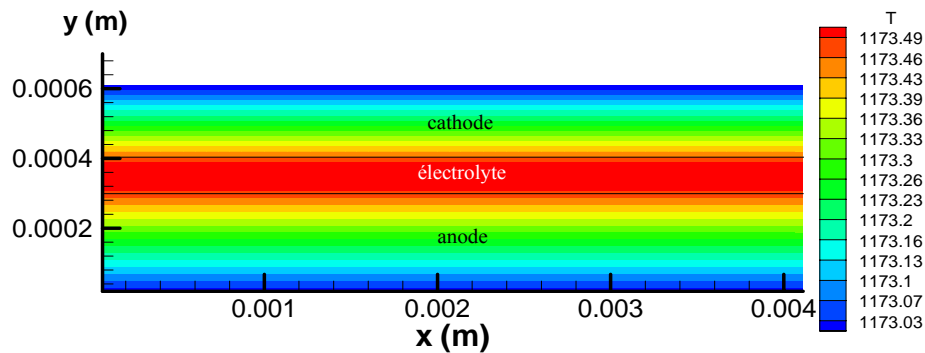


Figure III.34 : Champ de température sous l'influence de modèle de calcul, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.3.1.2. avec terme convectif

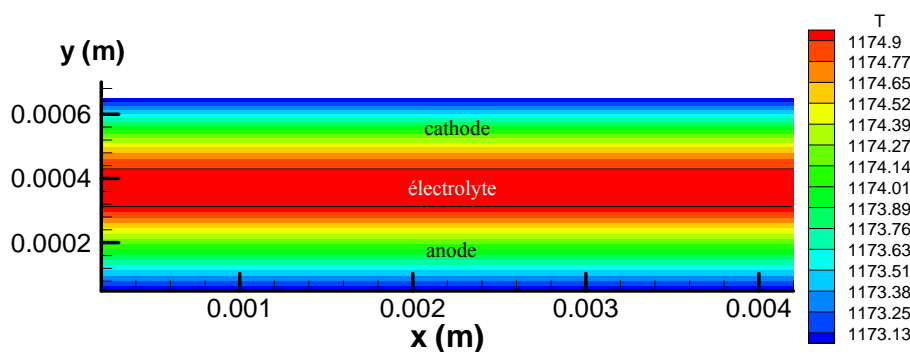


Figure III.35 : Champ de température sous l'influence de modèle de calcul, $i = 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.3.2. Influence du modèle de calcul sur le champ de fraction massique de la vapeur d'eau

III.2.3.2.1. sans terme convectif

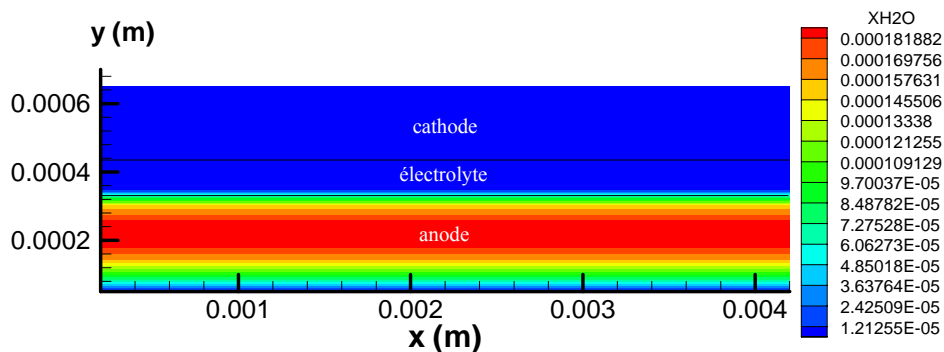


Figure III.36 : Champ de fraction massique de l'eau sous l'influence de modèle de calcul, $i= 12000 \text{ A/m}^2$

Suivant le plan parallèle au sens de l'écoulement, la production de la vapeur d'eau se fait au niveau anodique. La vapeur d'eau se diffuse de l'anode vers le canal pour être évacuée à l'extérieur de la pile. Au niveau de l'interface anode/électrolyte, cela s'explique mathématiquement par un flux de masse d'hydrogène nulle, figure III.36, figure III.37. Physiquement ces valeurs faibles de la fraction massique de l'eau s'expliquent par un phénomène lent de diffusion de l'eau. Cette production d'eau est proportionnelle à la densité de courant.

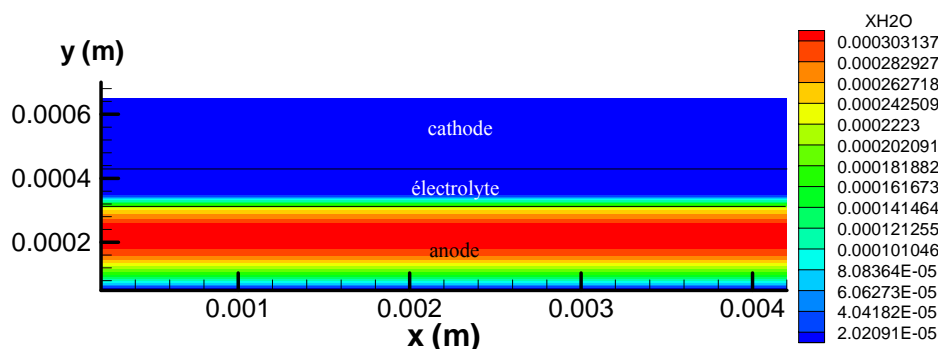


Figure III.37 : Champ de fraction massique de l'eau sous l'influence de modèle de calcul, $i= 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.3.2.2. avec terme convectif

La vitesse d'écoulement dans l'anode poreuse est faible. Cela implique que le terme de convection de l'équation de transport des espèces influe faiblement sur les valeurs des fractions massiques de la vapeur d'eau, figure III.37, figure III.39.

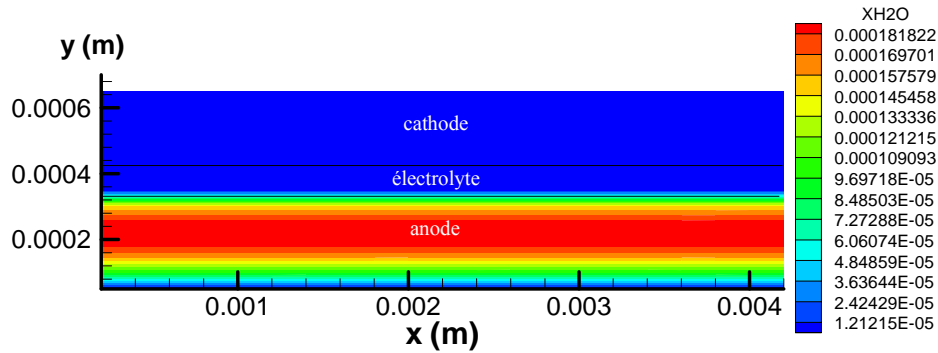


Figure III.38 : Champ de fraction massique de l'eau sous l'influence de modèle de calcul, $i= 12000 \text{ A/m}^2$

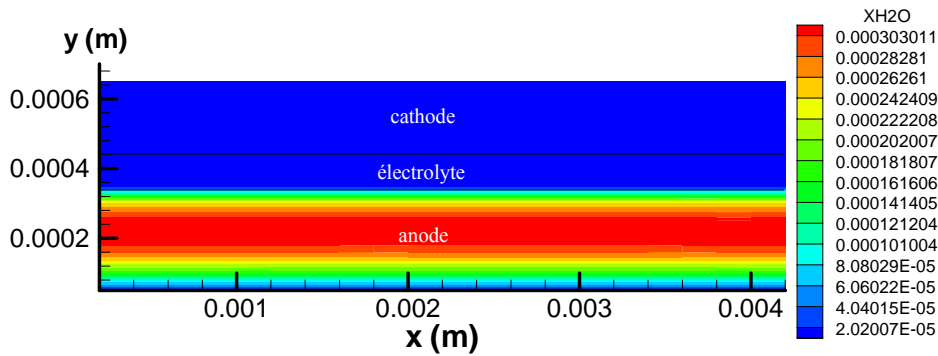


Figure III.39 : Champ de fraction massique de l'eau sous l'influence de modèle de calcul, $i= 20000 \text{ A/m}^2$

III.2.4. Effet de perméabilité sur le champ de vitesse

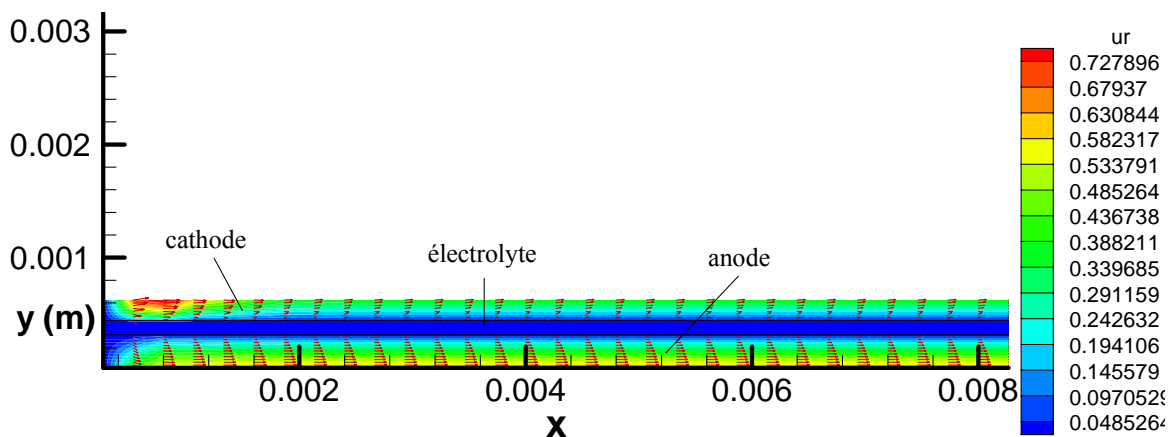
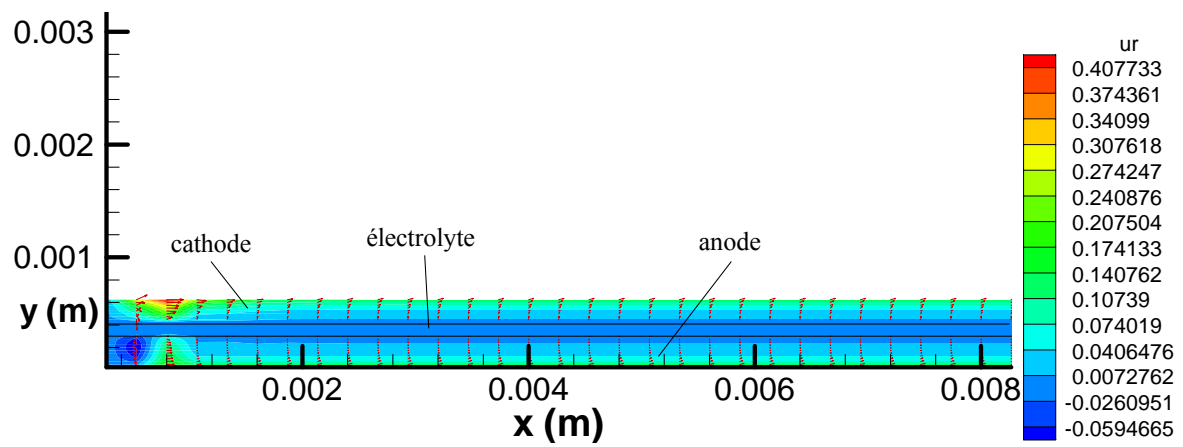


Figure III.40 : champ de vitesse avec une perméabilité 2.E-7

D'après les courbes ci-dessus (figure III.40, figure III.41), la perméabilité influe sur le champ dynamique, la perméabilité physiquement représente la difficulté de passage de l'écoulement dans un milieu poreux, donc pour une perméabilité plus élevée relativement le

mouvement dans les électrodes est plus facile comme représenté dans les courbes, le champ de vitesse influe directement sur le champ de température.



Conclusion générale

Conclusion générale

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

La pile à oxyde solide SOFC est basée sur le mécanisme suivant: l'oxygène est dissocié à la cathode en O_2^- , puis l'anion migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons.

Notre travail est basé sur l'étude de la performance de la pile à combustible à oxyde solide. Pour une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu dans une pile SOFC, des équations mathématiques ont été développées par un outil numérique choisi pour la résolution de ces équations est la méthode des volumes finis.

D'après les analyses des résultats obtenus, il est apparu que le modèle développé pour la pile peut être un outil de conception futur très puissant (milieu poreux, réactions électrochimiques, présence des termes sources...).

Les solutions du modèle ont éclaircis beaucoup de phénomènes dans les composants de la pile : les canaux, les électrodes, l'électrolyte et ont permis des analyses plus détaillées de chacun.

Cette étude montre le champ de température et celui des fractions massique d'eau dans les trois parties; anode, électrolyte et cathode de la pile SOFC.

Dans une première partie, la distribution de température dans deux types de plans, un parallèle au sens de l'écoulement et l'autre perpendiculaire, est analysée en fonction des types de source de chaleur et en fonction de la densité de courant.

Dans une deuxième partie, le champ de température sous l'effet de variation des épaisseurs des électrodes et celui de l'électrolyte est étudié dans le cas de la source ohmique. Sous l'effet de l'épaisseur de la cathode, le champ de température est discuté dans le cas de la source de chaleur de type activation.

Dans la troisième partie, les champs de température sont discutés en fonction du modèle de calcul; sans ou avec le terme de convectif de l'équation d'énergie.

Dans la dernière partie, la fraction massique de la vapeur d'eau est discutée dans le plan parallèle au sens de l'écoulement. Les résultats montrent l'influence du modèle et la densité de courant sur les champs de fractions massiques de la vapeur d'eau.

Références

[1]	Amel LACHICHI. Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant: Application aux convertisseurs pour pile à combustible. Thèse de Doctorat (2005). Université de Franche Comte.
[2]	site Internet: www.fuelcellknowledge.org
[3]	Annabelle BRISSE. Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite. Thèse de Doctorat (2005). Université Joseph Fourier-Grenoble.
[4]	Pascal BRIOIS. Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire. Thèse de doctorat (2005). Ecole des Mines de Nancy.
[5]	Jason LeMasters. Thermal stress analysis of Ica-based solid oxide fuel cells. Master Thesis (2004). Georgia Institute of Technology.
[6]	Eduardo Hernandez-Pacheco. Electro-thermal model for a solid oxide fuel cell. PhD (2004). Grand Forks, North Dakota.
[7]	Srividya Valluru. Steady State Thermal Stress Analyses Of Two-Dimensional And Three-Dimensional Solid Oxide Fuel Cells. Master of Science (2005). West Virginia University.
[8]	V.T. Srikar, Kevin T. Turner, Tze Yung Andrew Ie, S. Mark Spearing. Structural design considerations for micro machined solid-oxide fuel cells. Journal of Power Sources (2004).
[9]	Jinliang Yuan, Masoud Rokni, Bengt Sundén. Three-dimensional computational analysis of gas and heat transport phenomena in ducts relevant for anode-supported solid oxide fuel cells. International Journal of Heat and Mass Transfer (2003).
[10]	Masayuki Suzuki, Koji Fukagata, Naoki Shikazono and Nobuhide Kasagi. Numerical Analysis of Temperature and Potential Distributions in Planar-Type SOFC. Thermal and Fluids Engineering Conference (2005). Jeju- Korea.
[11]	David L. Damm, Andrei G. Fedorov. Radiation heat transfer in SOFC materials and components. Journal of Power Sources (2005).
[12]	Y. Inui, N. Ito, T. Nakajima, A. Urata. Analytical investigation on cell temperature control method of planar solid oxide fuel cell Energy Conversion and Management. (2006).
[13]	P.F. van den Oosterkamp. Critical issues in heat transfer for fuel cell systems Energy Conversion and Management. (2006).
[14]	K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. Smallwood Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. Journal of Power Sources (2005).
[15]	Suryanarayana Raju Pakalapati. A new reduced order model for solid oxide fuel cells. (2006). West Virginia.
[16]	Ke An. Mechanical properties and electrochemical durability of solid oxide fuel cells. (2003). Blacksburg, Virginia, USA.
[17]	Yixin Lu. Numerical Simulation of a flat tube high power density Solid Oxide Fuel Cell. PhD thesis (2005).
[18]	P.W. Li, S.P. Chan, M.K. Chyu. Novel gas distributors and optimization for high power density in fuel cells. (2004). University of Pittsburgh.
[19]	J.J. Hwang, C.K. Chen, D.Y. Lai. Detailed characteristic comparison between planar and MOLB-type SOFCs. Journal of Power Sources (2005). Mingdao university.
[20]	Ugur Pasaogullari and Chao-Yang Wang. Computational fluid dynamics modelling of

	solid oxide fuel cells. University Park.
[21]	N. Autissier, D. Larrain, J. Van herle, D. Favrat. CFD simulation tool for solid oxide fuel cells. <i>Journal of Power Sources</i> (2003). LENI.
[22]	J.D.J. VanredSteen, Ben Kenney, J.G. Pharoah, Kunal Karan. Mathematical modelling of the transport phenomena and the chemical/electrochemical reactions in solid oxide fuel cells: a review. Queen's University, Kingston, ON, Canada.
[23]	P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum. Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell. <i>Journal of chemical Engineering Science</i> (2002). Landon, UK.
[24]	Jinliang Yuan, Masoud Rokni, Bengt Sudén. Three-dimensional computational analysis of gas and heat transport phenomena in ducts relevant for anode-supported solid oxide fuel cells. <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> (2002). Lund, Sweden.
[25]	P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon. Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. <i>Journal of Power Sources</i> (2004). London, UK.
[26]	A.C. Burt, I.B. Celik, R.S. Gemmen, A.V. Smirnov. A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack. <i>Journal of Power Sources</i> (2003). West Virginia University, Morgantown, WV, USA.
[27]	Sadik Kakas, Anchasa Ppramuanjaroenkij, Xiang Yang Zhou. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. <i>International Journal of Hydrogen energy</i> (2006). University of Miami, Coral Gables, USA.
[28]	H. K. Versteeg and W. Malalasekera. An introduction to computational fluid dynamics, The finite volume method. Longman Scientific and Technical.
[29]	David Lee Damm. Radiative and transient thermal modeling of solid oxide fuel cells. Master of Science (2005). Georgia Institute of Technology.

Résumé

Le but de cette étude est l'analyse et l'obtention de la performance d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) sous l'effet de la configuration géométrique et les différentes surtensions. La comparaison de la performance de la pile par trois modèles de calcul pour différentes températures de fonctionnement est abordée. Les champs bidimensionnels de température et de fractions massiques des trois espèces hydrogène, eau et oxygène dans les électrodes poreuses sous l'effet des sources de chaleur, des configurations géométriques, des densités de courant et du terme convectif ont été obtenus. Finalement l'effet de la perméabilité sur le champ de vitesse est étudié.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التحليل و الحصول على فعالية الخلية الوقودية من نوع SOFC تحت تأثير الشكل الهندسي و مختلف الضياعات في فرق الكمون. المقارنة لفعالية الخلية من أجل ثلاثة نماذج حساب و ذلك عند مختلف درجات حرارة التشغيل هي أيضا تناولناها. الحقول ثنائية البعد لدرجة الحرارة و النسب الكتلية للثلاثة عناصر هيدروجين، بخار الماء و أكسجين في الأقطاب النفاذة تحت تأثير منابع الحرارة، الأشكال الهندسية، التيارات الكهربائية و عنصر الحمل قد حصلنا عليها. أخيرا تأثير النفاذية على حقل السرعة هو مدروس.

Abstract

The goal of this study is the analysis and obtaining the performance of a solid oxide fuel cell (SOFC) under the effect of the geometrical configuration and various overpotentials. The comparison of the performance of the cell by three models of calculation for various operating temperatures is approached. The two-dimensional fields of temperature and mass fractions of the three species: hydrogen, water and oxygen in the porous electrodes under the effect of the heat sources, the geometrical configurations, the densities of current and the convective term were obtained. Finally the effect of the permeability at velocity fields is studied.