

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

THÈSE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

DOCTORAT D'ÉTAT

EN

MÉCANIQUE

Option : ENERGÉTIQUE

PAR

ZITOUNI Bariza

Etude Numérique des Phénomènes de Transfert dans les Piles à
Combustible à Oxyde Solide de Type Planaire

Soutenue le: 26.12. 2007

Devant le Jury:

Prof. Si Ameer Mohammed	Prof. Université de Batna	Président
Dr. Ben Moussa Hocine	M.C. Université de Batna	Rapporteur
Prof. Bouchekima Bachir	Prof. Université de Ouargla	Examineur
Dr. Bouguettaia Hamza	M.C. Université de Ouargla	Examineur
Dr. Hecini Mabrouk	M.C. Université de Biskra	Examineur
Dr. MOUMI Nour Eddine	M.C. Université de Biskra	Examineur

A

Kafia OULMI

et

Mohammed Abdalouahab ZITOUNI

Remerciements

*Tous mes remerciements vont au **Dieu tout puissant** pour la puissance, l'énergie et l'aide qu'il me porte toujours.*

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire d'Etudes des Systèmes Energétiques Industriels (LESEI) du département de mécanique, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de BATNA. Au cours de ces travaux, j'ai été encadré par **Docteur BEN MOUSSA Hocine** (Directeur de thèse), je tiens à le remercier pour la qualité de sujet qu'il m'a proposé, pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances scientifiques, ses conseils et son énorme aide.

Mes sincères remerciements vont également à **M^R BELHAMEL Maiouf** (Directeur du Centre de Développement des Energie Renouvelables; CDER) et **M^R MAHMAH Bouziane** (CDER) pour leurs encouragements efficaces.

Nous tenons à remercier:

Le Professeur **Mohamed SI AMEUR** (directeur du laboratoire LESEI) de l'université de Batna de nous avoir fait l'honneur de présider le jury, le **Docteur Hamza BOUGUETTAIA** maître de conférences et le Professeur **Bachir BOUCHEKIMA** de l'université de Ouargla qui nous ont honorés malgré l'éloignement, le **Docteur Noureddine MOUMMI** et le **Docteur Mabrouk HECINI** maîtres de conférences de l'université de Biskra pour l'intérêt qu'ils y ont porté et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leurs rapports.

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail, mon amie l'enseignante **OULMI Kafia**, du département de chimie; (thèse de doctorat en cours en électrochimie des membranes). Sans elle, cette thèse ne serait jamais réalisée. **Docteur Phillippe MANDIN** du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, Univerité de Pière et Marie Curie de Paris pour toutes les orientations durant la réalisation du chapitre 3 (couplage cinétique électrochimique et transfert de masse). **Mr ANDREADIS George** du laboratoire Alternative Energy Conversion Systems, département de mécanique et génie industriel, University of Thessaly Greece, pour tout son aide précieux.

Nos participations aux différentes rencontres scientifiques internationales, l'encadrement de mémoires magistères et ingénieurs, c'étaient le fruit d'un travail d'équipe. Que toutes les personnes que j'ai l'occasion de travailler avec eux, qu'ils acceptent tous mes vifs remerciements.

A ma famille, mes enseignants, mes amis et mes collègues un énorme merci.

Nomenclature

paramètres	Significations	Unités
W_{el}	travail électrique maximal	$J / mole$
U ou V	tension	V
F	la constante de Faraday	$C / mole$
n	Nombre des électrons	/
ΔG	la variation de l'énergie de Gibbs	$J / mole$
ΔH	quantité totale d'énergie thermique disponible	$J / mole$
ΔS	variation d'entropie de formation	$J / mole.K$
T	Température	K
E_{Nernst}	Potentiel de Nernst	V
R	Constante universel des gaz	$J / mole.K$
$P_{H_2O,TPB}$	Pression partielle de la vapeur d'eau à l'interface A/E (point triple)	Pa
$P_{H_2,TPB}$	Pression partielle de l'hydrogène à l'interface A/E (point triple)	Pa
$P_{H_2O,f}$	Pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal anodique	Pa
$P_{H_2,f}$	Pression partielle de l'hydrogène dans le canal anodique	Pa
$P_{O_2,a}$	Pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique	Pa
i ou j	Densité de courant	A / m^2
i_0 ou j_0	Densité de courant d'échange	A / m^2
α	Coefficient de transfert de charge	/
η	surtension	V
ϕ / S_T	Source thermique / massique	w / m^3
λ_{eff}	Conductivité thermique effective	$w / m.K$
σ	Conductivité électrique	$\Omega^{-1}.m^{-1}$
ρ	Masse volumique	kg / m^3
c_p	Chaleur spécifique	$J / kg.K$
k	Coefficient	$\Omega^{-1}.m^{-1}$
E	L'énergie d'activation anodique ou cathodique	$J / mole$
Δc_{pr}	Déférence des chaleurs spécifiques	$J / mole.K$
X	Fraction massique	/
D_{eff}	Le coefficient de diffusion effectif	m^2 / s
M	Masse molaire	$g / mole$
μ	viscosité	$kg / m.s$
P	pression	Pa
e	épaisseur	μm
an	Anode	
elec	Electrolyte	
ca	Cathode	
0	référence	
cell	cellule	

Remerciement
Nomenclature
Sommaire

Introduction générale.....	01
Objectif de la thèse.....	05

Chapitre 1: Généralités sur les Piles à Combustibles à Oxyde Solide « SOFC »

Introduction.....	06
I. Différents types de piles à combustible.....	06
II. Principe de fonctionnement et composants d'une pile SOFC.....	07
III. Electrodes et électrolyte du SOFC.....	08
IV. Différentes structures de SOFC.....	09
V. Différentes configurations géométriques de SOFC.....	10
VI. Performances des piles à combustible	11
VII. Système pile à combustible	14
VIII. Sous Systèmes pile à combustible SOFC.....	15
Conclusion.....	16
Références.....	17

Chapitre 2: Tension, Surtensions et Phénomènes de Transfert: Etude Bibliographique

Introduction.....	18
I. Analyse de la modélisation de la tension et des surtensions.....	18
I.1. Potentiel normal et potentiel de Nernst	18
I.2. Surtensions	19
I.2.1. Surtension d'activation.....	20
1. Expressions des surtensions d'activation.....	20
2. Densité de courant d'échange.....	21
I.2.2. Surtension de concentration	22
I.2.3. Surtension Ohmique.....	22
II. Etat de l'art sur les études numérique des phénomènes de transfert	26
Conclusion.....	28
Références.....	28

Chapitre 3: Modélisation 0-D: Evaluation des différentes tensions, surtensions et des fractions massiques

Introduction.....	34
I. Modèle mathématique 0D.....	34
I.1 Equation de la courbe tension courant	35
I.2. Calcul du potentiel de Nernst	36
I.3. Les surtensions Ohmiques.....	37
I.4. Surtensions de concentration aux électrodes.....	37
I.5. Surtensions d'activation aux électrodes.....	37

II. Calcul des fractions molaire de H ₂ , O ₂ et H ₂ O à la sortie des canaux.....	38
III. Résultats	41
1. Evaluation des différentes surtensions.....	41
2. Surtensions d'activation.....	41
3. Surtensions Ohmiques.....	42
4. Fractions molaires	44
Conclusion.....	45
Références.....	46
Chapitre 4: Simulation et modélisation numérique 1-D des phénomènes de transfert de chaleur et de masse	
Introduction.....	48
I. Modèle physique et mathématique pour le transfert de chaleur.....	48
I.1. Modèle thermique	49
I.2. Expression du terme source.....	49
I.3. Modèle électrique.....	50
I.4. Résultats et discussion.....	50
Conclusion	54
Référence.....	55
Publication.....	56
II. Modèle physique et mathématique pour le transfert de masse.....	61
II.1. Modèle physique.....	61
II.2. Modèle mathématique.....	61
II.3. Résultats et discussion.....	64
Conclusion.....	68
Référence.....	70
Publication.....	72
Chapitre 5: Simulation et modélisation numérique 2-D des phénomènes de transfert de chaleur et de masse	
Introduction.....	82
I. Modèle physique.....	82
II. Modélisation mathématique	83
III. Résolution numérique	85
IV. Résultats.....	86
Champs de température: Effet des sources de chaleurs:.....	86
Champs de température: Effet de l'épaisseur de la cathode. (surtension d'activation).....	86
Champs massique de H ₂ et d'H ₂ O: Effet de l'épaisseur de l'anode.....	87
Conclusion	89
Références.....	89
Publication.....	91
Conclusion générale.....	99

Introduction générale

La production d'énergie dans un contexte générale n'est pas sans difficulté, vu les préoccupations liées à la consommation globale d'énergie électrique en particulier, et aux contraintes environnementales. Face à ces limites, la pile à combustible s'impose. Elle n'est certainement pas sans inconvénients, mais elle en a moins que le pétrole (non renouvelable). Son fonctionnement, ses caractéristiques, son rendement et son avenir nous intéressent. La présente thèse en apportera quelques ouvertures.

La pile à combustible est un générateur qui utilise un procédé électrochimique contrôlé pour convertir l'énergie interne d'un combustible en énergie électrique. Elle met en jeu, sans les mélanger, un combustible et un comburant. Les plus utilisés en combustibles sont l'hydrogène, le méthanol, le monoxyde de carbone; et en comburant on se sert généralement de l'oxygène pris dans l'air. La pile est composée de l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires comportant une chambre cathodique et une chambre anodique séparée par deux électrodes, et un électrolyte solide ou liquide selon le type de pile.

La différence entre une pile à combustible et les autres piles est que sa structure ne réagit pas, elle reste invariante. Ici, les réactifs sont renouvelés et les produits évacués en permanence. La régulation consistera donc en la production permanente des réactifs et à l'évacuation des produits de réaction.

La présente thèse¹ **est honorée d'être La première thèse du doctorat d'état soutenue en Algérie sur les piles à combustible.** Elle constitue une contribution à l'étude des systèmes de conversion d'énergie électrique avec composants électrochimiques. Ces composants actifs d'une cellule de pile à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont: l'anode, l'électrolyte et la cathode. À l'anode le carburant est oxydé et des électrons libérés vont rejoindre la cathode pour la réduction de l'oxygène à travers un circuit extérieur. Les ions O^{2-} vont traverser un électrolyte solide, c'est à son interface avec l'anode qu'une réaction chimique aura lieu. Des électrons, de la chaleur et de l'eau seront libérés. C'est au sein de ce système; anode, électrolyte et cathode que des phénomènes de transfert de charges électrique, de masse et de chaleur se passent. La performance de la pile repose sur ces modes de transfert. C'est eux qui limitent les pertes comme les surtensions d'activation, les surtensions de concentration aux deux électrodes et les surtensions Ohmiques dans les électrodes et électrolyte. Les modes de transfert dans ces trois

¹. "La première thèse du doctorat d'état soutenue en Algérie sur les piles à combustible par Mme ZITOUNI Bariza". Bulletin des Energies Renouvelables. Semestriel. N° 12. Décembre 2007. EISSN / ISSN 1112 – 3850. pp. 30

composants sont gouvernés par des lois de la cinétique électrochimique, de conservation de charge, de chaleur et de masse.

Cette thèse est organisée comme suit. Une description de pile à combustible à électrolyte solide (SOFC), son principe de fonctionnement, ses configurations géométriques se trouvent dans **le chapitre 1**.

Dans le **second chapitre**, une revue bibliographique sur les travaux de modélisation numérique, des phénomènes de transfert de masse et de chaleur dans les piles à oxyde solide est exposée. Une recherche bibliographique exhaustive est faite particulièrement sur les différentes expressions de la tension et des différentes surtensions utilisées.

Dans le troisième chapitre, une évaluation des différentes tensions, surtensions et des fractions massiques est faite suivant une modélisation zéro dimension (0-D).

Le quatrième et le cinquième chapitre présentent des simulations et des modélisations numériques des phénomènes de transfert de chaleur et de masse respectivement unidimensionnelles (1-D) et bidimensionnelles (2-D) pour une cellule de la pile SOFC type planaire à co-courant fonctionnant aux températures intermédiaires.

Dans une partie du quatrième chapitre, on s'intéresse au transfert de chaleur. A travers un modèle thermoélectrique 1-D, l'augmentation de température dans la partie solide en fonction de la configuration géométrique de la pile, la température et la tension de fonctionnement de la pile sont analysées. Ce travail a été publié dans (*An international applied physics & engineering journal, 2007*) Springer-Verlag GmbH.

Dans une autre partie du chapitre quatre, un modèle électrodynamique 1-D est développé où la consommation d'H₂ par une cellule SOFC et l'analyse de sa performance (densité de puissance) en fonction des paramètres de fonctionnement (température, pression, débit, qualité de comburant) et des paramètres géométriques (épaisseurs des électrodes et de l'électrolyte et de la longueur) sont discutés. Ce travail est aussi l'objet d'une publication dans *l'Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34 issue 11 (2009) 5022-5031*

Tandis que le chapitre 5 présente un modèle de calcul à deux dimensions 2-D où les champs thermique et massique de l'H₂ et de l'H₂O sont analysés à travers la partie solide en fonction des dimensions des deux électrodes et électrolyte. Ce travail est aussi l'objet d'une publication dans *l'Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34 issue 11, (2009) 5032-5039*

Il est à noter que toutes ces parties ont été présentées lors des conférences internationales, ARSEC 2006, **Kingdom of Bahrain**, Colloque Algéro-Français sur les matériaux et la

corrosion: application multifonctionnelles 2006, **Bejaia**, IHEC 2007 **Istanbul Turkey** et ICRESO 2007 **Tlemcen**.

1. Communications dans des conférences internationales

- 1 **Zitouni B.**, Ben Moussa, Oulmi K Electrodes and electrolyte materials in SOFC System: Electro-thermal Performance. *The Arab Regional Solar Energy Conference (ARSEC 2006)*. 5-7 November 2006, University of Bahrain, Kingdom of Bahrain.
- 2 **Zitouni B.**, Ben Moussa, Oulmi K. Electrode supported in IT-SOFC: Ohmic and Activation Polarization. *The Arab Regional Solar Energy Conference; ARSEC, 5-7 November 2006, University of Bahrain, Kingdom of Bahrain*.
- 3 Ben Moussa H., **Zitouni B.**, Oulmi K. Thermo-electrical Performance of IT-SOFC: Ohmic and Activation Polarizations Effects. *The Arab Regional Solar Energy Conference; ARSEC, 5-7 November 2006, University of Bahrain, Kingdom of Bahrain*.
- 4 **B. Zitouni**, H. Ben Moussa, K. Oulmi, S. Saighi. Multi Modélisation des Phénomènes Thermiques dans les Piles Type SOFC Planaire. ICRESO_07, Congrès international sur les énergies renouvelables et le développement durable. Tlemcen 21-24 Mai 2007
- 5 **B. Zitouni**, H. Ben moussa, K. Oulmi, Ph. Mandin, S. Saighi. Numerical Study of Heat Transfer in IT-SOFC Design. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition; IHEC, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007*
- 6 **B. Zitouni**, H. Ben Moussa, Ph. Mandin, K. Oulmi. Hydrogen consumption in IT-SOFC: zero and one dimensional electro-dynamic numerical study. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition; IHEC, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007*
- 7 **B. Zitouni**, H. Ben Moussa, K. Oulmi, S. Saighi. Heat Sources Effects in Fuel Cells Type SOFC. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition; IHEC, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007*
- 8 **B. Zitouni**, H. Ben Moussa, K. Oulmi, S. Saighi. La performance des piles SOFC en fonction du type de matériaux des électrodes et de la configuration géométrique. *Proceeding Colloque Algéro-Français sur les matériaux et la corrosion: application multifonctionnelles. Bejaia 30 - 31 octobre 2006*
- 9 **Zitouni B.**, H. Ben moussa, K. Oulmi, S. Saighi, D. Haddad. Joule Effect and Activation Heat Losses in IT-SOFC. *WIH2, Ghardaia. Algérie. 27-29 octobre. 2007*
- 10 S. Saighi, **B. Zitouni**, H. Benmoussa, K. Oulmi, D. Haddad. Power Density in Several SOFC Systems. *WIH2, Ghardaia. Algérie. 27-29 octobre. 2007*

2. Publications internationales

- 1* **Zitouni B.**, Ben Moussa H., Oulmi K. Studing on the increasing temperature in IT-SOFC: Effect of heat sources. **An international applied physics & engineering journal**. Journal of Zhejiang University SCIENCE A. Zhejiang University Press, co-published with Springer-Verlag GmbH.Vol. 8, No 9, 2007, p 1500-1505. **ISSN 1673-565X (Print); ISSN 1862-1775 (electronic version)**
- 2 Ben Moussa H., **Zitouni B.**, Oulmi K. Thermo-electrical Performance of IT-SOFC: Ohmic and Activation Polarizations Effects. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Science (JAAUBAS)*. **ISSN 1815 -3852. Vol. 4, 2007, p. 254-261**
- 3 **Zitouni B.**, Ben Moussa, Oulmi K Electrodes and electrolyte materials in SOFC System: Electro-thermal Performance. *Journal JAAUBAS*. **ISSN 1815 -3852. Vol. 4, 2007, p. 262-267**
- 4 **Zitouni B.**, Ben Moussa H. and Oulmi K. Electrode supported in IT-SOFC: Ohmic and Activation Polarization. *Journal JAAUBAS*. **ISSN 1815 -3852. Vol. 4, 2007, p.268-274**
- 5 H. Ben Moussa, D. Haddad, K. Oulmi, **B. Zitouni**, B. Mahmah et M. Belhamel. Modélisation et simulation numérique des transferts fluidique et thermique dans le canal et couches cathodiques d'une PEMFC. *Revue des Energies Renouvelables*. **E-ISSN / ISSN 1112 – 2242. Vol. 10 N°1, 2007, pp. 139 – 156**
- 6 H. Ben Moussa, **B. Zitouni**, K. Oulmi, S. Saighi, B. Mahmah & M. Belhamel. Etude de l'effet thermique des différentes polarisations. dans une pile à combustible de type SOFC. *Revue des Energies Renouvelables*, **E-ISSN / ISSN 1112 – 2242. Vol. 10 N°3, 2007, p 345-355**
- 7 **B. Zitouni**, H. Ben Moussa, K. Oulmi, S. Saighi. La performance des piles SOFC en fonction du type de matériaux des électrodes et de la configuration géométrique. *Proceeding Colloque Algéro-Français sur les matériaux et la corrosion: application multifonctionnelles. Bejaia 30 - 31 octobre 2006. p 522-525*
- 8* Hocine Ben Moussa, Bariza Zitouni, Kafia Oulmi, Bouziane Mahmah, Maiouf Belhamel and Philippe Mandin. Hydrogen consumption and power density in a co-flow planar SOFC. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **Vol. 34 issue 11 (2009) 5022-5031**
- 9* Bariza Zitouni, Hocine Ben Moussa, Kafia Oulmi, Slimane Saighi and Khaled Chetehouna. Temperature field, H₂ and H₂O mass transfer in SOFC single cell: Electrode and electrolyte thickness effects. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **Vol. 34 issue 11, (2009) 5032-5039**

1* et 8*: En annexe à la fin du chapitre 4

9*: En annexe à la fin du chapitre 5

Objectif de la thèse:

Pour un développement efficace d'un tel système électrochimique SOFC, une étude des phénomènes de transfert thermique et massique tend à mieux comprendre les phénomènes à l'intérieur de la pile et prévoir son comportement sous l'effet des paramètres de fonctionnement, structurels et géométriques. Un grand nombre de paramètres physiques doivent être contrôlés comme par exemple; les conductivités thermique et électrique, dimension des électrodes et électrolyte. C'est la modélisation numérique qui prévoit le comportement de l'effet d'un paramètre sur un autre.

Notre objectif est l'étude numérique des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un système électrochimique qui est la pile à combustible à électrolyte solide, SOFC. Les résultats présentés sont liés à une cellule d'une pile SOFC type planaire à co-courant. La performance (I-V), les profils de fractions massique et de température sont discutés en zéro dimension (0-D) et en une dimension (1-D). Le champ massique et celui de température dans la partie solide, électrodes et l'électrolyte sont ainsi représentés et discutés en fonction des configurations géométriques d'une pile à électrolyte solide suivant une étude bidimensionnelle.

Chapitre I

Généralités sur les piles à combustible à oxyde solide SOFC

Chapitre I

Généralités sur les Piles à Combustibles à Oxyde Solide « SOFC »

Introduction

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 de développement de systèmes complets.

Les piles à combustible du type SOFC fonctionnent à hautes températures, de l'ordre de 600 à 1000°C. Ces dernières 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.

Ce chapitre illustre le modèle physique en question; la pile à combustible. Plus d'importance sont portées à la pile à combustible à électrolyte solide, SOFC.

I. Différents types de piles à combustible

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, William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau (Figure 1.1). 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.

En règle générale, les piles à combustible sont classifiées selon le type d'électrolyte utilisé. La deuxième caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement (Figure 1.2).

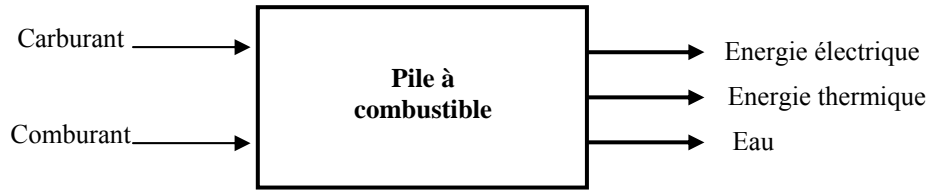


Figure 1.1. Entrées/sorties d'une pile à combustible

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 à haute température de fonctionnement (600-1000°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).

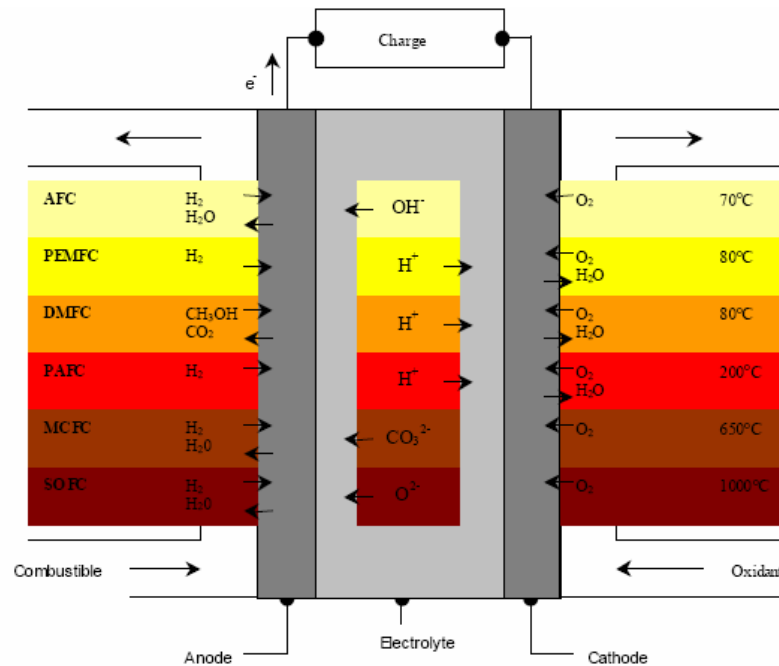


Figure 1.2: Différents types de piles à combustible suivant le type d'électrolyte

II. Principe de fonctionnement et composants d'une pile 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 entre 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 (Figure 1.3).

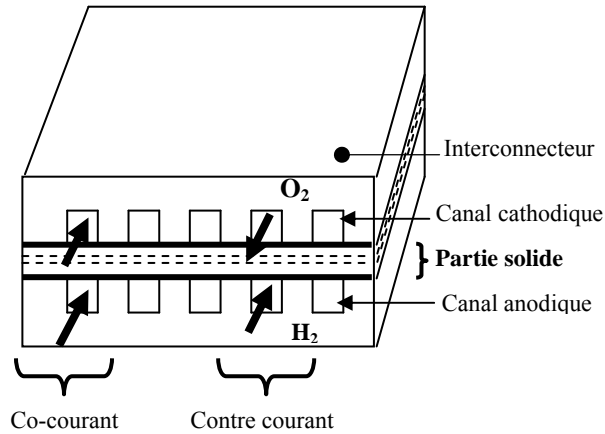


Figure 1.3: Les composants de SOFC type planaire et types d'écoulement

Le fonctionnement de SOFC débute par l'arrivée du combustible et l'oxydant respectivement à l'anode et à cathodique. Les gaz diffusent à travers ces deux électrodes, dans des sens opposés, vers les interfaces avec l'électrolyte. Sous des conditions favorables, deux réactions chimiques auront lieu aux interfaces électrodes/électrolyte. Les ions oxygènes résultant de la réaction chimique à l'interface cathode/électrolyte migrent à travers un électrolyte solide dense. Les électrodes doivent avoir aussi une conductivité électronique pour pouvoir transporter les flux électroniques du collecteur aux lieux de réactions ou de ces derniers vers le collecteur d'électrons (Figure 1.4).



III. Electrodes et électrolyte du SOFC

1. L'électrolyte.

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

2. Les électrodes

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



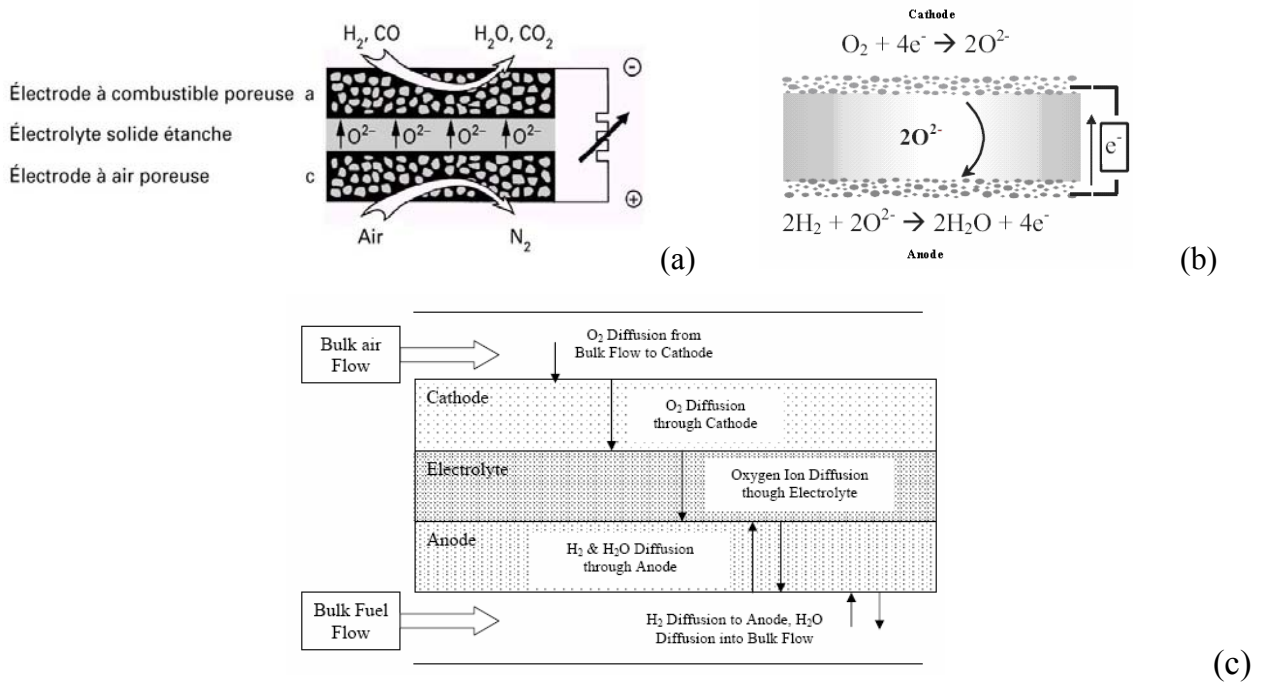


Figure 1.4: Principe de fonctionnement d'une pile à oxyde solide SOFC [11] et [13]:
 (a): Structure des composants, (b): Réactions dans SOFC, (c): Processus de diffusion dans SOFC

Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est absorbé 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.

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.

IV. Différentes structures de SOFC

Il existe trois types de structure de cellule élémentaire pour les piles SOFC : planaire [2], [3], [4] et [5], tubulaire [6] ou monolithique (Figure 1.5). Ces trois technologies offrent des performances différentes. La technologie planaire 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.

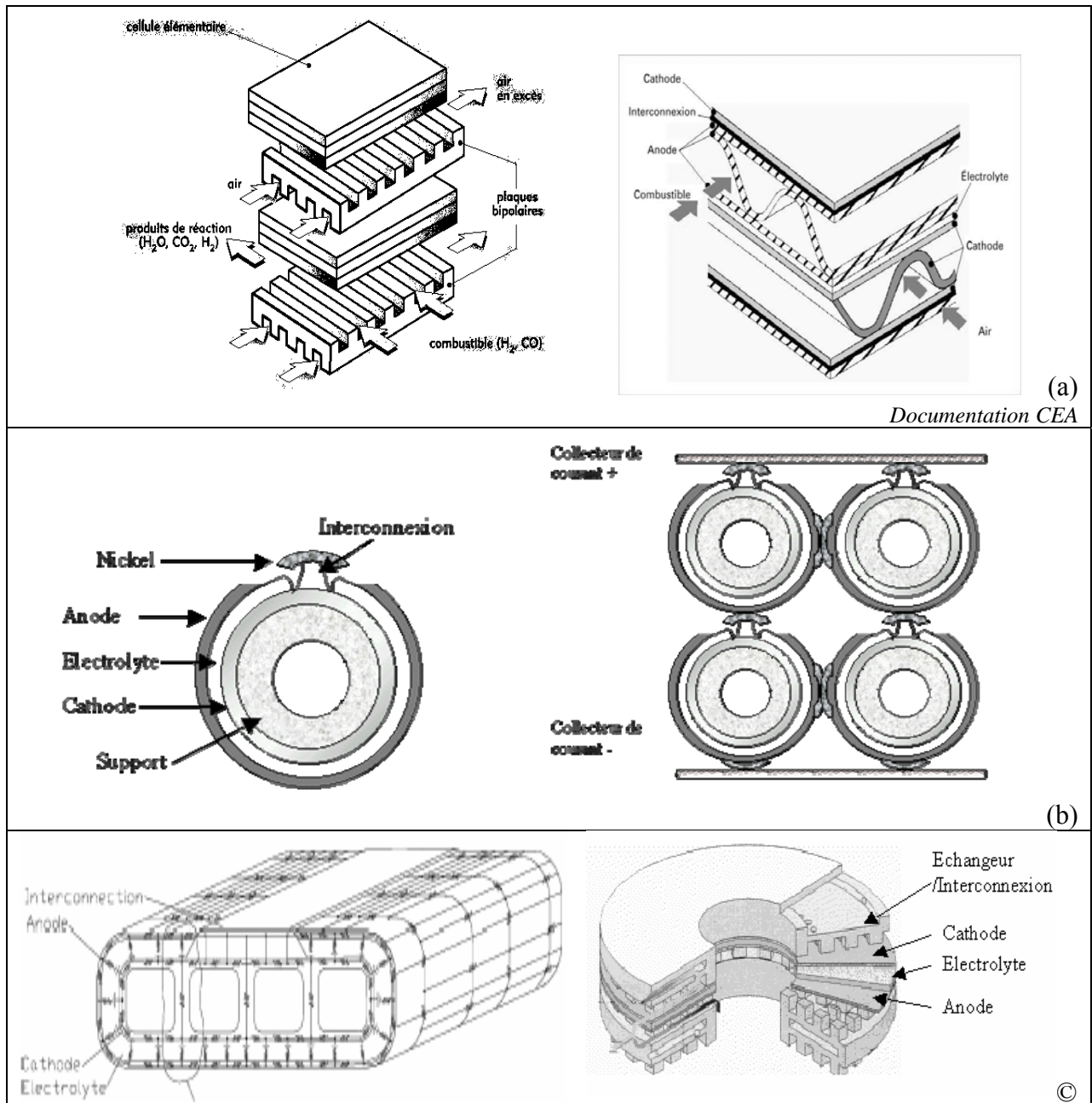


Figure 1.5: Différentes structure de SOFC. (a) planaire à courant croisé [13] (b): tubulaire [13] et [10], (c): Flat-tube [7]

V. Différentes configurations géométriques de SOFC

Les piles SOFC ont deux types de configuration géométrique; à électrolyte supporté ou à électrode supportée: anode supportée [4] et [5] ou cathode supportée [6] et [7]. L'avantage de cette dernière configuration réside dans la faible résistance ohmique comparée au cas de l'électrolyte supporté.

VI. Performances des piles à combustible

1. Force Electromotrice

L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal et le potentiel idéal à l'équilibre pour d'autres conditions de température et de pression, l'expression de Nernst pour la réaction $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ prend la forme:

$$E_{Nernst} = E_0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \right] \quad (3)$$

La force électromotrice peut également être exprimée comme la variation d'énergie libre lors de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Le travail électrique maximum fourni par une pile à combustible travaillant à température et à pression constante est donné par le changement d'énergie libre de la réaction:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (4)$$

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

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (5)$$

Pour une réaction générale on a:



Le changement d'énergie libre s'exprime par:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^\gamma D^\delta}{A^\alpha B^\beta} \quad (7)$$

La force électromotrice

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^\gamma D^\delta}{A^\alpha B^\beta} \quad (8)$$

2. Caractéristique tension courant

Pour caractériser le fonctionnement des piles à combustibles, des modèles assez complexes sont utilisés, prenant en compte le moindre détail dans la conception des cellules (dimensions physique, matériels, etc.) et les propriétés physiques qui interviennent (phénomènes de transport, électrochimie, etc.). On se limite, dans ce travail, à une approche plus simple où les différents phénomènes sont étudiés vu des bornes de la pile indépendamment les uns des autres.

Lorsqu'un courant circule dans le circuit extérieur, le potentiel de la pile est plus faible que le potentiel théorique. Ceci est dû à différentes chutes de tension : polarisation d'activation η_{act} , polarisation ohmique η_{ohm} et polarisation de concentration η_{conc} . Ces dernières existent au niveau des deux électrodes.

3. Différentes Pertes de Tension

Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources: la polarisation d'activation, la polarisation ohmique, et de la polarisation de concentration. Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel idéal E , une chute de la tension.

$$U = E_{\text{Nernst}} - \text{pertes} \quad (9)$$

a. Polarisation d'Activation

La première réduction du potentiel de la pile est liée aux irréversibilités des réactions électrochimiques à la cathode. Pour les faibles densités de courant, des contre réactions sur les électrodes génèrent des surtensions d'activation.

Ces pertes d'activation sont liées aux résistances électroniques et ioniques internes qui diminuent la tension entre électrode. Pour les hautes densités de courant, c'est la cinétique de la diffusion des gaz à travers les électrodes qui devient le facteur limitant. Ce phénomène est d'autant plus précoce si l'on utilise de l'air à la place de l'oxygène pur, car l'azote gêne l'accès des réactifs à l'oxygène. A partir d'une certaine quantité de courant demandée, l'alimentation en molécule d'oxygène ne peut plus suivre, la tension chute.

La polarisation d'activation est directement reliée au taux de la réaction électrochimique, est décrit par l'équation générale suivante:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (10)$$

b. 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. L'électrolyte et les électrodes obéissent à la loi d'Ohm. On peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (11)$$

c. Polarisation de Concentration

La polarisation de concentration peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (12)$$

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

$$\eta_{an} = \eta_{act}^{an} + \eta_{conc}^{an} \quad (13)$$

$$\eta_{ca} = \eta_{act}^{ca} + \eta_{conc}^{ca} \quad (14)$$

4. Effet de la Polarisation

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

$$V_{\text{électrode}} = E_{\text{électrode}} \pm |\eta_{\text{électrode}}| \quad (15)$$

A l'anode:

$$U_{\text{an}} = E_{\text{an}} + |\eta_{\text{an}}| \quad (16)$$

A la cathode:

$$U_{\text{ca}} = E_{\text{ca}} - |\eta_{\text{ca}}| \quad (17)$$

On voit bien que l'objectif de tout concepteur de pile à combustible est de minimiser la polarisation. Ceci est réalisé en améliorant la structure des électrodes ou par l'utilisation de meilleurs catalyseurs. En changeant les conditions de fonctionnement (augmentation de la pression des gaz et de la température), on peut aussi améliorer les performances d'une pile à combustible. Néanmoins, on montre que le fonctionnement optimal de la pile ne correspond pas toujours au point optimal de fonctionnement des différents éléments du système (compresseur, humidificateur...). De plus, un fonctionnement à ce point optimal peut entraîner un vieillissement prématuré de la pile.

5. Avantages et inconvénients du SOFC

Les avantages

La température de fonctionnement élevée des piles SOFC offre plusieurs avantages :

- La possibilité de fonctionner avec divers carburants: hydrogène, hydrocarbures liquides, gaz naturels. Pour les divers hydrocarbures, une conversion préalable en hydrogène est nécessaire, soit au sein de la pile, soit dans un reformeur en amont de la pile.
- Une insensibilité à la présence de CO dans l'hydrogène
- La fourniture d'une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz. Le rendement global peut alors atteindre 80 %.
- Une des particularités de la SOFC est son électrolyte solide, habituellement du Zirconium (Zr_2) dopé d'une mole de 8 à 10% d'ytterbium (Y_3^+), laquelle joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O_2^-).

Les inconvénients

- La mise en température est longue et complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs (comme dans le cas des transports). Pour ces raisons, la technologie SOFC se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération

(domaines couvrant des puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW). Grâce à son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides, elle trouvera également un débouché dans la propulsion navale, voire terrestre (trains, camion...).

- La mise au point de ce type de pile implique, de par cette haute température de fonctionnement, la résolution de problèmes thermomécaniques de tenue de matériaux assez complexes, ainsi que d'assemblage et d'étanchéité.

VII. Système pile à combustible

Les piles à combustibles sont entourées par un ensemble d'objets technologiques auxiliaires, qui en assurent l'approvisionnement en produits de combustion, dans les conditions optimales. Ce système permettra à la pile d'être alimentée, refroidie, bref de fonctionner. Mais le système ne forme pas un bloc unique, il comporte deux entités, chacune ayant un rôle précis. Il faut noter que ce type d'équipement dépend bien sûr de l'usage qu'on fera de la pile. Il faut pour cela; un réservoir, un compresseur d'air, un sous-système de refroidissement, un convertisseur, un contrôle commande avec capteur et vannes. La première entité permet d'alimenter la pile en combustible et en comburant nécessaires pour le démarrage. Cette entité est située en amont de la pile. En aval de la pile, on retrouve l'entité qui permettra d'évacuer les produits issus des réactions internes de la pile (électricité, chaleur, combustible imbrûlé, comburant appauvri, eau électrochimique)

1. En amont de la pile

Tant que la pile à combustible est appelée à produire, il faut qu'elle soit continuellement alimentée, (dans le cas le plus fréquent et celui que nous allons étudier) en combustible (hydrogène) et en comburant (oxygène).

- Alimentation en combustible:

L'hydrogène est le combustible idéal pour toutes les piles (ou presque), mais il n'existe pas à l'état naturel. On peut le trouver dans les hydrocarbures et aussi dans l'eau. Quelques transformations seront nécessaires pour l'obtenir soit :

- à partir des hydrocarbures: un reformage à la vapeur permet d'obtenir un mélange riche en hydrogène, mais avant d'être utilisé, il est débarrassé de ses composants tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, polluant pour la pile.
- à partir de la purification de sous produits de l'industrie chimique et pétrolière.
- à partir de l'électrolyse de l'eau.

Pour les systèmes embarqués, l'hydrogène est stocké sous forme liquide, ou sous pression.

- Alimentation en comburant:

L'oxygène est pris dans l'air ambiant (disponible en abondance et gratuit), ou embarqué sous pression à l'état pur. L'inconvénient est que, non seulement l'air est pollué, mais sa compression demande beaucoup d'énergie.

2. En aval de la pile

Une fois que le comburant et le combustible ont traversé les compartiments anodique et cathodique, les gaz doivent être traités pour éliminer toute forme de pollution et valoriser l'énergie contenue dans les fluides.

Le système en aval de la pile est donc chargé :

- du traitement des gaz d'échappement
- de la gestion de la chaleur produite: l'énergie non convertie en énergie électrique est émise sous forme de vapeur d'eau (donc de chaleur) qui est utilisée à des fins de cogénération
- de la gestion de l'électricité produite

VIII. Sous Systèmes pile à combustible SOFC

1. Circuit d'eau

L'eau est utilisée pour le pré reformage du gaz naturel. Elle provient de deux sources. La première est le réseau de l'eau habituelle et la seconde est l'eau récupérée dans le système par les différents condenseurs. Cette eau est tout d'abord préchauffée par un échangeur de chaleur qui récupère l'énergie des fumées que le système rejette. En effet dans le reformeur et dans la pile, l'eau a besoin d'atteindre de hautes températures, et récupérer l'énergie des fumées permet d'augmenter le rendement global (figure 1.6).

2. Circuit de combustible

Le gaz naturel sort du réseau de ville. Ce gaz est tout d'abord désulfuré pour éviter l'empoisonnement du nickel dans la pile. Il va ensuite se mélanger avec l'eau du circuit de façon à réagir selon la réaction de gaz à l'eau dans le reformeur. Une fois le gaz reformé (ou partiellement reformé), il est envoyé dans la pile. Le combustible est composé d'hydrogène et encore de gaz naturel. Dans la pile, ce combustible réagit pour fabriquer de l'électricité. Les imbrûlés (entre 10 et 30% du combustible) sortent de la pile pour rejoindre un brûleur auxiliaire. Les derniers pourcents du combustible y sont brûlés, et les fumées évacuées.

3. Circuit d'air

L'air rentre en surplus dans le cœur de la pile. L'oxygène qui n'y est pas brûlé va rejoindre le brûleur auxiliaire pour y être consommé avec le gaz naturel.

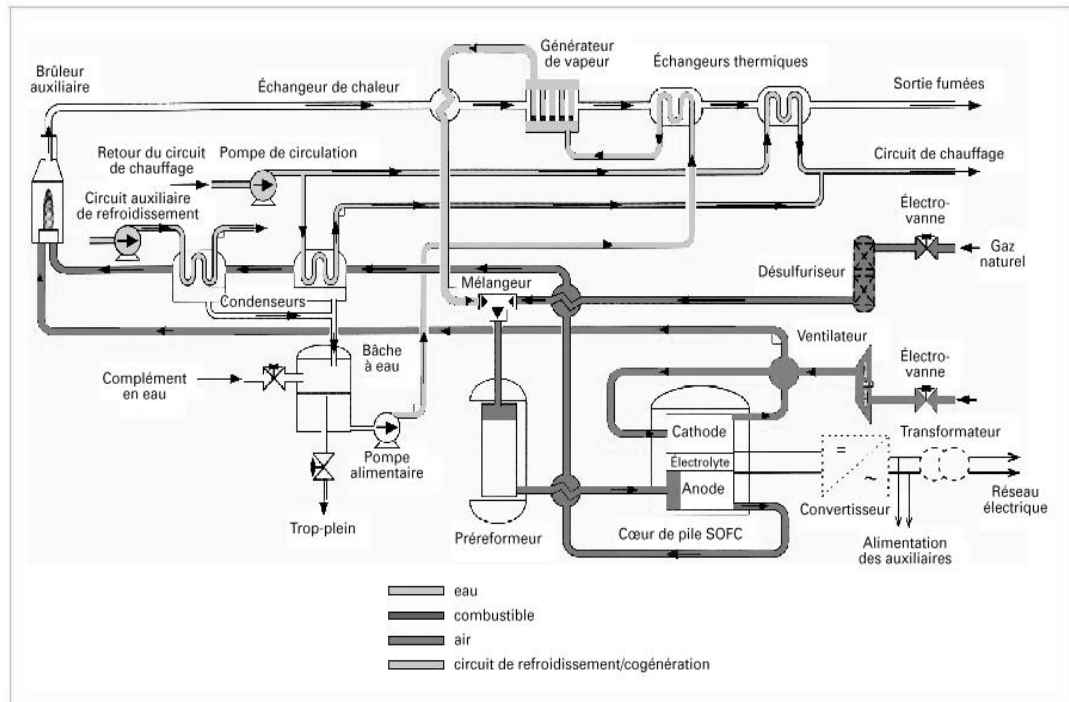


Figure 1.6: Schéma d'une installation SOFC en cogénération [13]

4. Circuit de chauffage pour la cogénération

Le circuit de chauffage pour la cogénération va se nourrir de la chaleur des gaz imbrûlés à la sortie du cœur de pile (le combustible imbrûlé est à 900°C). Le circuit se nourrit également de la chaleur des fumées des imbrûlés sortant du brûleur auxiliaire. La température de ces gaz est supérieure à 1000°C. Grâce à ce circuit récupérant la chaleur, le système global atteint un rendement de 80%.

Conclusion

La pile à combustible, rappelons le, est un excellent convertisseur d'énergie; et parce qu'elle contribuera à résoudre, si non à diminuer les problèmes d'énergie et d'environnement, elle devrait tôt ou tard s'imposer. Un grand avenir lui étant par ailleurs promis pour l'alimentation des véhicules électriques par exemple.

La maturité technique de la pile à combustible n'est vraiment pas encore atteinte, du moins par rapport aux attentes de ses utilisateurs. La principale difficulté est sa configuration géométrique, ses matériaux de construction, l'environnementale dans laquelle fonctionne ce système ainsi que les phénomènes de transfert massique et thermique. Il est donc nécessaire de lui associer des systèmes encore plus performants et bien maîtriser les phénomènes de transfert pour optimiser son rendement.

Références

- [1] 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 I, U.F.R de Chimie*.
- [2] 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* 47 (2006) 2319–2328
- [3] K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. Smallwood. Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 302–310.
- [4] P. Aguiara, C.S. Adjimana, N.P. Brandona, Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance, *J.of Power Sources* 138 (2004)120–136
- [5] Yixiang Shi, Ningsheng Cai, Chen Li. Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *J. of Power Sources* 164 (2007) 639–648
- [6] J.J. Hwang, C.K. Chen, D.Y. Lai. Detailed characteristic comparison between planar and MOLB-type SOFCs. *Journal of Power Sources* 143 (2005) 75-83
- [7] Yixin Lu, Laura Schaefer., Peiwen Li. Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell. Part I. Heat/mass transfer and fluid flow *Journal of Power Sources* 140 (2005) 331–339
- [8] Sunil Murthy, Andrei G. Fedorov. Radiation heat transfer analysis of the monolith type solid oxide fuel cell. *J. of Power Sources* 124 (2003) 453–458
- [9] Tomoyuki Ota, Michihisa Koyama, Ching-ju Wen, Koichi Yamada, Hiroshi Takahashi. Object-based modeling of SOFC system: dynamic behaviour of micro-tube SOFC. *J. of Power Sources* 118 (2003) 430–439
- [10] Susan Krumdieck, Shannon Page, Simon Round. Solid oxide fuel cell architecture and system design for secure power on an unstable grid. *J. of Power Sources* 125 (2004) 189–198.
- [11] www.fuelcellknowledge.org
- [12] Amel LACHICHI, Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant - Application aux convertisseurs pour pile à combustible, Docteur de l'Université de Franche-Comté, (2005)
- [13] www.techniques-ingenieur.fr

Chapitre 2

Etude bibliographique sur la modélisation
numérique de la tension, des surtensions et des
phénomènes de transfert

Chapitre 2

Tension, Surtensions et Phénomènes de Transfert dans SOFC: Etude Bibliographique

Introduction

La pile à combustible du type SOFC, a fait l'objet de plusieurs modélisations mathématiques. Les modèles traitent parfois des phénomènes spécifiques comme la performance de la pile et d'autres fois, ils concernent tous les mécanismes de transport dans la pile. Deux catégories de modèles existent, les modèles partiels et les modèles complets. Les premiers types concernent seulement quelques éléments de la pile comme l'électrolyte, ou les électrodes. Les modèles complets incluent tous les composants de la pile à combustible.

Les résultats de la modélisation mathématique de la pile à combustible dépendent d'une série d'hypothèses. Ces dernières sont faites de telles façons à simplifier la résolution numérique et non pas pour l'exactitude de l'étude du modèle. Cependant, dans les modèles complets où on cherche à modéliser la pile entière, les hypothèses qui négligent quelques phénomènes et traiter d'autres, diminuent considérablement l'exactitude et l'utilité du modèle. Le modèle complet devrait inclure le transport le long de la direction d'écoulement afin d'étudier des effets importants comme l'épuisement de réactifs et la non uniformité dans la densité de courant et la température de la pile. L'utilisation des propriétés physiques correctes est aussi importante.

Dans ce qui suit, une revue bibliographique exhaustive et une analyse des modèles existants de la pile à combustible SOFC sont présentés. Cela a été nécessaire pour entamer nos calculs numériques fait dans les *chapitres 3-5*.

I. Analyse de la modélisation de la tension et des surtensions

I.1. Potentiel normal et potentiel de Nernst

Suivant les travaux consultés, le potentiel normal E_0 prend deux types d'expression (Tableau 2.1). La première est exprimée en fonction de l'énergie libre [1], [2], [3], [4], [5] et [6]. La deuxième est une fonction linéaire de la température; les références [7] et [8] utilisent la même expression de même pour [9] et [10]. Une autre expression est utilisée par la référence [11]. On remarque qu'une légère différence apparaît dans les constantes a et b formant l'équation de la droite $E_0 = b - aT$.

Plusieurs auteurs donnent des expressions différentes pour la tension de Nernst (E_{Nernst}). Les références [12], [13] et [14] expriment la tension de Nernst en fonction des pressions partielles des gaz (Tableau 2.2).

Tableau 2.1: Expressions du potentiel normal

Potentiel normal	Références
$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}$, $\Delta G^0 = -RT \ln k_p$, $k_p = \frac{X_C X_D}{X_A X_B}$	[1]
$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}$	[2], [3], [4], [5] et [6]
$E^0 = 1.2723 - 2.7645 \times 10^{-4} \cdot T$	[7] et [8]
$E^0 = 1.2553 - 2.4516 \times 10^{-4} \cdot T$	[9] et [10]
$E^0 = 1.2586 - 2.52 \times 10^{-4} \cdot T$	[11]

Tableau 2.2: Expression du potentiel de Nernst

Potentiel de Nernst	Références
$E_{Nernst} = \frac{\Delta G}{nF}$, $\Delta G(T) = \Delta G^0(T) + RT \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}}$	[12], [13] et [14]
$E_{Nernst} = \frac{RT}{2F} \ln K - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{(p_{H_2O})^2 p_O}{(p_{H_2})^2 p_{O_2}} \right)$	[15]
$E_{Nernst} = \frac{\Delta G(T)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{H_2}}{p_O} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_O} \right)^{0.5} \right] \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_O} \right)^{-1}$	[16]
$N_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \frac{x_{H_2} x_{O_2}^{0.5}}{x_{H_2O}} \right]$	[20]
$E_{Nernst} = \frac{\Delta G(T)}{nF}$, $\Delta G(T) = \Delta H_r(T) - T \left\{ \Delta S_r^0 + \int \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right\}$	[21]
Avec: $\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0(T) + \int \Delta C_p(T) dT$ $\Delta C_p = C_{pH_2O} - C_{pH_2} - 0.5 \cdot C_{pO_2}$, $C_p(T) = \sum a_i \cdot T^i$	[22]

Les auteurs [15] et [16] introduisent une pression de référence p_0 tandis que les auteurs de la référence [20] expriment les pressions partielles de chaque espèce en fonction des fractions massiques. Une autre formulation de la tension de Nernst a été utilisée par la référence [21], en utilisant les lois de la thermodynamique où la chaleur spécifique est exprimée en fonction de la température. C'est le cas par exemple de Yixin Lu [22].

I.2. Surtensions

Les surtensions dans une pile type SOFC sont de trois types; (Figure 2.1). La polarisation totale à chaque électrode s'exprime donc comme:

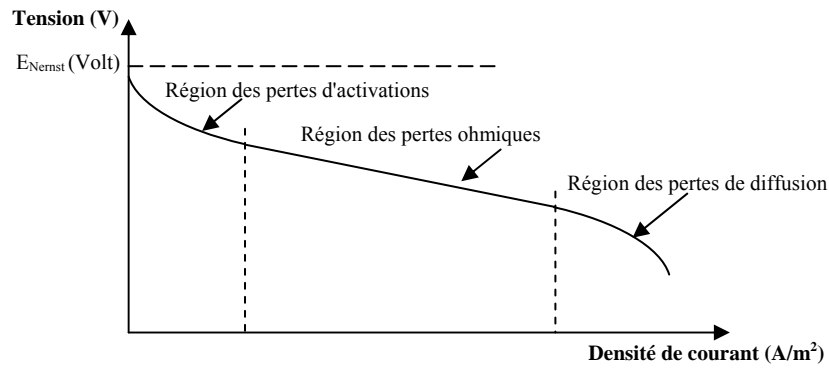


Figure 2.1. Différents types de pertes de tension en fonction de la densité de courant

$$\eta_{an} = \eta_{act,an} + \eta_{conc,ca} + \eta_{ohm,an} \quad (18)$$

$$\eta_{ca} = \eta_{act,ca} + \eta_{conc,ca} + \eta_{Ohm,ca} \quad (19)$$

Dans les parties solides, électrodes et électrolyte, les surtensions sont de type Ohmique, l'expression des pertes de tension est donnée par:

$$\eta_{Ohm} = \frac{i}{\sigma} \quad (20)$$

Où σ représente la conductivité électrique ou ionique. Elle dépend du type de matériau.

I.2.1. Surtension d'activation

1. Expressions des surtensions d'activation

La polarisation d'activation est directement liée au taux de la réaction électrochimique. En général, elle est décrite par l'équation de Tafel:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (21)$$

où celle qui porte le nom de Butler-Volmer:

$$\eta_{act} = \frac{R.T}{\alpha n F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right) \quad (22)$$

Plusieurs travaux utilisent des expressions différentes de la surtension d'activation. Ces dites expressions sont regroupées dans le tableau 2.3. Pour exprimer ces surtensions, un groupe d'auteurs utilise la forme de Butler-Volmer [4], [7], [8], [10], [15], [16], [24], [25], [26], [27] et [28]. D'autre groupe d'auteurs utilise la forme de Tafel [3], [5], [14], [20], [29] et [30]. Mais un troisième groupe utilise une dépendance linéaire entre la surtension d'activation et la densité de

courant [13], [33], et [34]. La référence [36] exprime cette surtension d'activation en fonction des pressions et de coefficient de diffusion.

Tableau 2.3: Expressions des surtensions d'activation

<i>Expressions des surtensions d'activation</i>	<i>Références</i>
$\eta_{act,ca} = \frac{R.T}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,ca}} \right), \quad \eta_{act,an} = \frac{R.T}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,an}} \right)$	[7] et [10]
$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{i_0} \right)$	[24]
$\eta_{act,an} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,an}} \right), \quad \eta_{act,ca} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,ca}} \right)$	[4], [8], [15], [16], [25] et [26]
$\eta_{act, total} = \frac{RT}{\alpha_{eff} F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,eff}} \right)$	[5], [11], [14], [20], [29] et [30]
$\eta_{act} = a + b \ln i, \quad a = \left(\frac{-RT}{\alpha nF} \right) \ln i_0, \quad b = \frac{RT}{\alpha nF}$	[27] et [28]
$\eta_{act} = \left(\frac{RT}{n\alpha_{an} F} \right) \ln \left(\frac{i}{i_{0,an}} \right) - \left(\frac{RT}{n\alpha_{ca} F} \right) \ln \left(\frac{i}{i_{0,ca}} \right)$	[3]
$\eta_{act} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{i}{i_0} \right)$	[13] et [33]
$\eta_{act} = \frac{RT}{n\alpha F} \left(\frac{i}{i_0} \right)$	[34]
$\eta_{act} = \frac{1}{D_1} \frac{RT}{2F} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{-m_1} X_{H_2}^{-m_1} e^{\frac{E_{an}}{RT}} + \frac{1}{D_2} \frac{RT}{4F} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{-m_2} X_{O_2}^{-m_2} e^{\frac{E_{ca}}{RT}}$	[36]
$\eta_{act} = A \ln \left(\frac{i+i_n}{i_0} \right)$	[16]

2. Densité de courant d'échange

La densité de courant dans l'expression des surtensions d'activation prend plusieurs formes groupées en trois groupes (Tableau 2.4):

Un groupe d'auteur exprime la densité de courant d'échange en fonction des fractions massiques [15] et [51]. On remarque que les concentrations d'hydrogène à l'anode se trouvent dans l'expression de la densité de courant d'échange anodique [38]. Un deuxième groupe d'auteurs [19], [21], [23], [37], [40], [42], [43] et [49] et ont exprimés la densité de courant d'échange en fonction des pressions partielles, d'un coefficient 'γ' et d'une énergie d'activation E. Les valeurs

de ces deux paramètres diffèrent d'un auteur à un autre. Le troisième groupe exprime cette densité de courant d'échange en fonction de la température, d'un coefficient K et d'une énergie d'activation E en chaque électrode [12] et [47].

I.2.2. Surtension de concentration

Lorsque la demande en courant augmente, le système devient incapable de maintenir la concentration nécessaire des réactifs. Ceci conduit à un abaissement rapide de la tension aux bornes de la pile. Plusieurs facteurs contribuent à la polarisation de concentration: la diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, 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.

Plusieurs paramètres influent sur les pertes de concentrations qui sont la densité de courant limite, la fraction massique, le coefficient de diffusion, les concentrations des espèces et les pressions partielles des gaz.

Suivant la bibliographie récente consultée, on remarque que les expressions des pertes de concentrations sont réparties en cinq groupes (Tableau 2.5): Un groupe de travaux exprime la surtension de concentration en fonction de la densité de courant et de la densité de courant limite (tableau 2.6) [3], [6], [14], [27], [31], [34], [48], [54], [55] et [60]. Un deuxième groupe utilise les fractions massiques/molaires [24], [19], [35] et [57]. Le troisième groupe exprime ces surtensions en fonction du coefficient de diffusion effectif [7], [15], [37], [47], [49] [58] et [59] ou bien en fonction des pressions partielles des gaz [7] et [47] l'ont fait. Les surtensions de concentration peuvent être exprimées en fonction de la concentration des gaz [51].

I.2.3. Surtension 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 obéissent à la loi d'Ohm, elles peuvent être exprimées par l'équation suivante:

$$\eta_{\text{ohm}} = \frac{i}{\sigma} \quad (23)$$

La conductivité électrique est généralement exprimée dans les références en fonction de température sous forme exponentielle, particulièrement la valeur numérique est donnée pour des conditions de température bien précises (Tableau 2.6).

Tableau 2.4: Expressions des densités de courant d'échange

Densité de courant d'échange	Condition	Références
$i_{0,an} = i^0 \prod_{K=1}^K X_K^K$	$i_{0,an} = 2000, i_{0,ca} = 5300(\text{Am}^{-2})$	[15] et [51]
$i_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT} \right)$	$\gamma_{an} = 5.5 \cdot 10^8, \gamma_{ca} = 7 \cdot 10^8 (\text{Am}^{-2})$ $E_{act,an} = 100, E_{act,ca} = 120 (\text{KJmol}^{-1})$	[19], [49] et [42]
$i_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{ca}}{RT} \right)$	$\gamma_{an} = 5.5 \cdot 10^{10}, \gamma_{ca} = 7 \cdot 10^9 (\text{Am}^{-2})$ $E_{act,an} = 120, E_{act,ca} = 120 (\text{KJ mol}^{-1})$	[37]
$i_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT} \right)$	$\gamma_{an} = 5.5 \cdot 10^8, \gamma_{ca} = 7 \cdot 10^8 (\text{Am}^{-2})$ $E_{act,an} = 100, E_{act,ca} = 120 (\text{KJ mol}^{-1})$	[23]
$i_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp\left(\frac{-E_{ca}}{RT} \right)$		
$i_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right)^{an} \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT_{an}} \right)$	$\gamma_{an} = 1.956 \cdot 10^{10}, \gamma_{ca} = 7 \cdot 10^{10} (\text{Am}^{-2})$ $E_{act,an} = 140, E_{act,ca} = 149 (\text{KJmol}^{-1})$	[40]
$i_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp\left(\frac{-E_{ca}}{RT_c} \right)$		
$i_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{0,fuel}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{0,fuel}} \right) \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT} \right)$		[43]
$i_{0,an} = 2FA_a \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right)^{0.5} \left(\frac{P_{H_2O}}{P^0} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{-E_{act,a}}{RT_a} \right)$		[21]
$i_{0,ca} = 4FA \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{-E_{act,ca}}{RT} \right)$		
$i_{0,an} = K_{an} \left(\frac{RT}{n_{an}F} \right) \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT} \right)$	$K_{an} = 6.54 \cdot 10^{11}, K_{ca} = 2.35 \cdot 10^{11} (\text{Sm}^{-2})$ $E_{act,an} = 140, E_{act,ca} = 140 (\text{KJmol}^{-1})$	[47]
$i_{0,ca} = K_{ca} \left(\frac{RT}{n_{ca}F} \right) \exp\left(\frac{-E_{ca}}{RT} \right)$		
$i_{0,an} = K_A (P_{H_2}^{inter})^{0.5} \left(\frac{RT}{2F} \right) \exp\left(\frac{-E_{an}}{RT} \right)$	$K_{an} = 3.2 \cdot 10^{13}, K_{ca} = 7 \cdot 10^{11} (\text{Sbar}^{0.5} \text{m}^{-2})$ $E_{act,an} = 1290, E_{act,ca} = 130 (\text{KJmol}^{-1})$	[12]
$i_{0,ca} = K_C \left(\frac{RT}{2F} \right) \exp\left(\frac{-E_{ca}}{RT} \right)$		
$i_{0,an} = i_{0,an}^L \left(\frac{C_{H_2}}{C_{base,H_2}} \right) \exp\left(\frac{-120000}{RT} \right) (P_{O_2,an})^{0.133}$	$i_{0,an}^L = 1.079 \cdot 10^4, i_{0,ca}^L = 2 \cdot 10^3 (\text{Am}^{-2})$ $A_{O_2} = 4.9 \cdot 10^8 \text{ bar}, E_{O_2} = 200 (\text{KJmol}^{-1})$	[38]
$i_{0,ca} = i_{0,ca}^L \left(\frac{P_{O_2,ca}}{P_{O_2,ca}^*} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(1 + \left[\left(\frac{P_{O_2,ca}}{P_{O_2,ca}^*} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \right)$		

Tableau 2.5: Expressions de surtensions de concentration

Expressions	Référence
$\eta_{\text{con}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right), \eta_{\text{conc}} = \frac{-RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_{\text{den}}}{i_1} \right)$ (i_1 , voir Tableau 2.7)	[14], [27], [34], [48], [54], [55], [60] et [6]
$\eta_{\text{conc}} = -B \cdot \ln \left(1 - \frac{i + i_n}{i_1} \right)$	[31]
$\eta_{\text{conc}} = c \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad c = \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{1}{\alpha_i} \right)$	[3]
$\eta_{\text{conc}} = \frac{-RT}{nF} \left[\ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{as}}} \right) - \ln \left(1 + \frac{p_{\text{H}_2}^0 i}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} \right) \right]$	[52]
$\eta_{\text{conc}} = \frac{-RT}{2F} \ln \left(\frac{y_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2\text{O}}^1}{y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{H}_2}^1} \right), \eta_{\text{conc}} = \frac{-RT}{nF} \ln \left(\frac{x_{\text{H}_2}^a x_{\text{H}_2\text{O}}^b}{x_{\text{H}_2\text{O}}^a x_{\text{H}_2}^b} \right)$	[19], [35], [57] et [24]
$\eta_{\text{con,an}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{iRt_a}{2FD_{\text{eff,an}} x_{\text{H}_2}^0 p} \right) \left(1 + \frac{iRt_a}{2FD_{\text{eff,an}} x_{\text{H}_2\text{O}}^0 p} \right)^{-1}$	[37]
$\eta_{\text{con,ca}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2}^0} - \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2}^0} - 1 \right) \exp \left(\frac{iRT_c}{2n_e FD_{\text{eff}} p} \right) \right)$	[49]
$\eta_{\text{con,an}} = \frac{-RT}{nF} \ln \left(\left(1 - \frac{iRTt_a}{n_e FD_{\text{eff,an}} y_{\text{H}_2}^0 p} \right) \left(1 + \frac{iRTt_a}{n_e FD_{\text{eff,an}} y_{\text{H}_2\text{O}}^0 p} \right)^{-1} \right)$	[49]
$\eta_{\text{con,ca}} = \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{1}{y_{\text{O}_2}^0} - \left(\frac{1}{y_{\text{O}_2}^0} - 1 \right) \exp \left(\frac{iRT_c}{2n_e FD_{\text{eff,ca}} p} \right) \right)$	[7]
$\eta_{\text{con}} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^r} \right)$	[47]
$\eta_{\text{conc,an}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O,TPB}} p_{\text{H}_2,f}}{p_{\text{H}_2\text{O},f} p_{\text{H}_2,TPB}} \right), \eta_{\text{conc,ca}} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2,a}}{p_{\text{O}_2,TPB}} \right)$	[47]
$\eta_{\text{conc,H}_2} = \frac{-RT}{2F} \ln \left[\left(1 - \frac{RTd_{\text{H}_2} i}{2FD_{\text{H}_2}^{\text{eff}} p_{\text{H}_2}^0} \right) \left(1 + \frac{RTd_{\text{H}_2} i}{2FD_{\text{H}_2}^{\text{eff}} p_{\text{H}_2\text{O}}^0} \right)^{-1} \right]$	[15], [58] et [59]
$\eta_{\text{conc,ca}} = \frac{RT}{4F} \ln \left[\left(\frac{p_c}{\delta_{\text{O}_2}} \left(\frac{p_c}{\delta_{\text{O}_2}} - p_{\text{O}_2}^0 \right) \right) \exp \left(\frac{RTd_c \delta_{\text{O}_2}}{4FD_c^{\text{eff}} p_c} \right) (p_{\text{O}_2}^0)^{-1} \right]$	
$\eta_{\text{con,ca}} = \frac{RT}{nF} \left(n_{\text{O}_2} \ln \frac{C_{\text{O}_2}^s}{C_{\text{O}_2}^B} \right)$	[51]
$\eta_{\text{con,an}} = \frac{RT}{n_e F} \left(n_{\text{H}_2} \ln \frac{C_{\text{H}_2}^s}{C_{\text{H}_2}^B} - n_{\text{H}_2} \ln \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^s}{C_{\text{H}_2\text{O}}^B} + n_{\text{co}} \ln \frac{C_{\text{CO}}^s}{C_{\text{CO}}^B} - n_{\text{H}_2} \ln \frac{C_{\text{CO}_2}^s}{C_{\text{CO}_2}^B} \right)$	

Tableau 2.6: Expressions de la Conductivité électrique

Conductivité électrique (ionique) σ (Sm^{-1})	Références
Anode	
$\sigma_{an} = \left(\frac{95.10^6}{T} \right) \exp\left(\frac{-1150}{T} \right)$ $\sigma_{an} = 10^5 \quad (973 \text{ K})$ $\sigma_{an} = 2.10^6$	[45], [37], [51], [41], [23], [18], [39], [40], [50], [61] et [4] [9] [38] et [28]
Cathode	
$\sigma_{ca} = \left(\frac{42.10^6}{T} \right) \exp\left(\frac{-1200}{T} \right)$ $\sigma_{ca} = \left(\frac{42.10^6}{T} \right) \exp\left(\frac{-1150}{T} \right)$ $\sigma_{ca} = 7.7 \times 10^3 \quad (973 \text{ K})$	[45], [37], [51], [41], [23], [18], [39], [40], [50] et [4] [38] et [62] [9]
Electrolyte	
$\sigma_{elec} = \left(\frac{3.34 \cdot 10^4}{T} \right) \exp\left(\frac{-103000}{T} \right)$ $1.04 \quad (600-800 \text{ K}) \quad \text{et} \quad 4.59 \quad (800-1000 \text{ K}) \quad \text{et} \quad \sigma_{elec} = 1.0 \times 10^{-20} \quad (973 \text{ K})$	[37], [38], [50], [41], [23], [18], [39], [40] et [50] [44] et [9]
interconnexion	
$\sigma_{intr} = \left(\frac{9.3 \cdot 10^6}{T} \right) \exp\left(\frac{-1100}{T} \right)$ 2.10^6 $\sigma_{int} = 1.35 \cdot 10^6 \quad (973 \text{ K})$	[45], [37], [23], [18], [39] et [50] [38] [9]

Tableau 2.7: Expressions des densités de courant limite 'i_l'

Expressions	Référence
$i_l = 0.8 \text{ (Am}^{-2}\text{)}, T=1273 \text{ K}$	[60]
$i_l = \frac{nFDC_b}{\delta}, i = \frac{nFD(C_b - C_s)}{\delta}, \delta : \text{épaisseur}, C: \text{concentration}, b: \text{bulk}, s: \text{surface}$	[54]
$i_l = \frac{nFDC_b}{6.6\delta m}, i = \frac{nFD(C_b - C_s)}{3.6\delta m}$	[34]
$i_L = 3500 \text{ (Am}^{-2}\text{)}, T=1073, 1173 \text{ et } 1273 \text{ K}$	[48]
$i_l = i'_l \left(\frac{p}{p'} \right)^a, i'_L = 0.301 \text{ (Am}^{-2}\text{)}$	[55] et [14]
$I_l = 3.25 \text{ (A m}^{-2}\text{)}, T=1000 \text{ K}$	[27]

II. Etat de l'art sur les études numériques des phénomènes de transfert

Jason LeMasters [70], 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 [57], 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 [71], 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. [72], 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'isolement 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. [73], 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. [74], 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 dus 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. [75], 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. [66], 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 [76], 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. [32], 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.

Conclusion

Une étude bibliographique sur les différentes expressions de la tension et des surtensions des piles type SOFC a été menée. Il s'agit de tension de Nernst et celle normale. La densité de courant d'échange dont les expressions de la surtension d'activation prend différentes valeurs et forme d'expression. Une possibilité de choix entre l'approche de Tafel ou celui de Butler-Volmer existe pour les surtensions d'activation.

La densité de courant limite à son tour prend des valeurs qui diffèrent d'un auteur à un autre. Une variété d'expressions est notée pour les coefficients de diffusion dans les électrodes. La densité de courant limite et le coefficient de diffusion limitent la valeur des surtensions de concentration. Ces dernières portent plus ou moins des expressions compliquées.

A côté de la densité de courant, la conductivité électrique ou ionique (électrolyte) est un paramètre qui détermine la surtension Ohmique. Presque la majorité des travaux consultés utilise les mêmes expressions pour l'anode, l'électrolyte et la cathode. Dans le reste des cas, les auteurs utilisent des valeurs numériques en se référant à des travaux antérieurs.

Pour illustrer l'importance des expressions et des valeurs utilisées dans les calculs de la performance de la pile SOFC, une étude comparative est faite pour visualiser la sensibilité du graphe de performance des piles à combustible type SOFC, aux paramètres électriques et physiques, en utilisant le modèle de calcul OD. C'est le but du *chapitre 3*.

Références

- [1] Eduardo Hernandez-Pacheco, Devinder Singh, Phillip N. Hutton, Nikhil Patel, Michael D. Mann, A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells, *J. of Power Sources* 138 (2004) 174–186
- [2] J.D.J. Vander Steen, 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
- [3] Sadik Kakaç, Anchas Pramuanjaroenkij, XiangYang Zhou. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 761- 786
- [4] Thameur Aloui, Kamel Halouani, Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel, *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 731–737
- [5] Sossina M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Materialia* 51 (2003) 5981–6000

- [6] A.C. Burt, I.B. Celik ,., R.S. Gemmen, A.V. Smirnov, A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack, *Journal of Power Sources* 126 (2004) 76–87
- [7] Yan Ji, Kun Yuan, J.N. Chunga, Yen-Cho Chen, Effects of transport scale on heat/mass transfer and performance optimization for solid oxide fuel cells, *J.of Power Sources* 161 (2006) 380–391
- [8] Yutong Qi, Biao Huang., Karl T. Chuang, Dynamic modeling of solid oxide fuel cell: The effect of diffusion and inherent impedance, *Journal of Power Sources* 150 (2005) 32–47
- [9] J.J.Hwang, C.K. Chen, D.Y. Lai, Computational analysis of species transport and electrochemical characteristics of a MOLB-type SOFC, *J.of Power Sources* 140 (2005) 235–242
- [10] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung , Parametric study of solid oxide fuel cell performance, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 1525–1535
- [11] AKM M. Murshed, Biao Huang, K. Nandakumar, Control relevant modeling of planer solid oxide fuel cell system, *J.of Power Sources* 163 (2007) 830–845
- [12] R.T. Leah, N.P. Brandon, P. Aguiar, Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600 °C, *J.of Power Sources* 145 (2005) 336–352
- [13] Guilan Wang, Yunzhen Yang, Haiou Zhang, Weisheng Xia, 3-D model of thermo-fluid and electrochemical for planar SOFC, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 398–405
- [14] Wei Jiang, Ruixian Fang, Jamil A. Khana, Roger A. Dougal, Parameter setting and analysis of a dynamic tubular SOFC model, *J.of Power Sources* 162 (2006) 316–326
- [15] S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia, A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness, *J. of Power Sources* 93 (2001) 130-140
- [16] Stefano Cordiner, Massimo Feola, Vincenzo Mulone, Fabio Romanelli, Analysis of a SOFC energy generation system fuelled with biomass reformat, *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 738–747
- [17] Anil V. Virkar, Jong Chen, Cameron W. Tanner, Jai-Woh Kim, The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 131 (2000) 189–198
- [18] Jens palsson, thermodynamic modelling and performance of combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems, may 2002
- [19] Eduardo Hernández-Pacheco, Michael D. Manna, Phillip N. Huttonb, Devinder Singha, Kyle E. Martinb, Acell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1221 – 1233

- [20] Francisco Jurado, A method for the identification of solid oxide fuel cells using a Hammerstein model, *J. of Power Sources* 154 (2006) 145–152
- [21] P. Mandin, C. Bernay, S. Tran-Dac, A. Broto, D. Abes, and M. Cassir. SOFC Modelling and Numerical Simulation of Performance, *J. Fuel cells* 06 (2006), No. 1, 71-78.
- [22] Yixin Lu. PhD thesis. Numerical Simulation of a flat tube high power density Solid Oxide Fuel Cell. 2005
- [23] Xiongwen Zhang, Guojun Li, Jun Li, Zhenping Feng, Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 977–989
- [24] M.M. Hussain, X. Li, I. Dincer, Mathematical modeling of transport phenomena in porous SOFC anodes, *International Journal of Thermal Sciences* 46 (2007) 48–56
- [25] D. Larrain, J. Van herle, F. Marechal, D. Favrat, Thermal modeling of a small anode supported solid oxide fuel cell, *J. of Power Sources* 118 (2003) 367–374
- [26] Dayadeep S. Monder, K. Nandakumar., Karl T. Chuang, Model development for a SOFC button cell using H₂S as fuel, *J. of Power Sources* 162 (2006) 400–414
- [27] D.A. Noren, M.A. Hoffman. Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models, *J. of Power Sources* 152 (2005) 175–181
- [28] Hui-Chung Liu, Chien-Hsiung Lee, Yao-Hua Shiu, Ryey-Yi Lee, Wei-Mon Yan. Performance simulation for an anode-supported SOFC using Star-CD code. *J. of Power Sources* 167 (2007) 406–412
- [29] A.C. Burt, I.B. Celik, R.S. Gemmen, A.V. Smirnov, A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack, *Journal of Power Sources* 126 (2004) 76–87
- [30] Feng Zhao, Anil V. Virkar, Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters, *J. of Power Sources* 141 (2005) 79–95
- [31] Yixin Lu, Laura Schaefer, Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part II: Cell performance and stack optimization, *J. of Power Sources* 153 (2006) 68–75
- [32] K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. Smallwood. Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 302–310.
- [33] Eduardo Hernandez-Pacheco, Electro-thermal model for a solid oxide fuel cell, state university of new york-stony brook, 2001
- [34] F. Calise, M. Dentice Accadia, A. Palombo, L. Vanoli, Simulation and exergy analysis of a hybrid Solid Oxide Fuel Cell(SOFC)–Gas Turbine System, *Energy* 31 (2006) 3278–3299
- [35] Eduardo Hernandez-Pacheco, Devinder Singh, Phillip N. Hutton, Nikhil Patel, Michael D. Mann, A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells, *J. of Power Sources* 138 (2004) 174–186

- [36] Roberto Bove, Piero Lunghia, Nigel M. Sammes, SOFC mathematic model for systems simulations, Part one: from a micro-detailed to macro-black-box model. *J. of Hydrogen Energy* 30 (2005) 189–200
- [37] D. Sanchez, R. Chacartegui, A. Muñoz, T. S´anchez, Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1074–1087
- [38] Yixiang Shi, Ningsheng Cai, Chen Li, Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion, *J. of Power Sources* 164 (2007) 639–648
- [39] H. Yakabe, T. Sakurai, 3D simulation on the current path in planar SOFCs *Solid State Ionics* 174 (2004) 295–302
- [40] Bjørn Thorud. 2005. Dynamic Modelling and Characterisation of a Solid Oxide Fuel Cell Integrated in a Gas Turbine Cycle. Doctora thesis. Norwegian University
- [41] M.M. Hussain, X. Li, I. Dincer, Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells, *J.of Power Sources* 161 (2006) 1012–1022
- [42] Roberto Bove, Piero Lunghi, Nigel M. Sammes, SOFC mathematic model for systems simulations. Part one: from a micro-detailed to macro-black-box model, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 181-187
- [43] Tomoyuki Ota, Michihisa Koyama, Ching-ju Wen, Koichi Yamada, Hiroshi Takahashi, Object-based modeling of SOFC system: dynamic behaviour of micro-tube SOFC, *J.of Power Sources* 118 (2003) 430–439
- [44] Keegan C. Wincewicz, Joyce S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources* 140 (2005) 280–296
- [45] Ismail Celik, Ph.D., Chair Richard Bajura, Ph.D. Harry Finklea, Ph.D. Bruce Kang, Ph.D. Randall Gemmen, Ph.D. Andrei Smirnov, Ph.D, a new reduced order model for solid oxide fuel cells, Morgantown, West Virginia 2006
- [46] C. ROCHAIX. *Electrochimie. Thermodynamique –cinétique*. Nathan 1996
- [47] P. Aguiara, C.S. Adjimana, N.P. Brandona, Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance, *J.of Power Sources* 138 (2004) 120–136
- [48] S.H. Chan. H. K. HO. Y. Tian, modelling of simple hybrid oxide fuel cell and gas turbine power plant, *J. of power sources* 109 (2002) 111-120
- [49] Paola Costamagna, Azra Selimovic, Marco Del Borghi, Gerry Agnewc, Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC), *Chemical Engineering Journal* 102 (2004) 61–69
- [50] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, Three-dimensionnal numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells, *J. of power sources* 58 (1996) 109-122

- [51] Thameur Aloui, Kamel Halouani, Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel, *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 731–737
- [52] R.J. Braun, S.A. Klein, D.T. Reindl; Evaluation of system configurations for solid oxide fuel cell-based micro-combined heat and power generators in residential applications; *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1290–1305
- [53] Chris Rayment. Scott Sherwin; Introduction to Fuel Cell. Technology Department of Aerospace and Mechanical Engineering. University of Notre Dame Notre Dame
- [54] Maarten Verbraeken, Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells, Master of science, Enschede, Thesis (2005)
- [55] Roberto Bove, Stefano Ubertini, Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 543–555
- [56] Abhijit S. Joshi, Kyle N. Grew, Aldo A. Peracchio, Wilson K.S. Chiu .Lattice Boltzmann modeling of 2D gas transport in a solid oxide fuel cell anode, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 631–638
- [57] Eduardo Hernandez-Pacheco, electro-thermal model for a solid oxide fuel cell, University of North Dakota in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy Grand Forks, North Dakota December 2004
- [58] Ke An, Mechanical properties and electrochemical durability in engineering mechanics. Thesis 2003, Blacksburg verginia, USA
- [59] Xiongwen Zhang, Guojun Li, Jun Li, Zhenping Feng; Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells; *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 977–989
- [60] Francisco Jurado A method for the identification of solid oxide fuel cells using a Hammerstein model ,*Journal of Power Sources* 154 (2006) 145–152
- [61] Masayuki Suzuki, Koji Fukagata, Naoki Shikazono and Nobuhide Kasagi, Numerical Analysis of Temperature and Potential Distributions in Planar-Type SOFC, 2005.3.20-3.23 Jeju, Korea
- [62] Hui-Chung Liu, Chien-Hsiung Lee, Yao-Hua Shiu, Ryey-Yi Lee, Wei-Mon Yan. Performance simulation for an anode-supported SOFC using Star-CD code. *J. of Power Sources* 167 (2007) 406–412
- [63] Syryanarayana Raju pakalapati, A new reduced order model for solid oxide fuel cells, PhD, Mechanical Engineering, Morgantown, west Virginia 2006
- [64] Wolfgang G. Bessler, Jürgen Warnatz, David G. Goodwin, The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes, *Solid State Ionics* 177 (2007) 3371–3383

- [65] Meng Ni, Michael K.H. Leung ., Dennis Y.C. Leung, A modeling study on concentration overpotentials of areversible solid oxide fuel cell, *J.of Power Sources* 163 (2006) 460–466
- [66] 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* 47 (2006) 2319–2328
- [67] S. Ghosha, S. De, Energy analysis of a cogeneration plant using coal gasification and solid oxide fuel cell, *Energy* 31 (2006) 345–363
- [69] Ugur Pasaogullari and Chao-Yang Wang, computational fluid dynamics modelling of solid oxide fuel cells, university park, USA
- [70] Jason LeMasters. 2004. Master of Science in Mechanical Engineering. Georgia Institute of Technology. Thermal stress analysis of lca-based solid oxide fuel cells. A Thesis Presented to The Academic Faculty
- [71] Srividya Valluru. 2005. Steady State Thermal Stress Analyses Of Two-Dimensional And Three-Dimensional Solid Oxide Fuel Cells. Master of Science. Mechanical Engineering. West Virginia University
- [72] 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* 125 (2004) 62–69
- [73] Jinliang Yuan, Masoud Rokni, Bengt Sunden. 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* 46 (2003) 809–821
- [74] 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. The 6th KSME-JSME. KJ.01 2005.3.20-3.23, Korea*
- [75] David L. Damm, Andrei G. Fedorov. Radiation heat transfer in SOFC materials and components, *Journal of Power Sources* 143 (2005) 158–165
- [76] P.F. van den Oosterkamp Critical issues in heat transfer for fuel cell systems *Energy Conversion and Management* (2006) in press
- [70] Jason LeMasters. 2004. Master of Science in Mechanical Engineering. Georgia Institute of Technology. Thermal stress analysis of lca-based solid oxide fuel cells. A Thesis Presented to The Academic Faculty
- [71] Srividya Valluru. 2005. Steady State Thermal Stress Analyses Of Two-Dimensional And Three-Dimensional Solid Oxide Fuel Cells. Master of Science. Mechanical Engineering. West Virginia University
- [72] 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* 125 (2004) 62–69

- [73] Jinliang Yuan, Masoud Rokni, Bengt Sunden. 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* 46 (2003) 809–821.

Chapitre 3

Modélisation 0-D: Evaluation des différentes tensions, surtensions et des fractions massiques

Chapitre 3

Modélisation 0-D: Evaluation des différentes tensions, surtensions et des fractions massiques

Introduction

Une partie de nos travaux été sur la visualisation de la sensibilité du graphe de performance des piles à combustible type SOFC, aux paramètres électriques et physiques, en utilisant le modèle de calcul OD. Ces paramètres sont: l'importance relative des termes des différentes tensions et surtensions de l'équation principale de ce modèle OD, ainsi que l'épaisseur des éléments constituant la pile. En particulier, l'approche de Tafel et celle de Butler-Volmer sont étudiées afin d'évaluer les surtensions d'activations anodiques et cathodiques. Pour un débit d'alimentation en hydrogène humidifié et de l'air comme comburant, les fractions molaires à la sortie des canaux anodiques et cathodiques sont déterminées numériquement et discutées en fonction de quelques paramètres et pour différente densité de courant.

I. Modèle mathématique 0-D

On s'intéresse ici aux performances de la configuration des piles à combustible planes de type SOFC en terme de relation tension - courant et fraction molaire consommée ou restante à la sortie des canaux anodique et cathodique. On envisagera dans un premier temps un écoulement co-courant, Figure 3.1 et une alimentation en hydrogène humidifié à 3% et de l'air comme comburant. On s'intéressera à une température supposée homogène égale à $T=1023$ K et la configuration géométrique adoptée est l'anode supportée. Les dimensions des éléments constitutifs de la pile sont relevées de la référence [1] (Tableau 3.1). Pour la détermination de la performance de la pile et des fractions molaire le long des canaux anodique et cathodique, les conditions de fonctionnement sont données dans le Tableau 3.2.

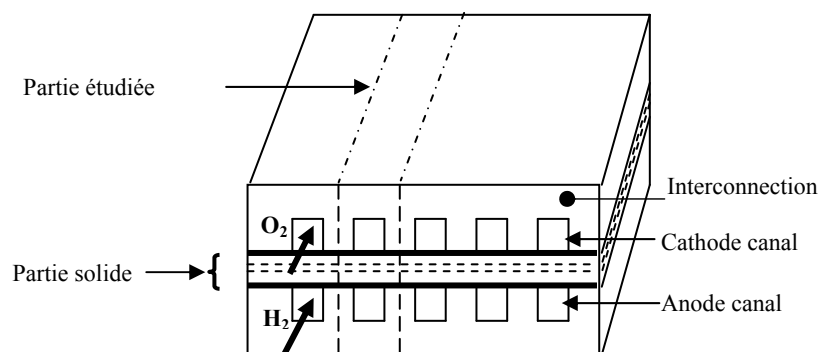


Figure 3.1: Composants de SOFC type planaire co-courant

Tableau 3.1: Dimensions des éléments de la pile [1]

Eléments	Valeur
1. Epaisseur (μm)	
Cathode	50
Electrolyte	10
Anode	500
2. Dimensions des canaux (mm)	
Cathode	
Largeur: l_c	2
Hauteur: h_c	3
Anode	
Largeur: l_a	2
Hauteur: h_a	2.5
longueur du canal (mm)	300

Tableau 3.2: Dimensions des différentes configurations géométrique du SOFC

Configuration géométrique	Epaisseurs (μm)		
	anode	électrolyte	cathode
Anode supportée	500	10	50
Cathode supportée	50	20	300
Electrolyte supporté	50	150	50

I.1 Equation de la courbe tension courant

La relation entre la tension d'une cellule et la densité de courant est exprimée par l'équation appelée souvent modèle 0D [1]:

$$U_{\text{cell}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{act,an}} - \eta_{\text{act,ca}} - \eta_{\text{conc,an}} - \eta_{\text{conc,ca}} \quad (56)$$

Dans la littérature, cette équation est utilisée selon différentes formes, il s'agit de la prise en considération ou non des différents termes de surtensions. Ces dernières limitent la valeur de la tension de la pile U_{cell} , d'une valeur idéale appelée E_{Nernst} jusqu'à une valeur nulle. Selon les types des surtensions, les pertes Ohmiques η_{Ohm} résultent d'un passage de flux d'électron ou d'ions O^{2-} dans les trois parties solides de la pile; l'anode, l'électrolyte et la cathode. Dans cette étude, ce type de surtension n'est pas pris en considération dans l'inter connecteurs. Les pertes d'activation anodiques $\eta_{\text{act,an}}$ et cathodiques $\eta_{\text{act,ca}}$ sont dues aux réactions électrochimiques incomplètes aux deux électrodes. Les surtensions de concentration anodiques $\eta_{\text{conc,an}}$ et cathodiques $\eta_{\text{conc,ca}}$ sont dues aux diffusions de gaz dans les électrodes et qui limitent la tension de la pile.

Dans ce qui suit, des modèles mathématiques exprimant ces termes de surtensions sont présentés pour chaque élément de la pile SOFC. La somme algébrique des différentes tensions expriment la performance de cette pile.

I.2. Calcul du potentiel de Nernst

La tension idéale de Nernst (E_{Nernst}) est donnée en fonction du potentiel normal $E^0(T)$, température et des pressions partielles des différents gaz:

$$E_{\text{Nernst}}(T) = E^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P^{0.5} X_{\text{O}_2}^{0.5} X_{\text{H}_2}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (57)$$

Calcul du potentiel normal E^0 : Le potentiel idéal $E^0(T)$ est donné en fonction de l'énergie libre ΔG_r de la réaction de formation de l'eau,

$$E^0(T) = -\frac{\Delta G(T)}{n.F} \quad (58)$$

Où n et F sont respectivement le nombre de charge et le nombre de Faraday.

L'énergie libre ΔG_r et l'enthalpie ΔH_r sont exprimées en fonction de la température, des variations des chaleurs massiques et des enthalpies et des entropies standard ($T=298\text{K}$):

$$\Delta G_r(T) = \Delta H_r(T) - T \left\{ \Delta S_r^0 + \int \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right\} \quad (59)$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0(T) + \int \Delta C_p(T) dT \quad (60)$$

Calcul de $\Delta C_{p_r}(T)$: Pour chaque espèce H_2O , H_2 ou O_2 , la chaleur spécifique est donnée par [3]:

$$C_p(T) = \sum a_i T^i \quad (i=1,6) \quad [\text{KJ / Kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (61)$$

En appliquant l'expression (6) pour chaque terme de la réaction chimique, la chaleur spécifique de la réaction de formation d' H_2O est de la forme suivante:

$$\Delta C_p = C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} - C_{p_{\text{H}_2}} - 0,5.C_{p_{\text{O}_2}} \quad (62)$$

Etant donné ΔH_r^0 et ΔS_r^0 aux conditions standard ($T=298\text{K}$) et en introduisant l'expression de $\Delta C_{p_r}(T)$, le $\Delta G_r(T)$ est calculée par intégration entre les deux températures 298 K et 1023 K. La tension $E^0(T)$ est calculée. D'autre part, les pressions partielles sont exprimées en fonction de la pression totale et des fractions molaires:

$$P_{\text{O}_2} = p. X_{\text{O}_2} \quad (63)$$

$$P_{\text{H}_2} = p. X_{\text{H}_2} \quad (64)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = p. X_{\text{H}_2\text{O}} \quad (65)$$

En substituant $E^0(T)$, P_{O_2} , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ dans l'équation (2), on obtient l'équation suivante:

$$E_{\text{Nernst}}(T) = -\frac{\Delta G(T)}{n.F} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{P^{0.5} X_{\text{O}_2}^{0.5} X_{\text{H}_2}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (66)$$

I.3. Les surtensions Ohmiques

Les chutes de tension dans la pile SOFC dues au passage de courant ionique dans l'électrolyte et au courant électrique dans les électrodes et les inter connecteurs sont données par:

$$\eta_{\text{Ohm}} = j \cdot R_{\text{Ohm}} \quad (67)$$

R_{Ohm} : la résistance Ohmique équivalente (c'est la somme des résistances Ohmique de l'anode, de l'électrolyte et de la cathode).

$$R_{\text{Ohm}} = \sum \frac{e_i}{\sigma_i} \quad (68)$$

j : exprime la densité de courant. e_i : épaisseur de l'anode, ou de l'électrolyte ou de la cathode. σ_i : conductivité électrique/ionique au niveau des électrodes et d'électrolyte

I.4. Les surtensions de concentration aux électrodes.

Les chutes de tension dues aux diffusions de gaz dans l'anode et la cathode sont données par:

$$\eta_{\text{conc,an}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O,TPB} \cdot P_{H_2,f}}{P_{H_2O,f} \cdot P_{H_2,TPB}} \right) \quad (69)$$

$$\eta_{\text{conc,ca}} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2,an}}{P_{O_2,TPB}} \right) \quad (70)$$

Avec:

$$P_{H_2,TPB} = P_{H_2,f} - \frac{R \cdot T \cdot e_{an} \cdot i}{2FD_{\text{eff,an}}} \quad (71)$$

$$P_{H_2O,TPB} = P_{H_2O,f} + \frac{R \cdot T \cdot e_{an} \cdot i}{2FD_{\text{eff,an}}} \quad (72)$$

$$P_{O_2,TPB} = P - (P - P_{O_2,a}) \exp \left(\frac{R \cdot T \cdot e_{cat} \cdot i}{4FD_{\text{eff,cat}} \cdot P} \right) \quad (73)$$

I.5. Les surtensions d'activation anodiques et cathodiques.

Ce type de polarisation au niveau des électrodes peut être exprimé suivant deux approches : approche de Tafel ou approche de Butler-Volmer [2].

Approche de Tafel: l'anode, ce type de surtension est donné par:

$$\eta_{\text{act,an}}(j) = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{j}{j_{0,an}} \right) \quad (74)$$

et où $j_{0,an}$ est;

$$j_{0,an} = \frac{RT}{n_{an} \cdot F} \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{R \cdot T}\right) \quad (75)$$

A la cathode, l'expression décrivant la surtension d'activation est fonction des coefficients k_{ca} et E_{ca}

$$\eta_{act, ca}(j) = \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln\left(\frac{j}{j_{0,ca}}\right) \quad (76)$$

avec;

$$j_{0,ca} = \frac{RT}{n_{an} \cdot F} \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-E_{ca}}{R \cdot T}\right) \quad (77)$$

Expression de Butler-Volmer: Les pertes de tension du type activation sont exprimées suivant un modèle plus général nommé Butler-Volmer.

$$j = j_{0,électrode} \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{act,électrode}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_{act,électrode}}{RT}\right) \right) \quad (78)$$

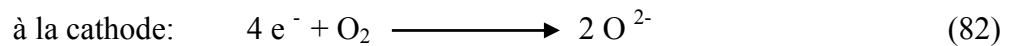
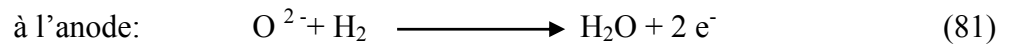
En utilisant le logiciel MAPLE 9.5 pour l'équation (26), afin d'exprimer $\eta_{act,électrode}$ en fonction de j et ceci pour $\alpha=0.5$, et $n=2$ pour l'anode (oxydation de l'hydrogène) et 4 pour la cathode (réduction de l'oxygène), on obtient les expressions des surtensions suivantes:

$$\eta_{act, ca}(j) = \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln\left[\left(\frac{j}{j_{0,ca}}\right) + 0.5 \left(\left(\frac{j}{j_{0,ca}}\right)^2 + 4\right)^{0.5}\right] \quad (79)$$

$$\eta_{act, an}(j) = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left[\left(\frac{j}{j_{0,an}}\right) + 0.5 \left(\left(\frac{j}{j_{0,an}}\right)^2 + 4\right)^{0.5}\right] \quad (80)$$

II. Calcul des fractions molaire de H_2 , O_2 et H_2O à la sortie des canaux

La réaction électrochimique consomme des quantités d' H_2 et d' O_2 et libère des quantités d' H_2O proportionnelles aux courants débités. Ces réactions sont:



Le bilan de matière effectué dans un canal anodique ou cathodique est (figure 3.2.):

$$J_{k,out} = J_{k,in} - J_{k,cons} \quad (\text{mol s}^{-1}) \quad (83)$$

Où k désigne l' H_2 , l' O_2 ou l' H_2O . Les quantités de flux de matière consommées $J_{k,cons}$ sont données par la loi de Faraday.

$$\text{A l'anode:} \quad + J_{H_2,cons} e_n = j / (2F) \quad (\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (84)$$

$$- J_{H_2O,cons} e_n = j / (2F) \quad (85)$$

$$\text{A la cathode: } + J_{O_2, \text{cons}} e_n = j / (4F) \quad (86)$$

J: Flux de matière et j est la densité de courant débité.

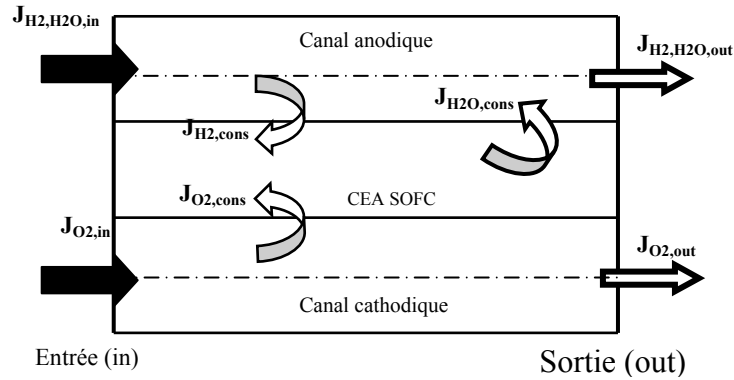


Figure 3.2: Bilan de matière pour un modèle de calcul OD

Pour chaque espèce k, le flux de masse entrant et sortant $J_{k, \text{in}}$ et $J_{k, \text{out}}$ sont données par les expressions suivant:

$$J_{k, \text{in}} = \frac{X_{k, \text{in}} \rho_t Q_t}{M_t} \quad (87)$$

$$J_{k, \text{out}} = \frac{X_{k, \text{out}} \rho_t Q_t}{M_t} \quad (88)$$

Côté anodique: La masse volumique et la masse molaire sont données respectivement par:

$$\rho_t = \frac{p \cdot M_t}{T \cdot R} \quad (89)$$

$$M_{t, \text{an}} = (X_{H_2} \cdot M_{H_2}) + (X_{H_2O} \cdot M_{H_2O}) \quad (90)$$

$$M_{t, \text{ca}} = (X_{O_2} \cdot M_{O_2}) + (X_{N_2} \cdot M_{N_2}) \quad (91)$$

Côté cathodique. Les fractions molaires à la sortie pour l’oxygène, l’hydrogène et l’eau en fonction de la densité de courant prennent la forme suit avec $M_t = M_{\text{air}}$.

$$X_{k, \text{entre}} = X_{k, \text{sortie}} - \left(\frac{j \cdot M_k}{n \cdot F} \right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_t} \cdot \frac{S}{Q_t} \right) \cdot \Delta x \quad (92)$$

Les fractions molaires des espèces sont calculées selon le modèle 0D. Un organigramme est dressé à cet effet pour effectuer les étapes de calcul (figure 3.3).

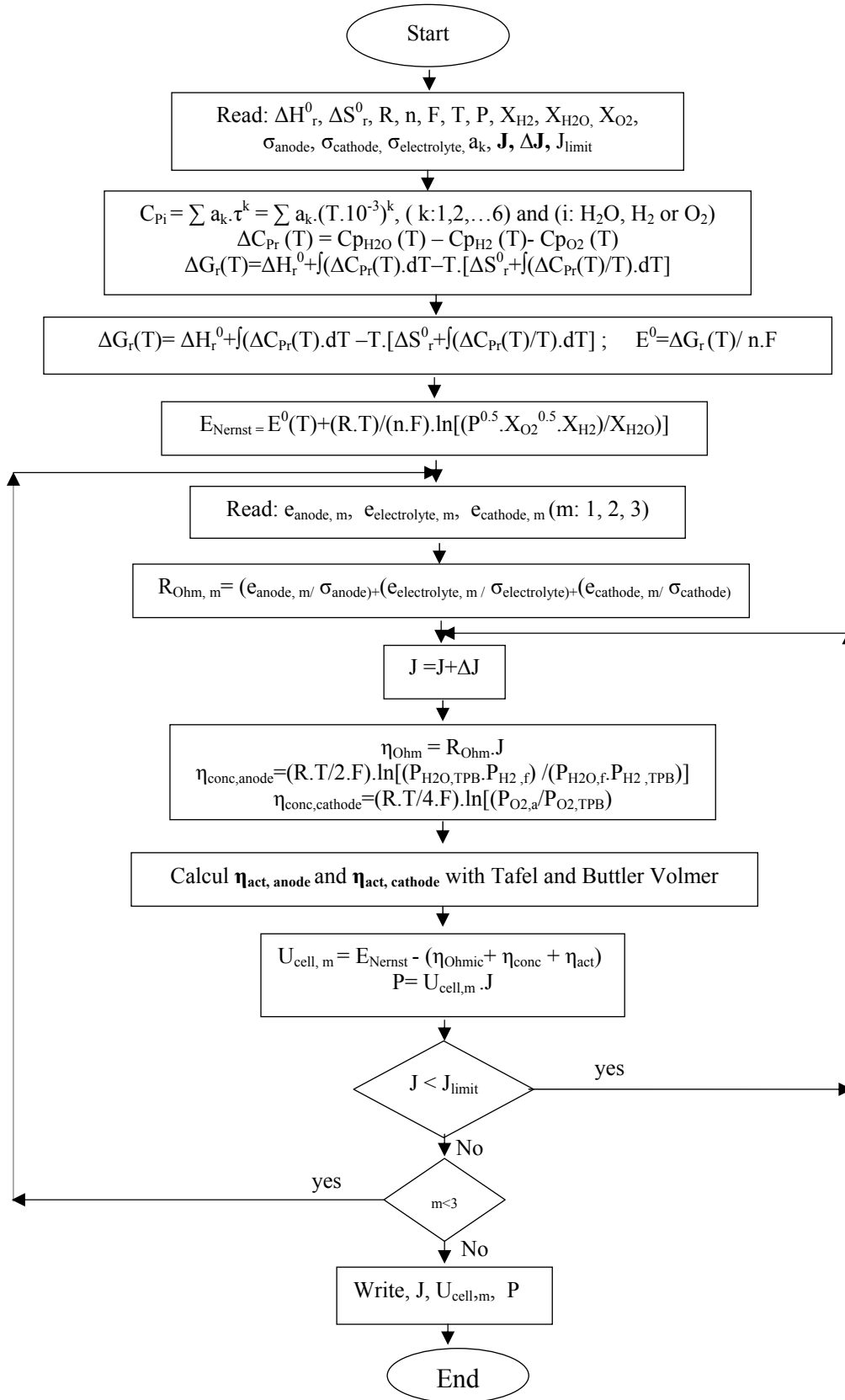


Figure 3.3 : Organigramme de calcul: modèle OD.

III. Résultats

1. Evaluation des différentes surtensions

Aux conditions de fonctionnement figurants dans le Tableau 3.3, la Figure 3.4 illustre l'importance des différentes surtensions sur la tension réelle de la pile ayant la configuration anode supportée pour le modèle de calcul 0D (Butler-Volmer). Ce modèle exprime les différents types de surtensions et montre clairement l'importance de chaque type de surtension. Les pertes de tension Ohmiques (b) et les pertes d'activation totales (c) et (d) (anodique et cathodique) sont du même ordre pour des densités de courant environ supérieure à 3 A cm^{-2} . Les surtensions de concentrations cathodiques sont très faibles par rapport à celles à l'anode.

2. Surtensions d'activation

A l'anode et pour les faibles densités de courant, on remarque une différence entre les deux approches de calcul; Tafel et Butler-Volmer. Les surtensions d'activation calculées selon l'approche Butler-Volmer sont plus importantes que celles calculées par l'approche de Tafel pour des densités de courant faibles. Pour des densités de courant supérieures à 2 A cm^{-2} , elles sont du même ordre figure 3.5.

Tableau 3.3: Les paramètres utilisés dans la simulation [1]

Grandeur	Valeurs	Unités	Grandeur	Valeurs	Unités
T standard	298	K	X_{H_2}	0.97	
T	1023	K	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0.03	
P	101300	Pa	σ : anode électrolyte cathode	25102 $1088 \cdot 10^{-3}$ 1909	S m^{-1}
R	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta H_r^0 (\text{H}_2\text{O})$	$-242 \cdot 10^3$	J mol^{-1}
N	2		$\Delta S_r^0 (\text{H}_2\text{O})$	-44.4	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
F	96320	C mol^{-1}	K_{ca}	$2.35 \cdot 10^{11}$	$\Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
α	0.5		K_{an}	$6.54 \cdot 10^{11}$	$\Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
Q_a	$7.9 \cdot 10^{-8}$	$\text{Nm}^3 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{eff, an}}$	$3.66 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Q_c	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$\text{Nm}^3 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{eff, ca}}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
M_{air}	29	g mol^{-1}			
X_{O_2}	0.21				

Les pertes d'activation cathodiques l'emportent sur ceux de l'anode pour des densités de courant inférieures à 2 A/cm^2 , l'inverse se produit pour des densités de courant supérieures, figure 3.6.

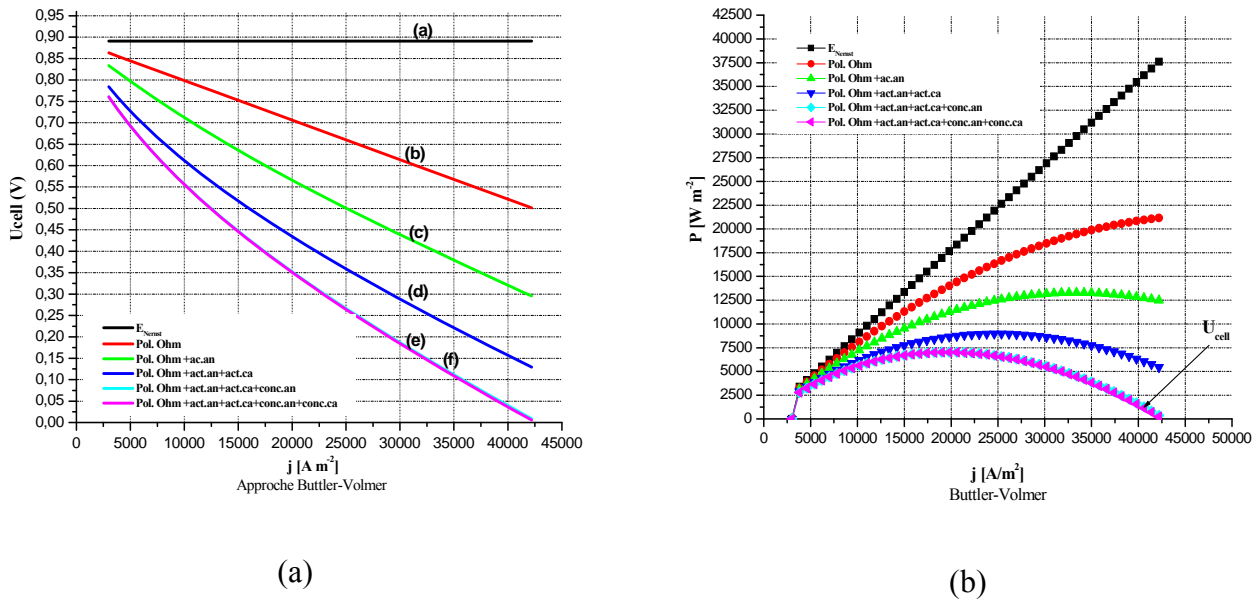


Figure 3.4: Effet des différentes surtensions sur la courbe de polarisation
 (a): U - j , (b) courbes P - j

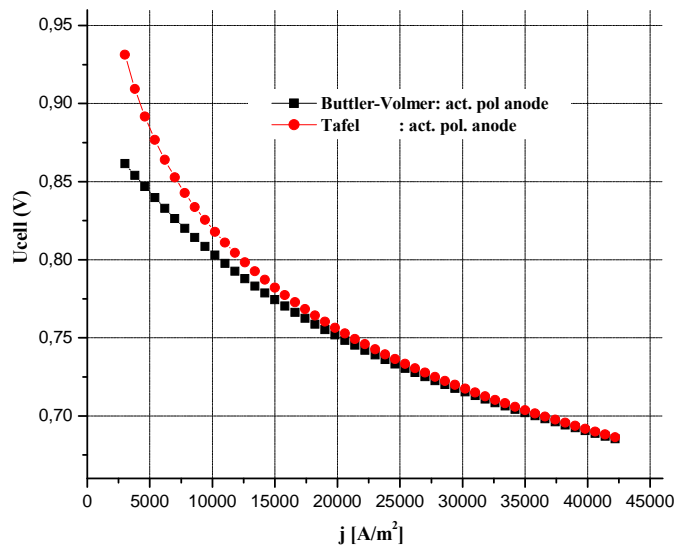


Figure 3.5: Surtensions d'activations anodique: Comparaison d'approches de calcul

3. Surtensions Ohmiques

Les surtensions Ohmiques calculées aux électrodes et à l'électrolyte sont représentées dans la figure 3.7. Pour les conducteurs électroniques (électrodes), les pertes Ohmiques sont négligeables par rapport aux pertes ohmiques du conducteur ionique (électrolyte) (figure 3.7 (a)). Les pertes ohmiques anodiques sont plus importantes que celles à la cathode. Les pertes au niveau des deux électrodes sont très faibles (figure 3.7 (b)). SOFC à anode supportée présente

moins de pertes. La configuration à électrolyte supporté présente plus de pertes de tension ohmiques (figure 3.8).

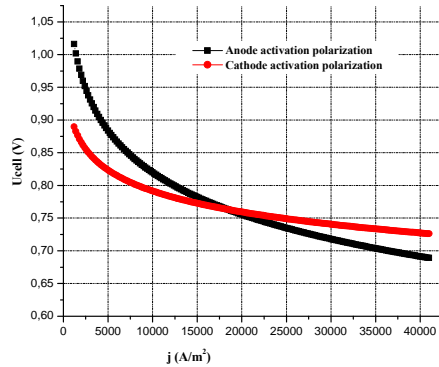
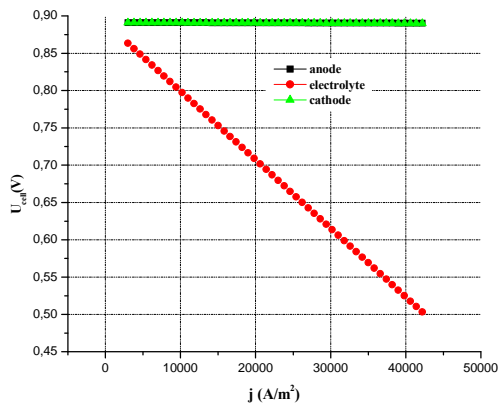
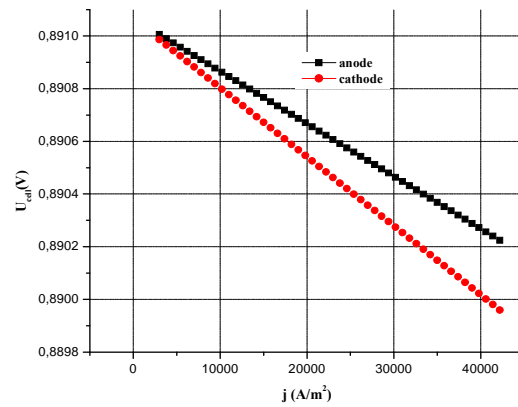


Figure 3.6 : Comparaison des surtensions d'activation



(a)



(b)

Figure 3.7: Les surtensions Ohmiques:
(a) : différents composants (b) : anodiques et cathodiques

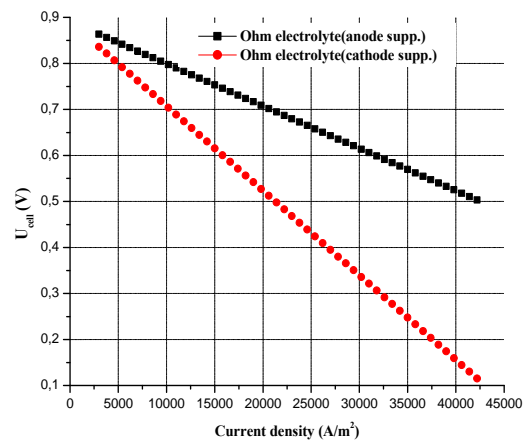
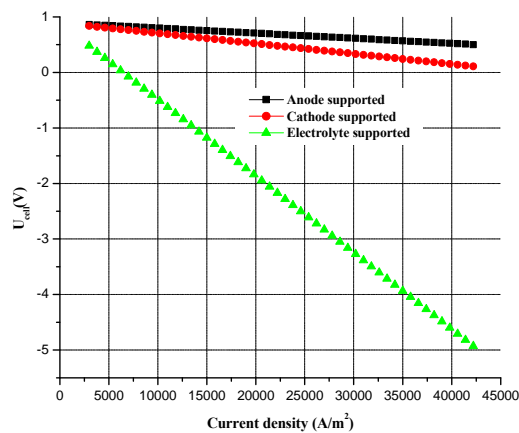


Figure 3.8: Comparaison des surtensions Ohmiques de l'électrolyte
(a): composants SOFC (b): l'électrolyte

4. Fractions molaires

Les résultats obtenus pour le modèle OD et pour des densités de courants allant de 0 à 38000 A/m² (figure 3.9), montrent les variations des fractions molaires des espèces à la sortie de la pile. Il est bien clair que les quantités de l'hydrogène et celle de l'oxygène diminuent, tandis que celles de l'eau augmentent. La diminution de la fraction de l'oxygène est plus lente que celle de l'H₂ (Figure 3.9). Pour des densités de courant uniformes importantes, la fraction molaire de l'eau augmente (3 à 20 %) tandis que celle de l'hydrogène (97 à 80%) et de l'oxygène (21 à 19.5 %) diminuent (Tableau 3.4). le débit d'alimentation et la largeur des canaux ont aussi des effet sur la quantité d'hydrogène à la sortie des canaux (figure 3.10 et figure 3.11).

Tableau 3.4: Fractions molaires à la sortie des canaux anodiques et cathodiques Pour différentes densités de courant

j (A m ⁻²)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)
40 000	0.761	0.240	0.191
30 000	0.813	0.187	0.196
20 000	0.865	0.135	0.201
10 000	0.918	0.083	0.205

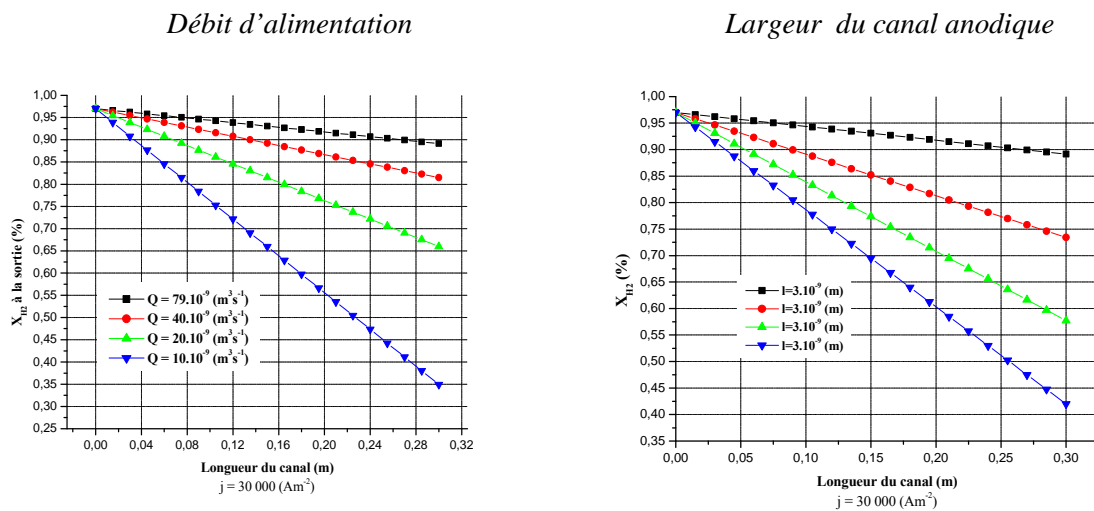


Figure 3.9: Fraction molaire de l'hydrogène

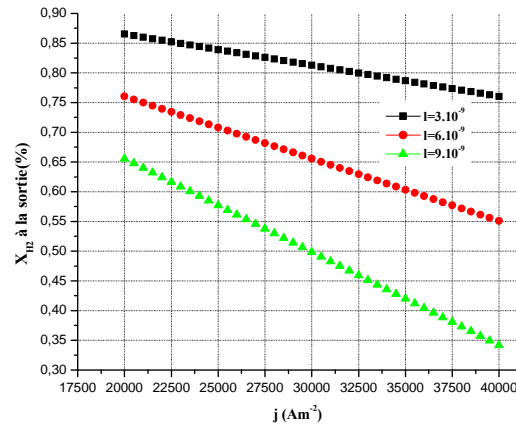


Figure 3.10: Fraction molaire de l'hydrogène à la sortie du canal anodique: Effet de la largeur des canaux

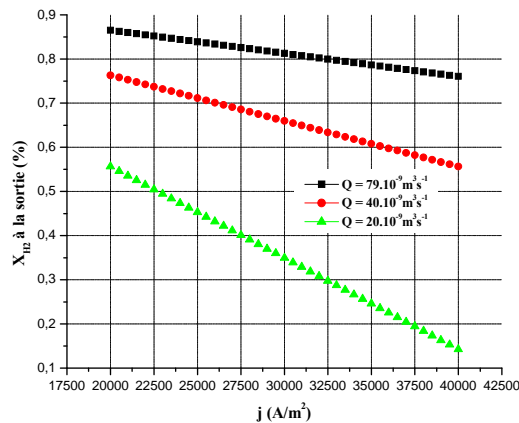


Figure 3.11: Fraction molaire de l'hydrogène à la sortie du canal anodique: Effet du débit d'alimentation

Conclusion

Une multitude de modèle de calcul d'une cellule unitaire de SOFC fonctionnant en courant a été étudiée. Le but à atteindre est la visualisation de la sensibilité du graphe de performance aux modèles de calcul OD, à l'importance relative des différents termes de l'équation principale 0-D décrivant la tension de la pile, aux composants de la pile et aussi aux paramètres physiques et aux épaisseurs des couches de la pile.

Pour quantifier les surtensions d'activations anodiques et cathodiques: l'approche de Butler-Volmer est utilisée. Les fractions molaires d'H₂ à la sortie des canaux sont déduites et comparées pour des densités de courant différentes. Plus de détail sur le calcul numérique unidimensionnel (1-D) des phénomènes de transfert de chaleur et de masse fait l'objet du chapitre qui suit (**Chapitre 4**).

Références

- [1] P. Mandin, C. Bernay, S. Tran-Dac, A. Broto, D. Abes, and M. Cassir. SOFC Modelling and Numerical Simulation of Performance, *J. Fuel cells* 06 (2006), No. 1, 71-78.
- [2] J. Bard E. Faulkner. *Electrochimie, principe, Méthodes et application*, Masson 1980
- [3] Yixin Lu. PhD thesis. Numerical Simulation of a flat tube high power density Solid Oxide Fuel Cell. 2005
- [4] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N. P. Brandon. Anode supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model based study state performance. *J. of power sources*, 138 (2004)120-136
- [4] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N. P. Brandon. Anode supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model based study state performance. *J. of power sources*, 138 (2004)120-136
- [5] Nam, J. H. and Dong H. J. A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3446–3460.
- [6] Wang, S., Kato, T., Nagata, S., Kaneko, T., Iwashita, Honda, N. T. and Dokiya, M., Electrodes and performance analysis of a ceria electrolyte SOFC. *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 477–484
- [7] Briois, P., Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolyte solides en couche minces pour piles à combustible à oxide solide (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire. Doctorat thesis, INPL Nancy. France (2005)
- [8] Bove, R., Lunghi, P. and Nigel M., Mathematic model for systems simulation. Part one: from a detailed to macro-black-box model. *Inter. J. of hydrogen energy*, 30 (2005) 181-187
- [9] Chen Ch., Thesis, Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Membrane Fabrication, Faculty of the School of Engineering and Applied Science. University of Virginia (2003)
- [10] Khartona, V.V., Marquesa, F.M.B., Atkinson, A. Review, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135- 149
- [11] Sin, A., Kopnin, E., Dubitsky, Y., Zaopo, A., Gullo, L.R., Rosa, D. L., Antonucci, V. Stabilisation of composite LSF_{CO}–CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells, *J. of Power Sources.*, 145 (2005) 68–73
- [12] Feng Zhao, Anil V. Virkar, Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters, *J. of Power Sources*. 141 (2005) 79–95
- [13] Keegan, C., Wincewicz, J., and Cooper, S. Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives, *J. of Power Sources*, 140 (2005) 280–296

- [14] Herle, V., Ihringer, J., Sammes, R., Tompsett, N.M.,G., Kendall, K., Yamada, K., Wen ,C.,Kawada, T., Ihara, M., Mizusaki, J., Concept and technology of SOFC for electric vehicles, *Solid State Ionics*. 132 (2000) 333–342
- [15] Suryanarayana R. P., A Numerical Study Of Current Distribution Inside The Cathode And Electrolyte Of A Solid Oxide Fuel Cell, Master Thesis, Mechanical Engineering. Morgantown, West Virginia (2003)
- [16] Christoph S., Bjorn Th. and Seljebo S., Finite-volume modelling and hybrid cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells, *J. of power sources*. 141(2005) 227-240
- [17] Chan, S. H., Low, C. F. and Ding, O. L., Energy and exergy analysis of simple solid oxide fuel cell power systems, *J. of power sources*. 103 (2002) 188-200
- [18] Leah, R.T., Brandon, N.P. and Aguiar b, P., Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600 °C, *J. of Power Sources*, 145 (2005) 336–352
- [19] Brian D. Madsen and Scott A. Barnett, Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2545 – 2553
- [20] LeMasters J., Master of Science in Mechanical Engineering. Thermal stress analyses of LCA- based solid oxide fuel cells. Georgia Institute of Technology (2004)

Chapitre 4

Simulation et modélisation numérique 1-D des phénomènes de transfert de chaleur et de masse

Chapitre 4

Simulation et modélisation numérique 1-D des phénomènes de transfert de chaleur et de masse

Introduction

Dans le cadre de cette thèse, un autre type de calcul est fait. Il s'agit d'un calcul des profils de température et celui de masse (H_2) suivant un modèle numérique unidimensionnel.

Ces deux travaux ont été couronnés par **deux publications** dans **Springer et Elsevier** (*voir la fin de chaque partie de ce chapitre. pp56-60 et pp.72-81*).

Le but de ce travail est d'étudier l'augmentation de température sous l'influence des paramètres suivants: sources de chaleur, température et tension de fonctionnement, la configuration géométrique et le type de matériaux. L'équation d'énergie en 1-D est numériquement résolue en utilisant la méthode des volumes finis. Un programme (FORTRAN) est développé dans le but d'obtenir le champ de température en chaque élément de la cellule.

I. Modèle physique et mathématique pour le transfert de chaleur

Dans cette étude, on étudie l'effet Joule et la source de chaleur due à la réaction chimique à travers une cellule IT-SOFC. D'autre part, la pile à oxyde solide est présentée pour différentes configurations géométriques; électrolyte supporté, cathode supportée ou anode supportée. Cette dernière présente de meilleures performances (Leah et al, 2005; Verbraeken, 2005; Yakabe et al, 2000; Baron et al, 2004; Zhao et Virkar, 2005; Keegan et al., 2005; Chen, 2003). A travers cette étude, un modèle thermoélectrique montre la relation entre les pertes de chaleur et la distribution de température pour différentes tensions et températures de fonctionnement et pour deux types de matériaux. (Figure 4.1).

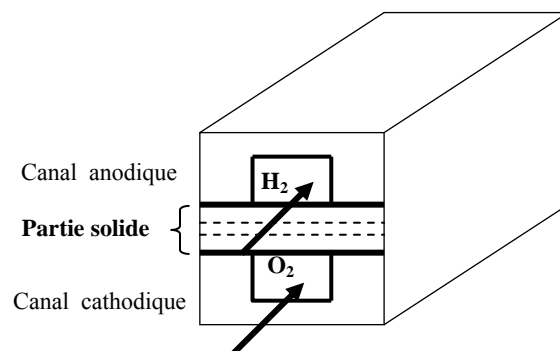


Figure 4.1: La pile SOFC: Domaine d'étude

La valeur de la conductivité électronique / ionique des composants d'une cellule de SOFC dépend du type de matériau et de la température de fonctionnement. La propriété électrique affecte la performance de la pile dans le terme de la "polarisation" et la performance thermique dans le terme "source de chaleur". Dans cette étude, la pile SOFC est étudiée selon un modèle thermoélectrique (Figure 4.2).

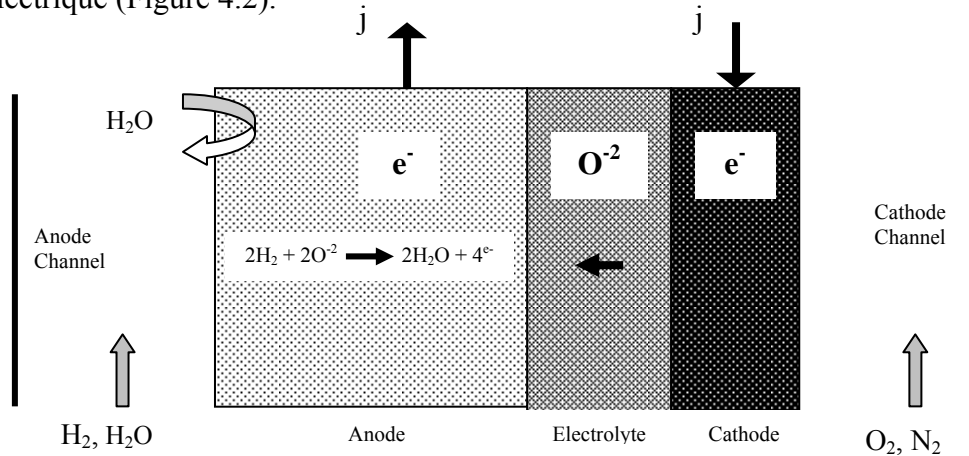


Figure 4.2: Composants et paramètres de fonctionnement de la pile SOFC à co-courant

I.1. Modèle thermique

Cette étude numidique est conduite dans le but de quantifier les valeurs des sources de chaleur dans différentes piles à oxyde solide. Ces sources de chaleur sont appréciées dans le terme source de l'équation de conservation d'énergie;

$$\rho C_p \frac{dT(x)}{dt} + \nabla(k\nabla T) + S = 0 \quad (93)$$

Où S indique le terme source, ρ la masse volumique (kg/m^3), C_p est la capacité thermique ($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), k est la conductivité thermique ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) et T la température (K). Dans le cas 1-D et régime stationnaire, l'équation (1) prend l'expression suivante:

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT(x)}{dx} \right) + S = 0 \quad (94)$$

I.2. Expression du terme source

Dans cette étude, deux types de sources on été pris en considération. Le premier type est causé par la surtension ohmique dans les trois composants de la pile SOFC, Cathode, Anode et Electrolyte (CEA). Le deuxième type est dû à la polarisation d'activation celle ci est générée par la réaction chimique. Comme on s'intéresse à la configuration géométrique à électrode supportée, anode ou cathode supportée, on suppose que la réaction se passe dans l'électrolyte. La source de chaleur par effet Joule est donnée par:

$$S_{\text{Ohm},i} = \frac{j^2}{\sigma_i} \quad (95)$$

Où j est la densité de courant (A/m^2), σ est la conductivité ionique ou électronique (S/m), S_{Ohm} est la source due à l'effet Joule et l'indice ' i ' indique l'anode, la cathode ou l'électrolyte. Pour l'anode supportée (AS) ou la cathode supportée (CS), les valeurs des paramètres sont données dans les tableaux 1.3 (Chen, 2003; Bove *et al.*, 2005; Leah *et al.*, 2005; Sylvia *et al.*, 2004; <http://unit.aist.go.jp/energy/fuelcells/english/database/>).

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

$$S_{\text{ch}} = \frac{T\Delta S}{2F} \frac{j}{e}, \quad (96)$$

$$\text{or} \quad T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (97)$$

avec S_{ch} est le terme source due à la réaction chimique, ΔS est l'entropie [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$], F ; constante de Faraday (C/mol), e ; l'épaisseur (m), ΔG , l'énergie de Gibbs (J/mol) et ΔH est l'enthalpie (J/mol). Les valeurs des paramètres physiques sont données par les tableaux 4.1 au Tableau 4.4.

I.3. Modèle électrique

Dans le cas d'une seule cellule, la tension est donnée par:

$$U_{\text{Cell}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{conc}} \quad (98)$$

U_{cell} est la tension et η la surtension. La surtension Ohmique est donnée par la loi d'Ohm:

$$\eta_{\text{Ohm}} = R_{\text{Ohm}} \cdot j \quad (99)$$

$$R_{\text{Ohm}} = \frac{e_{\text{an}}}{\sigma_{\text{an}}} + \frac{e_{\text{ca}}}{\sigma_{\text{ca}}} + \frac{e_{\text{elec}}}{\sigma_{\text{elec}}}, \quad (100)$$

En négligeant les surtension de concentration et celle de d'activation, la densité de courant pour différentes tension de la pile est donnée par:

$$j = \frac{U_{\text{Cell}} - E_{\text{Nernst}}}{R_{\text{Ohm}}} \quad (101)$$

I.4. Résultats et discussion

Le modèle thermoélectrique montre la sensibilité de l'augmentation de la température au type de matériau et à la tension et température de fonctionnement et cela pour deux types de sources de chaleur (Figure 4.3). Les résultats sont analysés pour deux types de configurations géométriques AS et CS (Tableau 4.5 et Tableau 4.6), (Figure 4.5-4.6).

Effet de la configuration géométrique: Pour une température et tension imposées, les pertes de chaleur par effet Joule et par la réaction chimique sont plus élevées pour une configuration

géométrique à anode supportée. À la température de fonctionnement de 1073 K, le SOFC a configuration géométrique à AS a la plus grande augmentation de température (de l'ordre de 6.8 K) à la tension de fonctionnement de 0.5 V. à la température de 873 K, la plus faible est chez celle à CS à une tension de fonctionnement de 0.7V (Figure 4.4).

Tableau 4.1: Conductivité Electronique

Système	T (K)	σ (S/cm)		
		Cathode	Electrolyte	Anode
LSM/CGO/Ni- CGO	873	121.69	0.018	800
	1073	127.92	0.089	800
LSM/LSGM/Ni- YSZ	1073	127.92	0.140	303.15

Tableau 4.2: Conductivité thermique

System	k (W m ⁻¹ K ⁻¹)		
	Cathode	Electrolyte	Anode
LSM/CGO/Ni-CGO	2	1.75	2
LSM/LSGM/Ni-YSZ	2	2.08	2

Tableau 4.3 : Paramètres thermodynamique

T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	$T \Delta S$ (kJ/mol)	E_{Nernst} (V)
873	244.70	214.10	30.60	1.109
1073	246.40	203.60	42.80	1.055

Tableau 4.4: Epaisseurs des composants du SOFC (μm)

		Cathode	Electrolyte	Anode
LSM/LSGM/Ni-YSZ	CS	500	50	100
	AS	50	50	800
LSM/CGO/Ni-CGO	CS	300	15	20
	AS	50	15	200

Effet de la température de fonctionnement: A la même tension de fonctionnement et avec AS ou CS, l'augmentation de température est plus importante lorsque la température de fonctionnement passe de 873 K to 1073 K.

Effet de la tension de fonctionnement: Aux faibles tension de fonctionnement, les pertes de chaleur décroissent. La même quantité de chaleur est dissipée par une cellule à CS fonctionnant à 0.5 V qu'une cellule à AS fonctionnant à 0.7 V.

Effet du type de matériau

La source de chaleur causée par la réaction chimique a moins d'effet que la source de chaleur par effet Joule pour toutes les configurations géométriques et pour les deux types de système; S1 et S2 (S1: LSM/LSGM/ Ni-YSZ, S2; LSM/CGO/ Ni-CGO). Pour une configuration

géométrique à AS, le système S2 de SOFC a les plus grandes élévation de température que le système S1. Par contre pour la configuration géométrique CS, le système S1 a les plus grandes élévations que le système S2 et cela pour les deux types de source de chaleur et pour les deux types de tension de fonctionnement de la pile.

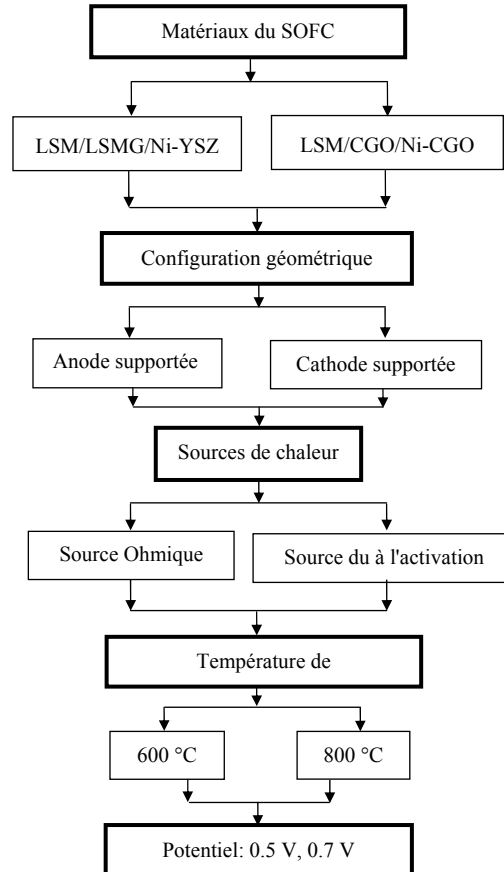


Figure 4.3 Paramètres étudiés

Tableau 4.5: Augmentation de température S1

T (K)	U_{cell} (V)	Effet Joule		Energie d'activation	
		CS	AS	CS	AS
873	0.5	0.60	1.40	0.16	0.35
	0.7	0.27	0.60	0.10	0.23
1073	0.5	3.00	6.80	1.07	2.50
	0.7	1.30	3.00	0.71	1.70

Tableau 4.6: Augmentation de température dans S1 et S2

Système	U_{cell} (V)	Effet Joule		Energie d'activation	
		CS	AS	CS	AS
S1: LSM/LSGM/ Ni-YSZ	0.5	5.40	3.70	2.00	1.50
	0.7	2.50	1.75	1.50	1.00
S2: LSM/CGO/ Ni-CGO	0.5	3.00	6.80	1.07	2.50
	0.7	1.30	3.00	0.71	1.70

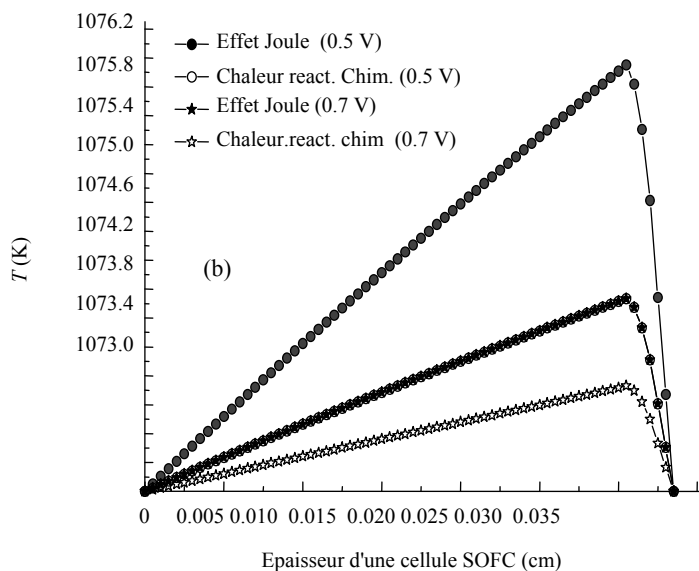
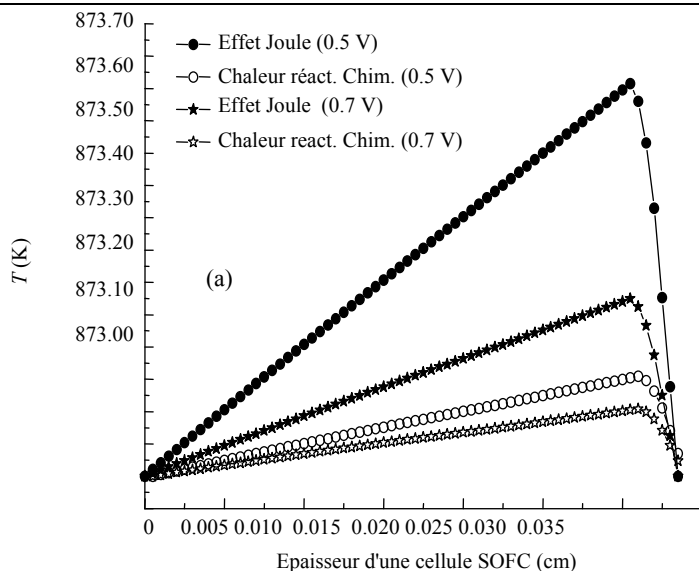


Figure 4.4: Distribution de température dans LSM/CGO/Ni-CGO Cathode supportée. (a) $T=873$ K; (b) $T=1073$ K

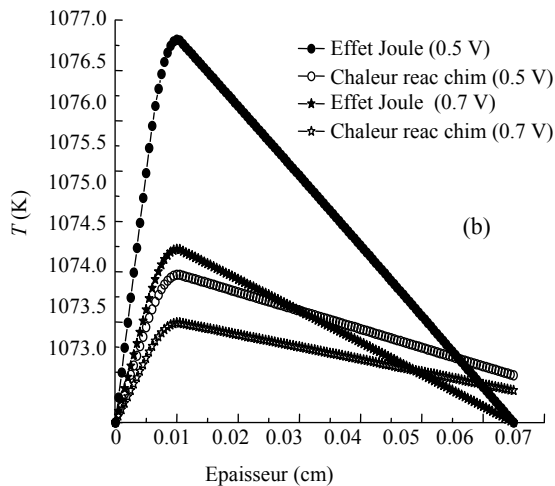
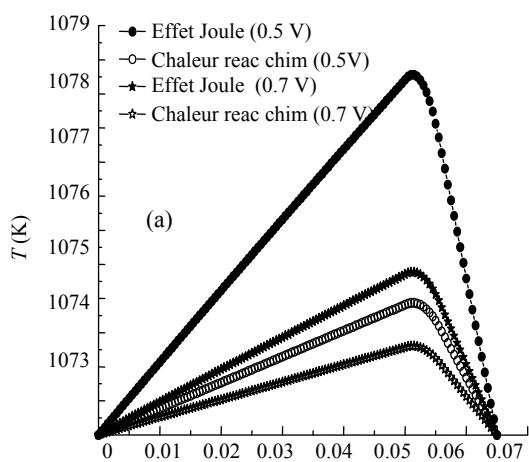


Figure 4.5 Augmentation de température dans LSM/LSGM/Ni/YSZ. (a) AS (b) CS

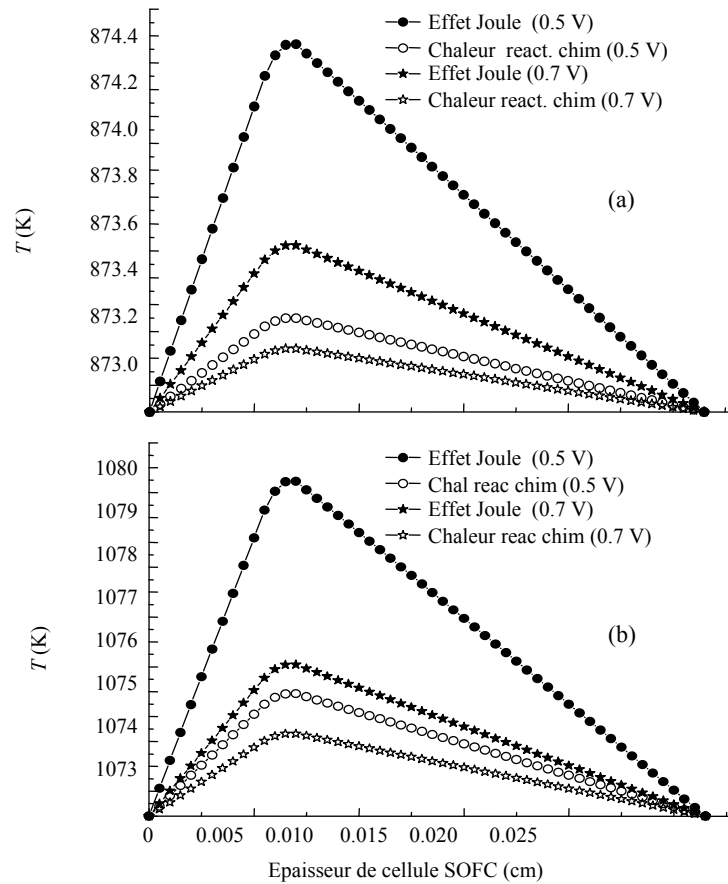


Figure.4.6: Temperature distribution in LSM/CGO/Ni-CGO: Anode supportée. (a) $T=873$ K; (b) $T=1073$ K

Conclusion

Le but de ce travail est de voir la sensibilité de l'augmentation de la température aux types de matériaux, à la configuration géométrique de la pile et à la température et à la tension de fonctionnement de la pile. Les résultats ont été discuté pour deux types de sources de chaleur ; effet Joule et énergie dégagée par la réaction chimique.

La température, la tension et la configuration géométrique (AS et CS) limitent les pertes de chaleur par effet Joule et celle dégagée par la réaction chimique. La source de chaleur due à l'effet Joule est contrôlée par la température et la tension de fonctionnement. La chaleur dégagée par réaction chimique a moins d'effet sur l'augmentation de température. Sous l'effet des même conditions de fonctionnement, plus d'effet sur l'augmentation de la température chez le système LSM/CGO/Ni-CGO à AS et pour le système LSM/LSGM/Ni-YSZ à CS.

Références

- [1] Baron, S., Brandon, N., Atkinson, A., Steele, B., Rudkin, R., 2004. The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 126:58-66
- [2] Bove, R., Lunghi, P., Nigel, M., 2005. Mathematic model for systems simulation. Part one: from a detailed to macro-black-box model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:181-187
- [3] Briois, P., Synthèse par Pulvérisation Cathodique et Caractérisation D'électrolyte Solides en Couche Minces Pour Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC) Fonctionnant à Température Intermédiaire. Ph.D Thesis, 2005. Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, France
- [4] Chen, C., 2003. Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Membrane Fabrication. Master Thesis, University of Virginia
- [5] Compari, S., Lara, P., 2004. Definition and sensitivity analyzer of a finite volume SOFC model for a tubular all geometry. *Journal of Power Source*, 130:113-126
- [6] Huang, J., Chen, C.K., Ai, D.Y., 2005. Computational analyze of species transport and electrochemical characteristics of a SOFC. *J. of Power Source*, 140:235-242
- [7] Khartona, V.V., Marquesa, F.M.B., Atkinson, A., 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics*, 174:135-149
- [8] Keegan, C., Wincewicz, J., Cooper, S., 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J.of Power Source*, 140:280-296
- [9] Leah, R.T., Brandon, N.P., Aguiar, P., 2005. Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500~600 °C. *J. of Power Sources*, 145:336-352
- [10] LeMasters, J., 2004. Master of Science in Mechanical Engineering. Thermal Stress Analyses of LCA-based Solid Oxide Fuel Cells. Georgia Institute of Technology
- [11] Yakabe, H., Hishinuma, M., Uratani, M., Matsuzaki, Y., Yasuda, I., 2000. Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell. *J. of Power Sources*, 86:423-431
- [12] Zhao, F., Virkar, A.V., 2005. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *J. of Power Source*, 141:79-95



Studying on the increasing temperature in IT-SOFC: Effect of heat sources

ZITOUNI Bariza¹, BEN MOUSSA Hocine^{††1}, OULMI Kafia²

⁽¹⁾Laboratoire d'Étude des Systèmes Énergétiques Industriels (LESEI), Faculty of Engineering, University of Batna, Batna, Algeria)

⁽²⁾Laboratoire de Chimie et de Chimie de L'environnement, Faculty of Science, University of Batna, Batna, Algeria)

[†]E-mail: H2SOFC@gmail.com

Received Apr. 30, 2007; revision accepted July 26, 2007

Abstract: The dimensions and the materials type limit the performance of fuel cell. The increase of the temperature in electrodes and electrolyte of the cell, is due to the over potential of activation (transfer of load), the over potential Ohmic (resistance of polarization), the over potential of reaction (heat released by the chemical reaction) and the over potential of diffusion. In this paper, we studied the thermo-electrical performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) with electrode supported. The aim of this work is to study this increasing temperature of a single cell of an IT-SOFC under the influence of the following parameters: heat sources, functioning temperature and voltages of the cell, geometric configuration and materials type. The equation of energy in one dimension is numerically resolved by using the method of finite volumes. A computing program (FORTRAN) is developed locally for this purpose in order to obtain fields of temperature in every element of the cell.

Key words: IT-SOFC, Thermo-electrical, Joule effect, Activation energy, Temperature, Voltage, Geometric configuration

doi:10.1631/jzus.2007.A1500

Document code: A

CLC number: TM911

INTRODUCTION

Fuel cell converts directly the chemical energy in the fuel to electrical energy without the intermediate steps of heat and mechanical energy conversion as is the case in conventional methods based on combustion. Solid oxide fuel cell (SOFC) operates at elevated temperature producing heat which can be used for heating purposes or for feeding gas turbines to produce more power. Fuel cells have been attracting more attention in the search for new efficient and eco-friendly energy sources for future.

Numerical modelling plays a dominating role in the fuel cell research. It can be used to predict the performance of a particular design of fuel cell under various operating conditions and to understand the processes that occur inside the fuel cells and to identify the critical ones which limit the others. Also, the effects of various parameters on different

processes inside the fuel cell can be studied and understood by experimental studies (Briois, 2005) or by fuel cell modelling (Bove *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2005).

In SOFC, the heat is generated by Ohmic polarization, activation polarization and chemical reaction polarization. In this work we studied the Joule effect and chemical reaction heat losses, across a single cell of an intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC).

On the other hand, the SOFCs present several geometrical configurations such as electrolyte supported, cathode supported (CS) or anode supported (AS). The last one presents a better performance (Leah *et al.*, 2005; Verbraeken, 2005; Yakabe *et al.*, 2000; Baron *et al.*, 2004; Zhao and Virkar, 2005; Winczewicz and Cooper, 2005; Chen, 2003).

Through this study, a thermo-electrical model shows the relationship between heat losses and temperature distribution at several cell voltages and the effects of heat losses on the temperature distribution in

[‡] Corresponding author

SOFC with anode or cathode supported and at several material types and operating temperatures (Fig.1).

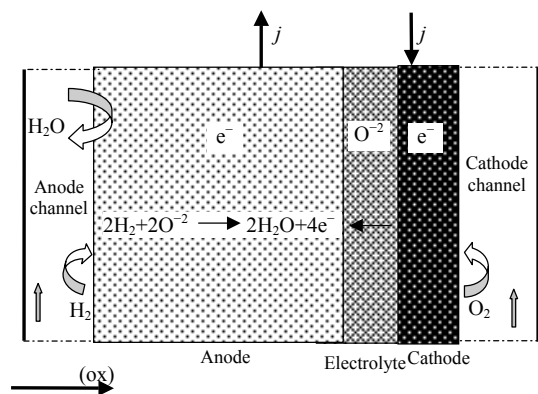


Fig.1 SOFC components

MATHEMATICAL MODEL

The values of the ionic or electronic conductivity of the SOFC components depend on the material and the operating temperature. This electrical property affects the SOFC performance in the term “polarization” and the thermal performance in the term “heat source”. In this work, the SOFC is studied according to a thermo-electrical model (Fig.2).

Thermal model

This numerical study is conducted in the aim to quantify these values of heat losses in various types of SOFCs. These heat losses are appreciated with the term source of the conservation equation of energy.

$$\rho C_p \frac{dT(x)}{dt} + \nabla(k\nabla T) + S = 0, \quad (1)$$

where S is the heat source, ρ is gas density (kg/m³), C_p is heat capacities [J/(mol·K)], k is the thermal conductivity [W/(m·K)], T is temperature (K).

In the one-dimensional and stationary case, Eq.(1) takes the following expression:

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT(x)}{dx} \right) + S = 0. \quad (2)$$

Source term expression

In this study, we considered two types of heat sources. The first one is caused by the polarization

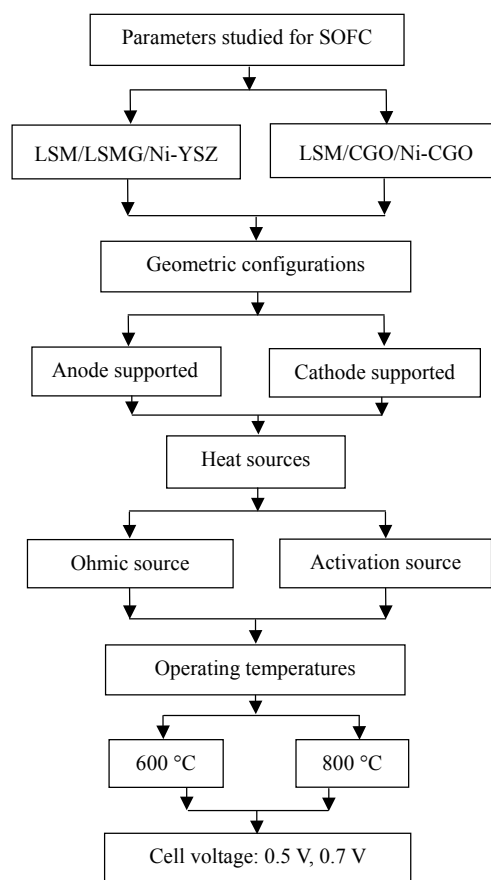


Fig.2 Parameters studied

Ohmic in the three components of SOFC: Cathode, Electrolyte and Anode (CEA). The second kind of source is the polarisation activation energy, which is generated by the chemical reaction. As we are interested in the geometrical configurations, supported anode and supported cathode, we suppose that the chemical reaction occurs in the electrolyte.

The heat source by Joule effect is given by the following expression:

$$S_{Ohm,i} = j^2 / \sigma_i, \quad (3)$$

where j is current density (A/m²), σ is ionic/electronic conductivity (S/m), S_{Ohm} is Joule effect, i =anode, cathode, electrolyte.

For AS and CS, the parameters values: electrical/ionic conductivity, thermal conductivity and the electrode and electrolyte thickness are respectively given in Tables 1~3 (Chen, 2003; Bove et al., 2005; Leah et al., 2005; Sylvia et al., 2004; <http://unit.aist.go.jp/energy/fuelcells/english/database/>).

Table 1 Electronic conductivity

System	T (K)	σ (S/cm)		
		Cathode	Electrolyte	Anode
LSM/CGO/Ni-CGO (LeMasters, 2004)	873	121.69	0.018	800
	1073	127.92	0.089	800
LSM/LSGM/Ni-YSZ (LeMasters, 2004)	1073	127.92	0.140	303.15

Table 2 Heat conduction of the material

System	k [W/(m·K)]		
	Cathode*	Electrolyte**	Anode*
LSM/CGO/Ni-CGO	2	1.75	2
LSM/LSGM/Ni-YSZ	2	2.08	2

*from (Campanari and Lora, 2004); **from <http://unit.aist.go.jp/energy/fuelcells/english/database/>

Table 3 Components thickness of SOFC (μm)*

System	Cathode	Electrolyte	Anode
LSM/LSGM/Ni-YSZ	AS	50	800
	CS	300	15
LSM/CGO/Ni-CGO	AS	50	200

* from (Zhao and Virkar, 2005; Campanari and Lora, 2004; Kharton et al., 2004; <http://unit.aist.go.jp/energy/fuelcells/english/database/>)

The heat of chemical reaction loss in the SOFC is given by the expression:

$$S_{\text{ch}} = \frac{T\Delta S}{2F} \frac{j}{e}, \quad (4)$$

or $T\Delta S = \Delta H - \Delta G, \quad (5)$

where S_{ch} is the heat of chemical reaction, ΔS is entropy standard [J/(mol·K)], F is Faraday constant (C/mol), e is thickness (m), ΔG is Gibbs free energy (J/mol), ΔH is enthalpy (J/mol).

The thermodynamics values are given by Table 4.

Table 4 Thermodynamics values

T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	$T\Delta S$ (kJ/mol)	E_{Nernst} (V)
873	244.70	214.10	30.60	1.109
1073	246.40	203.60	42.80	1.055

Electrical model

In the case of a single cell, the tension is given by:

$$U_{\text{Cell}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{conc}}, \quad (6)$$

where U_{cell} is cell voltage (V), E_{Nernst} is Nernst potential, η is polarization (V).

The Ohmic over potential is given by Ohm Low:

$$\eta_{\text{Ohm}} = R_{\text{Ohm}} j, \quad (7)$$

$$R_{\text{Ohm}} = \frac{e_{\text{an}}}{\sigma_{\text{an}}} + \frac{e_{\text{ca}}}{\sigma_{\text{ca}}} + \frac{e_{\text{elec}}}{\sigma_{\text{elec}}}, \quad (8)$$

where R_{Ohm} is Ohmic resistance (Ω).

Under the effect of Ohmic polarization, the current density for several cell voltages imposed, is given by:

$$j = \frac{U_{\text{Cell}} - E_{\text{Nernst}}}{R_{\text{Ohm}}}. \quad (9)$$

The activation and concentration polarizations are neglected.

RESULTS AND DISCUSSION

The thermo-electrical model shows the sensibility of the increase of temperature for operating voltages and temperatures of a single cell IT-SOFC and for two types of sources heat. These results are analyzed for two geometrical configurations (AS or CS) and shown in Tables 5 and 6.

Table 5 Value of increasing temperature [ΔT (K)] in S1 CEA SOFC

T (K)	U_{cell} (V)	Joule effect		Activation energy	
		CS	AS	CS	AS
873	0.5	0.60	1.40	0.16	0.35
	0.7	0.27	0.60	0.10	0.23
1073	0.5	3.00	6.80	1.07	2.50
	0.7	1.30	3.00	0.71	1.70

Table 6 Increasing temperature [ΔT (K)] in S1 and S2 CEA SOFC

System	U_{cell} (V)	Joule effect		Activation energy	
		CS	AS	CS	AS
S1: LSM/LSGM/Ni-YSZ	0.5	5.40	3.70	2.00	1.50
	0.7	2.50	1.75	1.50	1.00
S2: LSM/CGO/Ni-CGO	0.5	3.00	6.80	1.07	2.50
	0.7	1.30	3.00	0.71	1.70

EFFECTS OF OPERATING CONDITIONS AND GEOMETRIC CONFIGURATION

Geometric configuration effects

For a temperature and tension imposed, the losses by Joule effect and activation energy are the highest for the supported anode configuration. At the operating temperature of 1073 K, the anode supported (AS) has the greatest temperature increasing (about 6.8 K) for the voltage operating 0.5 V. At the operating temperature of 873 K, the lowest one is with cathode supported (CS) for the voltage operating 0.7 V (Figs.3 and 4).

Operating temperature effects

At the same operating voltage with anode or cathode supported, the increasing temperature is more important when the temperature operating passed from 873 K to 1073 K.

Operating voltage effects

As operating voltages raise, the heat losses decrease. The same quantity of heat is dissipated by a cell with cathode supported working in 0.5 V as that a cell with anode supported working in 0.7 V (Table 5).

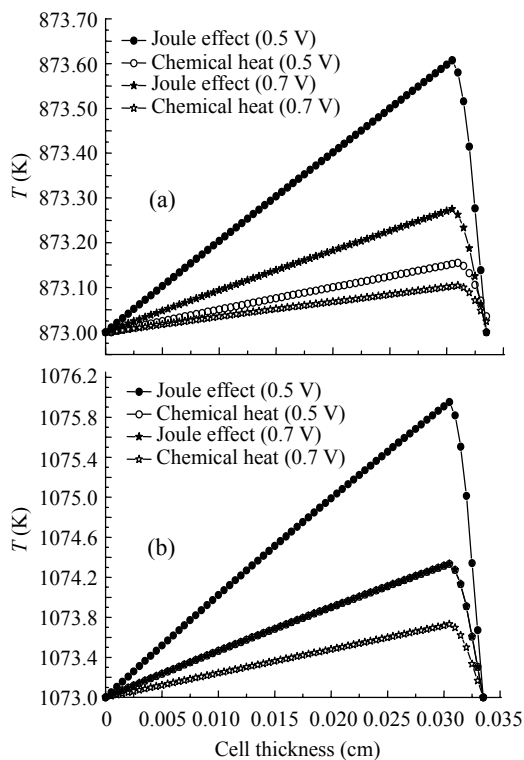


Fig.3 Temperature distribution in LSM/CGO/Ni-CGO with cathode supported. (a) $T=873$ K; (b) $T=1073$ K

Effects of materials system

The heat source caused by activation energy has a less effect than that caused by Joule effects for all the geometric configurations and for the two systems S1, S2 (Table 6). For anode supported, the system S2 has higher temperature elevation than the system S1. But for the cathode supported, the system S1 has the greatest increasing temperature than system S2, for the two types of heat source and for all cell voltages (Fig.5).

CONCLUSION

The aim of this study is to investigate the sensibility of the increasing temperature to the components materials, geometric configuration anode supported or cathode supported and to the operating voltage and temperatures. The results are discussed under the effects of two types of energy source: Joule effect and activation energy.

The operating temperature, voltage and the geometric configuration (AS and CS) limit the Ohmic losses and the polarization activation.

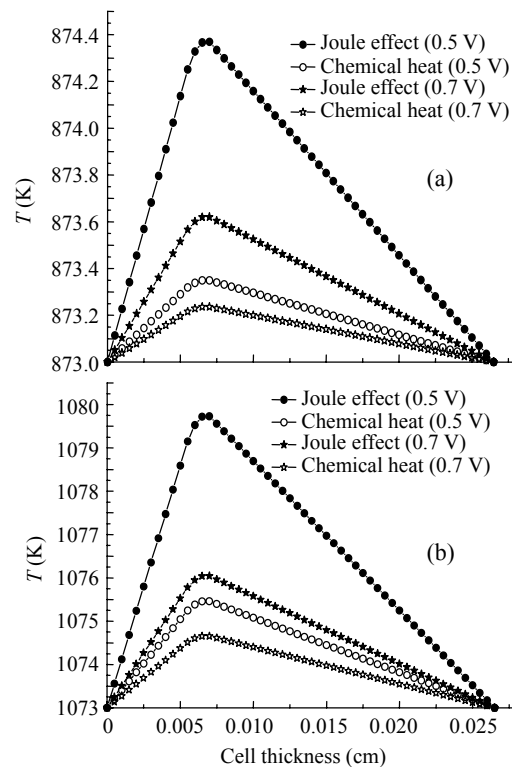


Fig.4 Temperature distribution in LSM/CGO/Ni-CGO with anode supported. (a) $T=873$ K; (b) $T=1073$ K

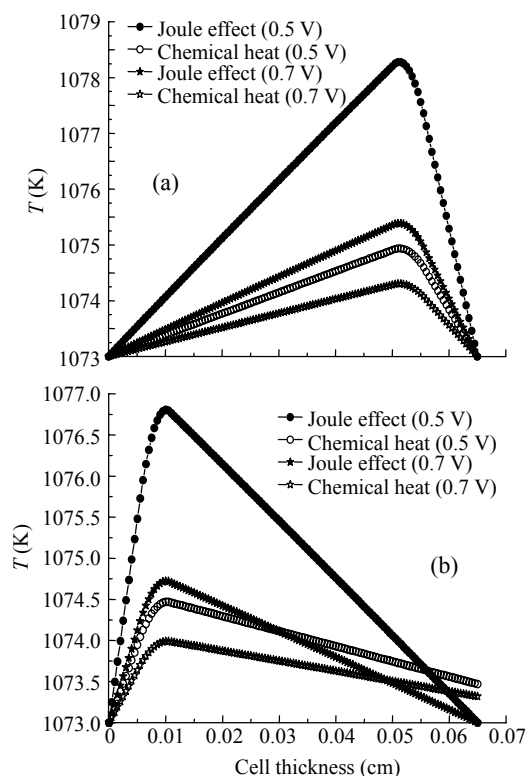


Fig.5 Increasing temperature in LSM/LSGM/Ni/YSZ SOFC. (a) Anode supported; (b) Cathode supported

The heat produced by Joule effect is controlled by the temperature and cell voltage. Polarization activation has less effect in the increasing temperature than the Ohmic polarization. Under the same operating conditions, more effect on increasing temperature is caused by LSM/CGO/Ni-CGO with anode supported and by LSM/LSGM/Ni-YSZ with cathode supported.

References

- Baron, S., Brandon, N., Atkinson, A., Steele, B., Rudkin, R., 2004. The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, **126**(1-2):58-66. [doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.042]
- Bove, R., Lunghi, P., Nigeli, M., 2005. Mathematic model for systems simulation. Part one: from a detailed to macro-black-box model. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**(2):181-187. [doi:10.1016/j.ijhydene.2004.04.008]
- Briois, P., 2005. Synthèse par Pulvérisation Cathodique et Caractérisation D'électrolyte Solides en Couche Minces Pour Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC) Fonctionnant à Température Intermédiaire. Ph.D Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, France.
- Campanari, S., Lora, P., 2004. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. *Journal of Power Sources*, **132**(1-2):113-126. [doi:10.1016/j.jpowsour.2004.01.043]
- Chen, C., 2003. Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Membrane Fabrication. Master Thesis, University of Virginia.
- Huang, J., Chen, C.K., Ai, D.Y., 2005. Computational analyze of species transport and electrochemical characteristics of a SOFC. *Journal of Power Sources*, **140**(2):235-242. [doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.028]
- Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Atkinson, A., 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics*, **174**(1-4):135-149. [doi:10.1016/j.ssi.2004.06.015]
- Leah, R.T., Brandon, N.P., Aguiar, P., 2005. Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600 °C. *Journal of Power Sources*, **145**(2):336-352. [doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.067]
- LeMasters, J., 2004. Master of Science in Mechanical Engineering. Thermal Stress Analyses of LCA-based Solid Oxide Fuel Cells. Georgia Institute of Technology.
- Verbraeken, M., 2005. Advanced Supporting Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. Master Thesis, Faculty of Science and Technology, University of Twente.
- Wincewicz, K.C., Cooper, J.S., 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, **140**(2):280-296. [doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.032]
- Yakabe, H., Hishinuma, M., Uratani, M., Matsuzaki, Y., Yasuda, I., 2000. Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, **86**(1-2):423-431. [doi:10.1016/S0378-7753(99)00444-9]
- Zhao, F., Virkar, A.V., 2005. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of Power Sources*, **141**(1):79-95. [doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.057]

II. Modèle physique et mathématique pour le transfert de masse

Dans ce présent travail, la consommation d' H_2 dans une pile SOFC est étudiée suivant les paramètres de fonctionnement comme la température, la pression, le débit, la fraction massique des espèces ainsi que les dimensions d'une cellule SOFC. Les résultats d'une étude numérique à zéro et une dimension (0-D et 1-D) d'un modèle de calcul montre la quantité d' H_2 restante à la sortie du canal anodique et la valeur de la densité de puissance en fonction des paramètres d'entrée, de la configuration géométrique de la cellule et cela aux différentes tensions de fonctionnement de la pile.

II.1. Modèle physique

L'électricité, la chaleur et la vapeur d'eau sont les résultants de la combustion de l'hydrogène. Dans la pile SOFC. L'hydrogène et l'air ou l'oxygène à l'anode et à la cathode respectivement diffusent à travers les deux électrodes vers les l'interfaces électrolyte/anode où la vapeur d'eau se forme (Figure 4.7).

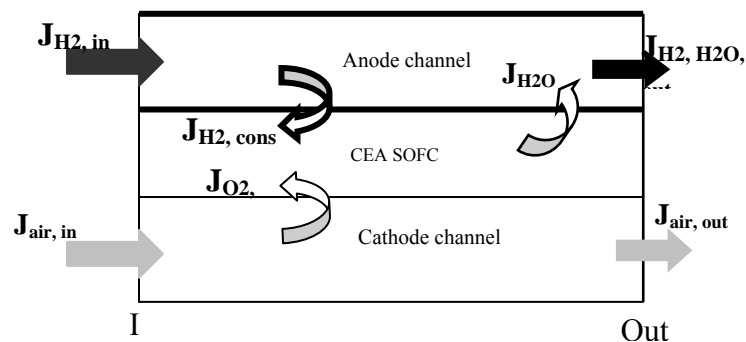


Figure 4.7: Transfert de masse dans SOFC

Plusieurs travaux ont été développés pour la pile SOFC planaire pour résoudre les équations de transport (masse et chaleur) couplés avec des phénomènes électrochimiques afin de décrire la cinétique de la réaction chimique dans le SOFC.

Dans la présente étude, la consommation d' H_2 dans une pile SOFC à co-courant est étudiée sous l'effet des paramètres de fonctionnement; comme la température, la pression, le débit, les fractions massiques des gaz entrant, de l'épaisseur des électrodes et électrolyte et de la longueur de la cellule (figure 4.8).

II.2. Modélisation mathématique

Aux tensions de fonctionnement imposées, la quantité d' H_2 et la densité de puissance électrique sont calculées par des modèles de calcul combinés; électrique et dynamique. La

courbe caractéristique courant/tension est donnée par un modèle zéro dimension. A travers l'écoulement de l' H_2 dans le canal anodique, sa quantité diminue à cause de sa diffusion dans l'anode. A la sortie du canal anodique, une quantité d' H_2 restante sera évacuée. Contrairement à l' H_2 , la quantité d'eau croît continuellement de l'entrée jusqu'à la sortie du canal anodique (Figure 3.8).

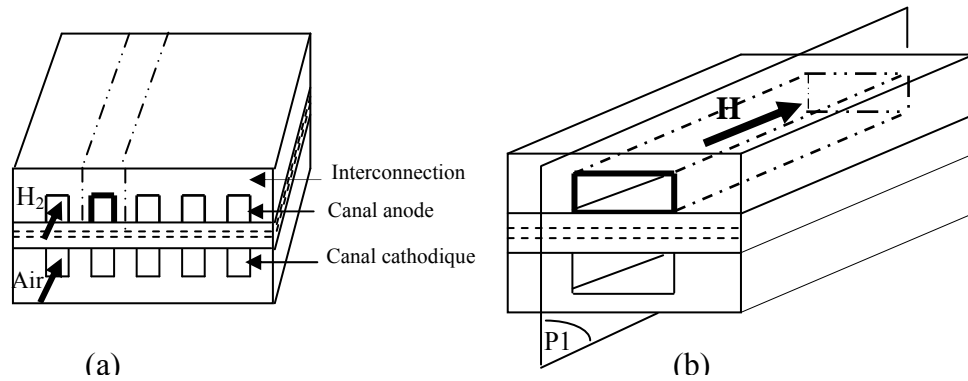


Figure 4.8: Composant de SOFC à co-courant
(a): Canal anodique (b): Canal cathodique

Fraction d' H_2 a travers le canal anodique

Dans le but de quantifier la quantité d'hydrogène dans le canal anodique, un bilan de masse est effectué dans chaque canal anodique et cathodique et cela pour chaque type d'espèce.. la fraction massique de chaque espèce (hydrogène, oxygène ou eau) d'un élément du canal est calculée comme suit (Figure 4.9).

$$J_{H_2, out} = J_{H_2, in} - J_{H_2, cons} \tag{102}$$

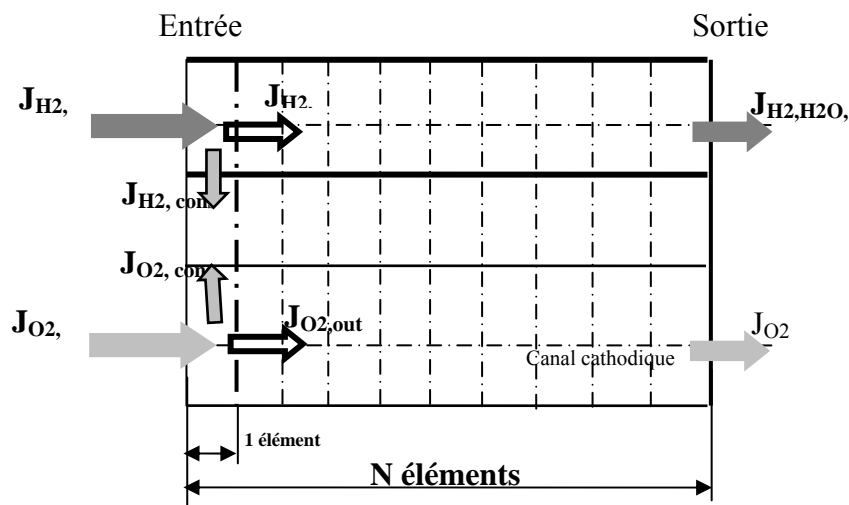


Figure 4.9: Bilan massique à travers une cellule de SOFC

L'équation de continuité et celle de conservation de masse dans leur forme différentielle sont comme suit:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho_t \cdot U)}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial(\rho_t \cdot U \cdot X_k(x))}{\partial x} + \phi_k = 0 \end{cases} \quad (103)$$

Où l'indice 'k' indique les espèces H₂, O₂, ou H₂O, U, la vitesse, ρ_t la masse volumique totale dans le canal, X(x) est la fraction massique de chaque espèce et φ indique le terme source, dans ce présent travail, il caractérise la consommation d'H₂ à l'anode. Son expression est donnée par:

$$\phi_k = -\frac{j \cdot M_k}{n \cdot F} \quad (104)$$

'j' est la densité de courant et M la masse molaire.

Un bilan de masse appliqué à un élément à l'entrée et à la sortie est indiqué respectivement par (i) et (i+1), donne l'expression suivante:

$$X_k(i+1) = X_k(i) - \left(\frac{j \cdot M_k}{n \cdot F} \right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_t} \cdot \frac{S}{Q_t} \right) \cdot \Delta x \quad (105)$$

La masse volumique et la masse molaire sont données respectivement par:

$$\rho_t = \frac{p \cdot M_t}{T \cdot R} \quad (105)$$

$$M_{t,an} = (X_{H_2} \cdot M_{H_2}) + (X_{H_2O} \cdot M_{H_2O}) \quad (106)$$

$$M_{t,ca} = (X_{O_2} \cdot M_{O_2}) + (X_{N_2} \cdot M_{N_2}) \quad (107)$$

Densité de courant

Pour le calcul de la densité de courant, les expressions (56) à (68) du « chapitre 3 » sont utilisées. La surtension d'activation; représente la surtension créée due à l'activation nécessaire aux transfert de charge. La relation densité de courant-surtension d'activation est exprimée par l'approche de Butler-Volmer:

$$\eta_{act, an}(j) = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_{an} \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2 \cdot j_{0,an}} \right) \quad (108)$$

$$\eta_{act, ca}(j) = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_{ca} \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2 \cdot j_{0,ca}} \right) \quad (109)$$

où j_{0,i} est la densité de courant d'échange, les subscriptes 'an' et 'ca' représente l'anode et la cathode respectivement. On note que la surtension d'activation est très sensible à la valeur de la densité de courant d'échange 'j₀'. Ce dernier dépend des conditions de fonctionnement et de

l'énergie d'activation respectivement à chaque électrode; $E_{act,an}$ and $E_{act,ca}$ leurs valeur sont 140 KJ mol⁻¹ et 137 KJ mol⁻¹ d'après la référence [26].

$$j_{0,an} = \frac{RT}{n_{an} \cdot F} \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{R \cdot T}\right) \quad (110)$$

$$j_{0,ca} = \frac{RT}{n_{ca} \cdot F} \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-E_{ca}}{R \cdot T}\right) \quad (111)$$

Suivant la loi d'Ohm, la surtension Ohmique d'une cellule est calculée où les résistances aux conductivités électrique ou ionique respectivement aux électrodes ou à l'électrolyte sont considérées en série. Les formules utilisées sont (67) et (68) du « chapitre 3 ». Les expressions des conductivités électriques aux électrodes sont données suivant la référence [27]:

$$\sigma_{an} = \left(\frac{95 \cdot 10^6}{T}\right) \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad (112)$$

$$\sigma_{ca} = \left(\frac{42 \cdot 10^6}{T}\right) \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \quad (113)$$

La densité de puissance est calculée en chaque position le long de la pile. La densité de courant est calculée pour chaque tension de fonctionnement. Son expression est donnée par:

$$P(j) = U_{cell} \cdot j \quad (114)$$

II.3. Résultats et discussion

Dans cette partie, un modèle est développé dans le but d'étudier la consommation d'H₂ dans une pile type SOFC à co-courant du type planaire. Suivant un modèle électrochimique 0-D, les densités de courant sont calculées pour différentes tensions de fonctionnement imposées. Suivant un modèle 1-D, les fractions massiques de l'hydrogène sont évaluées pour différentes tensions de fonctionnement de la pile. Les résultants de ce modèle analysent l'effet des paramètres de fonctionnement (température, pression, composition de gaz et leurs débits) et ainsi que les dimensions de la pile (longueur et épaisseur) sur la quantité d'H₂ restante à la sortie du canal anodique et la valeur de la densité de puissance. Les deux dépendent des paramètres étudiés (Tableau 4.7 et Tableau 4.8).

Tableau 4.7: Valeurs des paramètres [12] - [15]

Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
S_{ca} (largeur/hauteur)	2/3 (mm ²)	X_{O_2}	0.21
S_{an} (largeur/hauteur)	(2/2.5) (mm ²)	X_{H_2}	0.97
Q_a	$7.9 \cdot 10^{-8}$ (m ³ s ⁻¹)	X_{H_2O}	0.03
Q_c	$4.4 \cdot 10^{-7}$ (m ³ s ⁻¹)	p	$1.013 \cdot 10^5$ (N.m ⁻²)
ΔH_r^0 (H ₂ O)	$-242 \cdot 10^3$ (J mol ⁻¹)	T	1023 K
ΔS_r^0 (H ₂ O)	-44.4 J (mol ⁻¹ K ⁻¹)	F	96320 (C.mol ⁻¹)
K_{ca}	$2.35 \cdot 10^{11}$ (Ω ⁻¹ m ⁻²)	α	0.5
K_{an}	$6.54 \cdot 10^{11}$ (Ω ⁻¹ m ⁻²)	$L_{channel}$	0.1 (m)
E_{ca}	137000 (J mol ⁻¹)		
E_{an}	140000 (J mol ⁻¹)		
σ_{el}	$1.04 \cdot 10^{-2}$ (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)		

Tableau 4.8: Epaisseurs des électrodes et électrolyte

Epaisseurs (μm)	e_{an}	e_{ele}	e_{ca}
Anode supportée	500	10	50
Cathode supportée	50	20	300
Electrolyte supporté	50	150	50

Consommation d'H₂

Fraction massique de l'H₂ le long du canal anodique ($U_{cell} = 0.5$ V)

L'effet des paramètres de fonctionnement et de la configuration géométrique de SOFC sur la consommation d'H₂ dans le canal anodique est présenté dans Figure 4. A la tension de fonctionnement optimale 0.5 V, on remarque l'effet de la température de fonctionnement, de la pression, du débit, des fractions massiques d'entrée et ainsi que l'effet des dimensions de la cellule sur les valeurs des fractions massiques de l'H₂ le long de la cellule de longueur 0.1 m (Tableau 4.9). La plus faible consommation d'H₂ dans le cas d'une configuration géométrique à électrolyte supportée alimentée par de l'H₂ humidifié (3%). La plus grande quantité d'H₂ est observée pour les plus hautes températures (T=1123K). Cela est dû à l'augmentation du coefficient de diffusion. Se référant aux courbes, si l'O₂ est utilisé comme oxydant, la quantité du combustible à la sortie de la pile diminue. Contrairement, un changement dans les épaisseurs des électrodes ou électrolyte; cathode supportée ou électrolyte supporté, une augmentation dans la pression, ou dans le débit anodique, la consommation d'H₂ décroît. Une augmentation dans la valeur du débit cathodique n'a aucune influence sur la valeur de fraction massique d'H₂ contrairement au débit anodique qui a une influence (figure 4.9).

Tableau 4.9: X_{H_2} et la densité de puissance à la sortie du canal anodique pour U_{cell} maximale

Paramètres physiques	U_{cell} (Volt)	H_2 À la sortie (%)		P_{max} (Wcm^{-2})	
		0,932	Standard*		
Oxidant: Air / O_2 pure	0,50	0,931	1,68		1,80
Pression: ($p=2p$)	0,50	0,945			1,80
Température ($T=1023-1123$ K)	0,56	0,923			2,31
Anode supportée (AS)	0,50	0,932			1,68
Cathode supportée (CS)	0,56	0,945			1,04
Electrolyte supportée (ES)	0,68	0,963			0,23
Débit (Q_{an})	0,50	0,946			1,74
Longueur (L)	0,50	0,912		1,60	

*: cas standard est caractérisé par l'air comme oxydant et la configuration géométrique AS

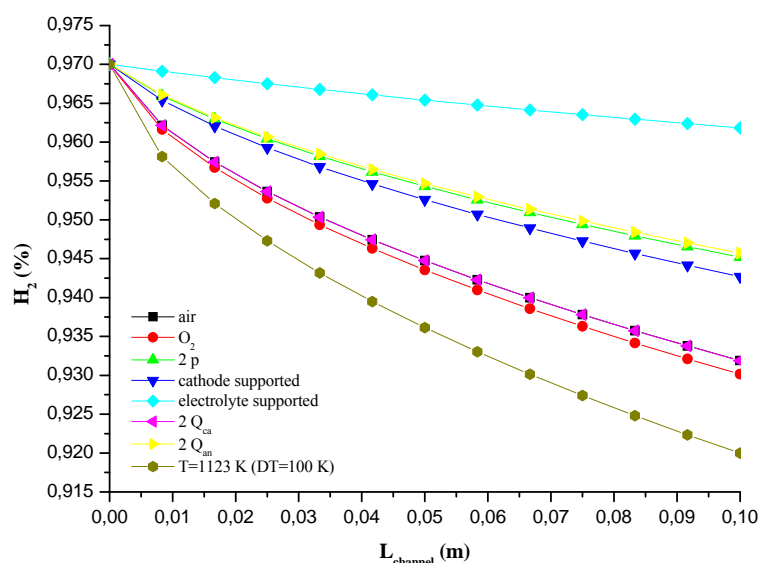


Figure 4.9: X_{H_2} à travers le canal anodique ($U_{cell}=0.5$ V).
Effet des paramètres de fonctionnement et de la configuration géométrique

Consommation d' H_2 en fonction de la tension de fonctionnement

Les valeurs d' X_{H_2} à la sortie de la pile sont proportionnelles aux tensions de fonctionnement (Figure 4.10). Comme c'est indiqué dans la figure précédente, les paramètres agissent dans le même sens. En ce qui concerne l'effet de la température et du type d'oxydant, les valeurs d' H_2 restant sont proportionnelles à leurs valeurs initiales (Figure 5, a,c). D'un autre côté, la pression, le débit, la configuration géométrique; cathode ou électrolyte supportée et la longueur, la fraction massique d' H_2 est plus importante quand la pile fonctionne aux faibles tensions. Aux fortes tensions de fonctionnement, la différence entre ces quantités avant et après le changement de paramètre devient plus faible (Figure 4.10 b, d, e et f). On parle de l'augmentation de la consommation de l' H_2 sous l'effet de l'augmentation du débit ou bien de la réduction de la section de canaux anodique ou cathodique. La pression et le débit anodique agissent de la même façon sur la performance dynamique ou électrique de la pile SOFC.

Cependant, la quantité d' H_2 consommée montre que ces paramètres physiques doivent être multipliés par le même coefficient (Figure 4.10 b et e). Aux hautes valeurs de tension, ces quantités restent faibles pour toutes les configurations géométriques. Aux valeurs moyennes de la tension, il est préféré d'utiliser SOFC à AS. Les valeurs élevées à la sortie des canaux anodiques sont obtenues pour la configuration géométrique ES (Figure 4.10 d). La quantité d' H_2 restantes devient plus faible si la longueur de la pile est plus grande (Figure 4.10 f).

Effet des paramètres de fonctionnement sur la densité de puissance de SOFC

La densité de puissance est un paramètre qui doit être examiné sévèrement dont le but de savoir les conditions optimales ou bien celles qui fait décroître sa valeur. Comme il peut être obtenue de la Figure 4.10 (a, b, d & e) en utilisant de l' O_2 au lieu de l'air, l'augmentation de la pression de fonctionnement, de la température, débit (diminution de la section de canaux) ou bien la configuration géométrique AS agissent positivement sur la valeur de la densité de puissance. Au contraire, comme il est clair dans la Figure 4.10 f, quand la longueur croit, la consommation de l' H_2 croit aussi. Cependant, la densité de puissance décroît avec l'augmentation de longueur de la pile. Sa valeur devient 1.6 Wcm^{-2} au lieu de 1.67 Wcm^{-2} par suite d'un doublement dans la valeur de la longueur. La densité de puissance des piles SOFC à CS (1.04 Wcm^{-2}) ou à AS (0.23 Wcm^{-2}) est aussi faible. Concernant l'augmentation de température, comme s'est mentionné auparavant, en consommant plus d' H_2 conduit à l'augmentation de la valeur de la densité de puissance. Dans le premier tableau (Tableau 3), on peut bien voir que la plus grande densité de puissance est obtenue dans la présente étude est dans le cas de SOFC fonctionnant à la plus haute température (2.31 Wcm^{-2}) (Tableau 4.10).

L'utilisation de l'oxygène pure ou bien l'augmentation de la pression de fonctionnement dans les canaux aussi a un effet important. Le débit anodique agit positivement sur la valeur de la densité de puissance. Donc, sous l'effet de la température, de la pression, du débit, de la longueur pour une pile SOFC et l'utilisation d' O_2 pur, la densité de puissance augmente. Ceci est dû aux phénomènes physiques qui se passent dans ce système électrochimique. Au contraire, la valeur de la densité de puissance n'est pas liée directement à la consommation d' H_2 . C'est à dire, la valeur de la densité de puissance augmente avec l'augmentation de la consommation d' H_2 (O_2 pure, température) (Figure 4.10, a, c & f) et même avec la diminution de la consommation de l' H_2 (pression, débit anodique/ longueur des canaux) (Figure 4.10, b, e).

Table 4.10: Effet de l'augmentation des paramètres

Paramètres	X _{O2}	T	L	p	Q	AS	CS	ES
X _{H2} (%) à la sortie	-	-	-	+	+		+	+
X _{H2} consommation (%)	+	+	+	-	-		-	-
P (W.cm ⁻²)	+	+	-	+	+	+	-	-

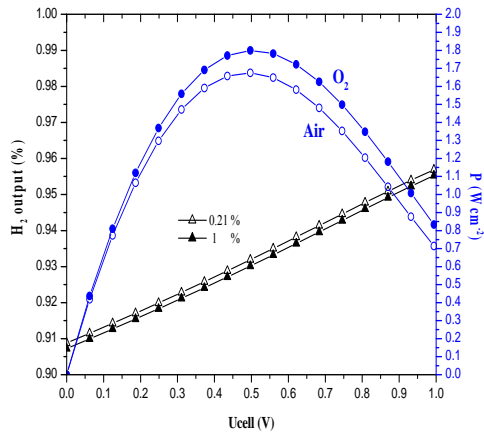
+: augmentation, -: diminution

Conclusion

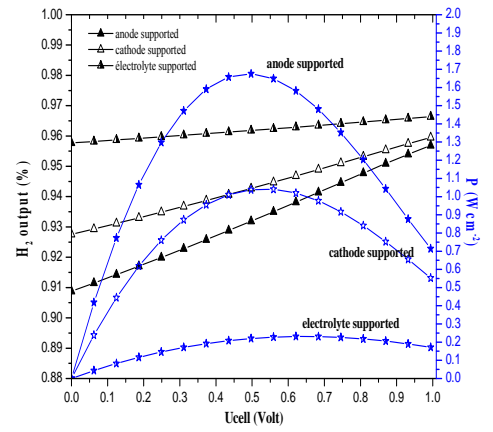
Dans cette étude, un modèle de calcul est développé dans le but d'étudier la consommation d'H₂ dans une pile à oxyde solide (SOFC) du type planaire à co-courant. La densité de courant est calculée suivant un modèle 0-D pour différentes tensions de fonctionnement de la pile. A travers un modèle unidimensionnel, la fraction massique de l'H₂ est évaluée particulièrement à la sortie de la pile. La densité de puissance est ainsi évaluée et discutée pour différents paramètres de fonctionnement (température, pression, débit...) et en fonction de la configuration géométrique (épaisseurs et longueur).

Suivant ce modèle couplé de calcul; électrique et dynamique, la quantité d'H₂ restante (consommée) et la densité de puissance dépendent principalement de tous les paramètres étudiés:

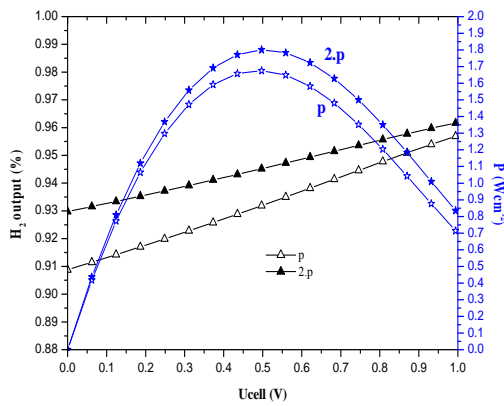
- 1- la plus grande valeur de la densité de puissance et une faible consommation d'H₂ sont obtenues avec une augmentation de pression de fonctionnement et du débit dans les canaux (débit anodique).
- 2- augmentation dans la valeur de la densité de puissance et celle de la consommation sont obtenues avec une augmentation de température et avec une utilisation d'O₂ pur.
- 3- A l'opposé, une diminution dans la valeur de la densité de puissance malgré une augmentation dans la consommation de l'H₂ est obtenue lorsqu'on fait augmenter la longueur de la pile.
- 4- Toutes les deux valeurs de la densité de puissance et de la consommation en H₂ diminuent si on effectue un changement dans la configuration géométrique en passant de AS à la CS ou même à ES.



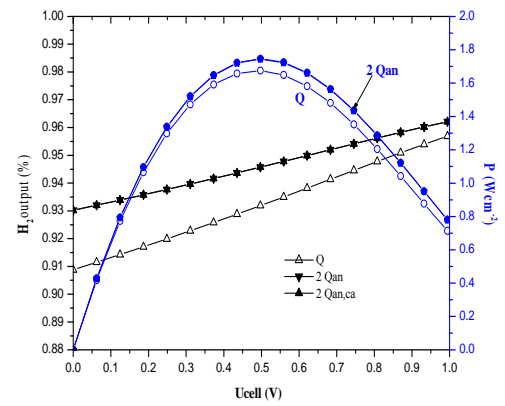
(a): Type du comburant



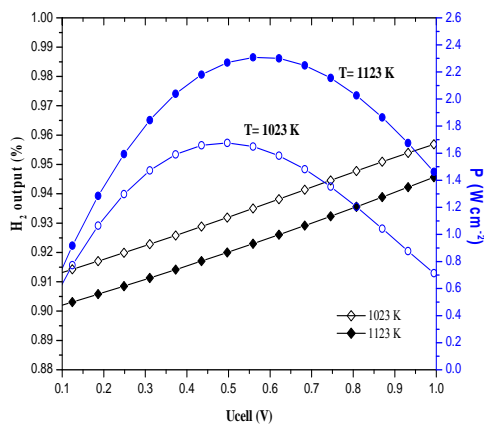
(d): Epaisseur des électrodes et de l'électrolyte



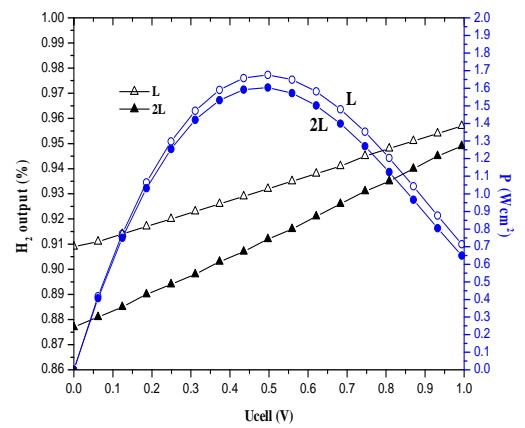
(b): Pression



(e): Débit



(c): Température



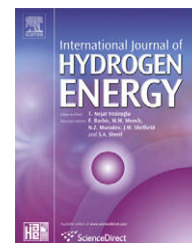
(f): Longueur de la pile

Figure 4.10 : Fractions massiques de l' H_2 à la sortie du canal anodique et la densité de puissance en fonction des paramètres physiques et de la tension de fonctionnement de pile

Références

- [1] Y. Wang, F. Yoshiba, T. Watanabe, S. Weng, *J. Power Sources* 165 (2007) 101-110
- [2] P. Asinari, M. C. Quaglia, Michael R. V. Spakovsky and B.V. Kasula. *J. of Power Sources* 170 (2007) 359–375
- [3] J. LeMasters, Master of Science in Mechanical Engineering, 2004, Georgia Institute of Technology
- [4] E. Hernandez-Pacheco, PhD, 2004. Grand Forks, North Dakota
- [5] S. Valluru, Master of Science in Mechanical Engineering, 2005, West Virginia University
- [6] V.T. Srikar, Kevin T. Turner. Tze Yung Andrew Ie, S. J. of Power Sources 125 (2004) 62–69
- [7] J. Yuan, M. Rokni, B. Sunden. *J. of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 809–821
- [8] M. Suzuki, K. Fukagata, N. Shikazono and N. Kasagi. Thermal and Fluids Engineering Conference. The 6th KSME-JSME. KJ.01 2005.3.20-3.23 Jeju, Korea
- [9] David L. Damm, Andrei G. Fedorov. *J. of Power Sources* 143 (2005) 158–165
- [10] Y. Inui, N. Ito, T. Nakajima, A. *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 2319–2328.
- [11] P.F. van den Oosterkamp *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 3552–3561
- [12] K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. *J. of Power Sources, Journal of Power Sources* 157 (2006) 302–310
- [13] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 1525–1535
- [14] T. Tanaka, Y. Inui, A. Urata, T. Kanno. *Conversion and Management* 48 (2007) 1491–1498
- [15] Y. Inui, A. Urata, N. Ito, T. Nakajima, T. Tanaka. *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 1738–1747
- [16] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X.Y. Zhou. *International Journal of Hydrogen energy* 32 (2007) 761-786
- [17] Xiongwen Zhang, Guojun Li, Jun Li, Zhenping Feng. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 977–989
- [18] Y. Shi, N. Cai, Ch. Li. *J. of Power Sources* 164 (2007) 639–648
- [19] Thameur Aloui, Kamel Halouani. *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 731–737.

-
- [20] Y. Ji, K.Yuan, J.N. Chunga, Yen-Cho Chen. *J. of Power Sources* 161 (2006) 380–391
- [21] S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia. *J. of Power Sources* 93 (2001) 130-140
- [22] M.M. Hussain, X. Li, I. Dincer. *J. of Power Sources* 161 (2006) 1012–1022
- [23] J.J. Hwang, C.K. Chen, D.Y. Lai. *J. of Power Sources* 140 (2005) 235–242
- [24] P. Mandin, C. Bernay, S. Tran-Dac, A. Broto, D. Abes, and M. Cassir. *J. Fuel cells* 06, No. 1 (2006) 71-78
- [25] Yixin Lu. PhD thesis, 2005
- [26] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N. P. Brandon. *J. of power sources* 138 (2004)120-136
- [27] H. Yakabe, T. Sakurai. *Solid State Ionics* 174 (2004) 295–302
- [28] Keegan C. Wincewicz, Joyce S. *J. of power sources* 140 (2005) 280-296

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen consumption and power density in a co-flow planar SOFC

Hocine Ben Moussa^{a,*}, Bariza Zitouni^a, Kafia Oulmi^b, Bouziane Mahmah^c,
Maiouf Belhamel^c, Philippe Mandin^d

^aLaboratoire d'étude des systèmes énergétiques industriels (LESEI), Université de Batna, Batna, Algeria

^bLaboratoire de chimie et de chimie de l'environnement, Université de Batna, Batna, Algeria

^cCDER, BP. 62 Route de l'Observatoire. Bouzaréah. Alger, Algeria

^dCentre de Développement des Energies Renouvelables (CDER), LECA, UMR 7575 CNRS-ENSCP Paris 6, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 June 2008

Received in revised form
7 December 2008

Accepted 10 December 2008

Available online 30 January 2009

Keywords:

Power density

Hydrogen consumption
SOFC

Functional parameters

Geometrical configuration

Mathematical modeling

ABSTRACT

In the present work, power density and hydrogen consumption in a co-flow planar solid oxide fuel cell (SOFC) are studied according to the inlet functional parameters; such as the operational temperature, the operational pressure, the flow rates and the mass fractions of the species. Furthermore, the effect of the cell size is investigated. The results of a zero and a one-dimensional numerical electro-dynamic model predict the remaining quantity of the fed hydrogen at the output of the anode flow channel. The remaining hydrogen quantities and the SOFC's power density obtained are discussed as a function of the inlet functional parameters, the geometrical configuration of the cell and several operating cell voltages values.

© 2008 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells are electrochemical devices that convert directly the fuel chemical energy to electricity without the intermediate step of combustion. Hydrogen can be used both in conventional (combustion engines) and non-conventional devices (fuel cells) for electricity production. More precisely, solid oxide fuel cells (SOFCs) are receiving considerable attention due to their flexibility in the fuel choice and the wide range of their applications. Moreover, SOFCs can operate directly on hydrocarbon fuels with or without internal reforming, thereby reducing the cost of an external reformer. Thus, fuel flexibility

and cell performance are among the greatest advantages of SOFCs as compared to other types of fuel cells.

Electricity, heat and steam are the products of the hydrogen combustion. SOFCs are one of the electrochemical reaction applications. At the anode side of a SOFC, the fuel (hydrogen) is fed and at the cathode side the oxidant (pure O₂ or air) one. The gases diffuse through the anode and the cathode electrodes towards the interface of the electrolyte (see Fig. 1).

Various mathematical models have been developed using planar geometric configurations in order to describe the reaction kinetics in a SOFC. More precisely, these models deal

* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 81 21 43.

E-mail address: h2sofc@gmail.com (H. Ben Moussa).

Nomenclature

T	temperature, K
j	current density, $A m^{-2}$
j_0	exchange current density, $A m^{-2}$
R	universal gas constant, $J mol^{-1} K^{-1}$
η	overpotential, V
p	pressure, Pa
F	Faraday's constant, $C K^{-1}$, $C mol^{-1}$
X	molar fraction, %
J	mass flow rate, $mol s^{-1}$
σ	electrical conductivity, $\Omega^{-1} m^{-1}$
C_p	molar heat capacity, $J mol^{-1} K^{-1}$
λ	thermal conductivity, $W m^{-1} K^{-1}$
ΔH	enthalpy, $J mol^{-1}$
ΔS	entropy, $J mol^{-1} K^{-1}$

φ	heat source, $W m^{-3}$
ρ	gas density, $kg m^{-3}$
M	mass molar, $kg mol^{-1}$
e	thickness, m

Subscripts and superscripts

Ohm	ohmic
act	activation
cons	consumed
t	total
an	anode
ca	cathode
elec	electrolyte
r	reaction
cell	cellule
0	standard (25°)

with the solution of the transport equations (mass and heat) coupled with electrochemical processes. Recently, a fully three-dimensional mathematical model for planar porous-electrode-supported PES-SOFC was developed with the purpose to simulate the steady state electrochemical processes and the multi-species/heat transport for two types of PES-SOFCs in the co-flow pattern. Activation, ohmic, and concentration polarizations were also considered, as well as the Butler–Volmer equation, Ohm's law, and Darcy's gas model with constant porosity and permeability [1]. Moreover, Asinari et al. [2], performed numerical simulations for a thin anode electrode (Ni-metal/YSZ-electrolyte cermet) of a high-temperature electrolyte-supported SOFC. The numerical simulations show the spatial distribution of the mass fluxes for the reactants and the products of the electrochemical reactions. The model results could be used for the design of new improved materials and electrodes' structures in order to optimize the fluid paths. Jason Le Masters developed a computational code using finite differences performing preliminary calculations for the analysis of the thermal stresses which occur during the solid oxide fuel cells operation. The code was adapted to include significant changes concerning the cell's structure, the heat sources, the flow conditions and various properties of the fluids. The developed code was finally compared with the FLUENT commercial code [3]. An electrochemical thermal model which simulates the performance of a solid oxide fuel cell at different operating

conditions and different geometrical factors was developed by Hernandez Pacheco [4]. More precisely, this work had as a purpose to calculate the temperature, the current and the gas distribution in various areas. Valluru [5] examined the thermal stresses occurring during the Solid Oxide Fuel Cells operation. The thermal stresses were calculated from the temperature fields by using ANSYS code. Srikar et al. [6] were interested in miniaturized SOFCs. They considered a planar configuration electrolyte-supported SOFC and their calculations were based on a simple analytical model. The analysis of the energy losses due to the heat conduction demonstrates the importance of the thermal insulation during the SOFC operation. Furthermore, the above analysis taking into account the geometrical considerations of the cell, allows the identification of an optimised structure which reduces at least the heat losses and assures sufficient stability. Yuan et al. [7], proceed to a numerical analysis of the gas flow and the heat transfer throughout the anode channel of a SOFC. They showed that among the different operational parameters, the channel configuration and the properties of the porous anode layer have significant effects on the gas flow rate and on the heat transfer. Suzuki et al. [8] suggested a series of numerical simulations to investigate the influence of the heat and the mass transport coupled with the electrochemical reactions in a planar SOFC. According to their results the tension losses are mainly due to the internal resistance at the inter connector and the activation overpotential in electrodes. It was also presented that the temperature difference in the cell becomes higher when the length of the cell increases. Based on the model results, they proposed an improved conception of the cell, which uses a material that possesses low electric resistance and high thermal conductivity. The calculated tension of the novel cell was found to be approximately 7–10% higher than that of the conventional cell. Moreover, the maximum temperature was reduced from 10 to 40 K. Damm et al. [9] studied the radiative transfer in electrodes and electrolyte, as well as radiative transfer between the fuel and the channels where the oxygen flows. The authors came to the conclusion that the mode of radiative transfer was dominating and they studied the heat losses by conduction. Inui et al. [10] examined

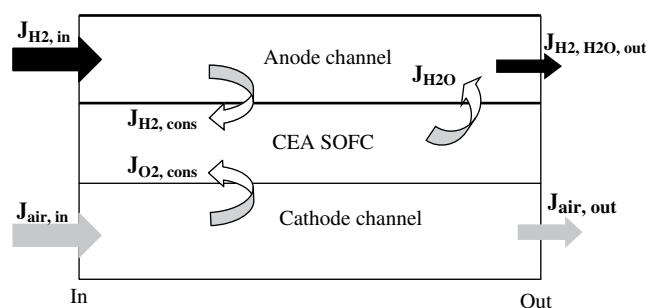


Fig. 1 – Mass transfer in SOFC anode flow channel.

the lifetime of the ceramic materials used in SOFCs and they concluded that very high temperatures caused thermal stresses in ceramics. The temperature distribution along the cell should be kept as constant as possible during the load operation. This fact led the authors to numerically optimize the operating parameters of the cell and the temperature of the inlet gas. van den Oosterkamp [11] mentions that the fuel cells development lays on the knowledge of the thermal transfers' phenomena. Daun et al. [12] showed that due to the high operating temperatures, the radiative thermal transfer could play a significant role for the electrodes and the electrolyte of a solid oxide fuel cell. They presented a detailed characterization of the thermo physical properties of the composite materials, which were used to define a simple model incorporating the characteristics of heat transfer of the electrodes and the electrolyte of a planar SOFC. Contrary to a certain literature, their results showed that the heat transfer by radiation had a negligible effect on the temperature field at these components and it should not be taken into account in a heat transfer model of a planar SOFC.

In recent years, considerable progress has been made in modeling to improve the design and performance of SOFCs as it can be seen from the literature. Recently, Leung et al. [13] studied how the exchange current density and the effective diffusion coefficients are related to the structural properties of the cell and the operating conditions. According to their findings, both the activation and the ohmic overpotentials decreased significantly with increasing the operating temperature. However, the concentration overpotential was found to be increased as the temperature increases. Tanaka et al. [14] developed a three-dimensional mathematical model of a planar SOFC stack in order to examine the effect of the heat transfer due to radiation on the cell operation. Relatively high voltage was obtained even when the ambient temperature was very low. Furthermore, Inui et al. investigated the influence of the co-feeding of hydrogen and carbon monoxide on the SOFC performance through numerical simulations for a single planar solid oxide fuel cell [15]. According to the literature review, there are also research works who are devoted to the fuel qualities [16–23] as it was done by G.M. Andreadis. He studied the effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation [53]. Finally, it should be noted that nowadays there are also theoretical works concerning the use of hydrocarbons as potential fuels in fuel cells [24–27].

The purpose of this paper is to study the dependence of the operating conditions of a co-flow planar SOFC on its

performance (see Fig. 2-a). In the present investigation, the hydrogen consumption in a co-flow planar SOFC was thoroughly investigated (see Fig. 2-b). The effect of the cell operating parameters such as i) the temperature, ii) the pressure, iii) the flow rates, iv) the mass fractions and v) the electrodes and electrolyte thicknesses (total cell length), on the hydrogen consumption are examined.

The results of a zero and one-dimensional (1-D) numerical study show the remaining quantity of hydrogen at the output of anode flow channel according to the operational parameters used and the cell power density under the influence of these parameters and the cell geometrical configuration. The present model based simulations are employed to analyze physical phenomena in a SOFC, to compare cell performance and to design the best operational conditions. Generally, simulations results are used for understanding the physical phenomena taking place in SOFCs or they are used for their effective developments. Thus, the present simulation results could be used directly for the SOFCs development. Finally, it should be noted that all one-dimensional models lead to a relative degree of error in their predicted results in contrast to a three-dimensional based analysis, however, the present model's results could be used for a primary approach for understanding the dependence between the fuel consumption and the power density in a SOFC through a parametric analysis.

2. Mathematical modeling

Hydrogen fraction and cell power density are calculated when the cell voltage is imposed by an electrical and a dynamic combined model. The voltage–current characteristic curves of a single cell are given by zero dimension models. Humidified hydrogen is fed to the anode flow channel of the SOFC. Throughout the anode flow channel, the hydrogen quantity decreases because of its diffusion in the anode. At the exit of the anode flow channel, a remaining hydrogen quantity is evacuated. Contrary to hydrogen consumption, the water quantities increase from the input to the output anode flow channel.

2.1. Hydrogen fraction in anode flow channel

In order to estimate the quantity of hydrogen in the anode flow channel, the mass balance for the fuel should be applied.

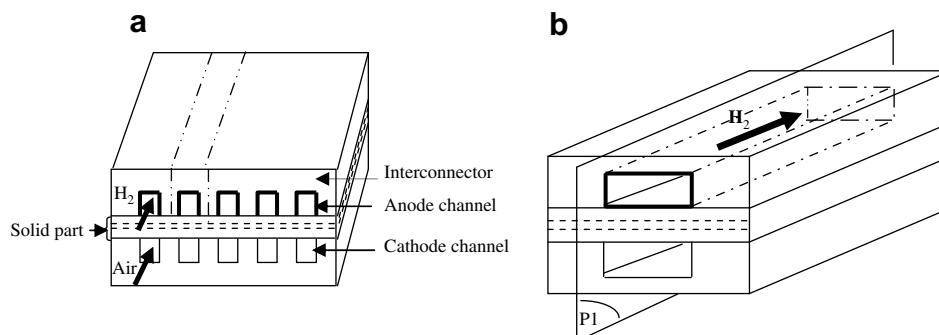


Fig. 2 – Co-flow planar SOFC components. (a): Anode channels (b): calculation field.

Also the mass balance for all the species of the anode flow channel should be taken into consideration. The mass fraction of a species in an element of the channel is calculated as follows (Fig. 3):

$$J_{H_2, out} = J_{H_2, in} - J_{H_2, cons} \quad (1)$$

The equations of continuity and conservation of mass in differential form are as follows:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho_t U)}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial(\rho_t U X_k(x))}{\partial x} + \phi_k = 0 \end{cases} \quad (2)$$

where k denotes the species: (H_2 , O_2 , or H_2O), U is the velocity, ρ_t is total density in flow channel, $X(x)$: mass fraction of each species and ϕ denotes the source term. In the present work, the source term characterizes the H_2 mass consumption on the anode. It is expressed:

$$\phi_k = -\frac{jM_k}{nF} \quad (3)$$

Where j is the cell current density and M the molar mass.

The mass balance is applied to each element at the anode flow channel. The inlet and the outlet terms are indicated respectively by (i) and (i + 1) as it is shown in the following relation:

$$X_k(i + 1) = X_k(i) - \left(\frac{jM_k}{nF}\right) \left(\frac{1}{\rho_t} \frac{S}{Q_t}\right) \Delta x \quad (4)$$

The density and the molar mass total are given respectively by:

$$\rho_t = \frac{pM_t}{TR} \quad (5)$$

$$M_{t, an} = (X_{H_2} M_{H_2}) + (X_{H_2O} M_{H_2O}) \quad (6)$$

$$M_{t, ca} = (X_{O_2} M_{O_2}) + (X_{N_2} M_{N_2}) \quad (7)$$

2.2. Current density

Considering all the overpotential effects in a SOFC, the external voltage (V) can be expressed as follows:

$$U_{cell}(j) = E_{Nernst} - \eta_{Ohm}(j) - \eta_{act, an}(j) - \eta_{act, ca}(j) \quad (8)$$

Where E_{Nernst} , $\eta_{Ohm}(j)$, $\eta_{act, an}(j)$ and $\eta_{act, ca}(j)$ are the equilibrium voltage, ohmic overpotential, activation overpotential of the anode and the cathode sides respectively. In order to

calculate the current density throughout the cell, the previous equation is solved.

2.3. Equilibrium voltage

The equilibrium voltage can be expressed by the Nernst equation,

$$E_{Nernst} = E^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P^{0.5} X_{O_2}^{0.5} X_{H_2}}{X_{H_2O}} \right) \quad (9)$$

where R is the universal gas constant ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F the Faraday constant (96485 C mol^{-1}), T the absolute temperature, and X_{H_2O} , X_{H_2} and X_{O_2} are the mass fraction of steam, hydrogen and oxygen, respectively. Mass fractions X_k are functions of the cell current density (j). The reversible potential (E^0) can be expressed as:

$$E^0(T) = -\frac{\Delta G(T)}{nF} \quad (10)$$

Where ΔG is the standard Gibbs free energy of water formation and its expression is given by [28]:

$$\Delta G(T) = \Delta H_r(T) - T \left\{ \Delta S_r^0 + \int \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right\} \quad (11)$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0(T) + \int \Delta C_p(T) dT \quad (12)$$

$$\Delta C_p = C_{pH_2O} - C_{pH_2} - 0.5 C_{pO_2} \quad (13)$$

The thermal capacity (C_p) is a function of the temperature [29]:

$$C_p(T) = \sum a_i T^i \quad (i = 1, 6) \quad (14)$$

2.4. Activation overpotential

The activation overpotential is related to the electrochemical reaction kinetics taking place over the anode and the cathode electrodes. It represents the overpotential incurred due to the activation necessary for charge transfer. The electrode activation overpotential-current density relationship can be expressed by the Butler-Volmer equation:

$$\eta_{act, an}(j) = \frac{RT}{\alpha n_{an} F} \sin h^{-1} \left(\frac{j}{2j_{0, an}} \right) \quad (15)$$

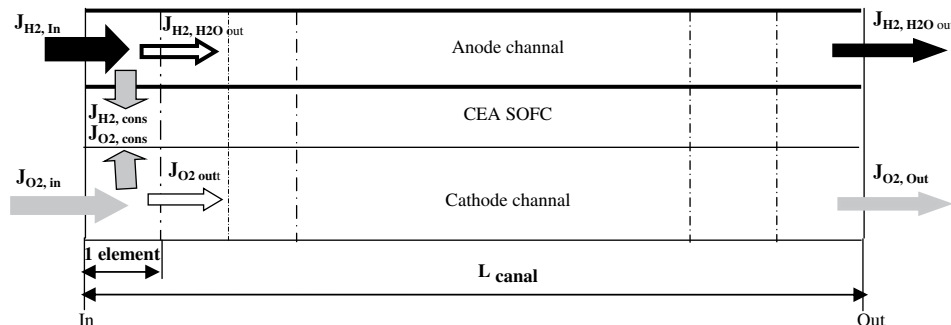


Fig. 3 – Hydrogen balance mass through P1 plan.

Table 1 – Parameters values. [12]–[15].

Parameters	Value
S_{ca}	2×3 (mm ²)
S_{an}	(2×2.5) (mm ²)
Q_a	7.9×10^{-8} (m ³ s ⁻¹)
Q_c	4.4×10^{-7} (m ³ s ⁻¹)
ΔH_r^0 (H ₂ O)	-242×10^3 (J mol ⁻¹)
ΔS_r^0 (H ₂ O)	-44.4 J (mol ⁻¹ K ⁻¹)
K_{ca}	2.35×10^{11} (Ω ⁻¹ m ⁻²)
K_{an}	6.54×10^{11} (Ω ⁻¹ m ⁻²)
E_{ca}	137 000 (J mol ⁻¹)
E_{an}	140 000 (J mol ⁻¹)
σ_{el}	1.04×10^{-2} (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
X_{O_2}	0.21
X_{H_2}	0.97
X_{H_2O}	0.03
p	1.013×10^5 (N m ⁻²)
T	1023 K
F	96 320 (C mol ⁻¹)
α	0.5
$L_{channel}$	0.1 (m)

$$\eta_{act,ca}(j) = \frac{RT}{\alpha n_{ca} F} \sin h^{-1} \left(\frac{j}{2j_{0,ca}} \right) \quad (16)$$

where $j_{0,i}$ is the exchange current density and the subscripts an and ca represent anode and cathode compartments. It should be noted that activation overpotential is very sensitive to j_0 values. It depends heavily on the electrode microstructure properties (i.e. porosity, metal loading, etc.) and the operating conditions (gas composition, operating temperatures and pressure). $E_{act,an}$ and $E_{act,ca}$ values are approximately 140 kJ mol⁻¹ and 137 kJ mol⁻¹, respectively [30].

$$j_{0,an} = \frac{RT}{n_{an} F} K \exp \left(\frac{-E_{an}}{RT} \right) \quad (17)$$

$$j_{0,ca} = \frac{RT}{n_{ca} F} K \exp \left(\frac{-E_{ca}}{RT} \right) \quad (18)$$

2.5. Ohmic overpotential

According to Ohm's law, the ohmic overpotential of the SOFC can be expressed in terms of the electrolyte properties:

$$\eta_{ohm}(j) = Rj \quad (19)$$

$$R = \sum R_i \quad (20)$$

$$R_i = \frac{e_i}{\sigma_i} \quad (21)$$

Table 2 – Electrode and electrolyte thickness.

Thickness (m)	e_{an}	e_{ele}	e_{ca}
Anode supported	500	10	50
Cathode supported	50	20	300
Electrolyte supported	50	150	50

Table 3 – H₂ fraction at the output of anode channel and maximal power density for U_{cell} maximal values.

Physics parameters	U_{cell} (V)	H ₂ Output (%)		P_{max} (W cm ⁻²)
		0.932	Standard ^a	
Oxidant: Air/O ₂ pure	0.50	0.931		1.80
Pressure: ($p = 2p$)	0.50	0.945	1.68	1.80
Temperature ($T = 1023$ – 1123 K)	0.56	0.923		2.31
Anode supported (AS)	0.50	0.932		1.68
Cathode supported (CS)	0.56	0.945		1.04
Electrolyte supported (ES)	0.68	0.963		0.23
Flow rate (Q_{an})	0.50	0.946		1.74
Cell length (L)	0.50	0.912		1.60

a Standard case is characterized by air as oxidant and the geometric configuration is anode-supported SOFC.

where e is the thickness, measured in micrometers, i denotes the anode, cathode or the electrolyte. Anode and cathode electrical conductivities expressions are expressed as follows [31]:

$$\sigma_{an} = \left(\frac{95 \times 10^6}{T} \right) \exp \left(\frac{-1150}{T} \right) \quad (22)$$

$$\sigma_{ca} = \left(\frac{42 \times 10^6}{T} \right) \exp \left(\frac{-1200}{T} \right) \quad (23)$$

2.6. Power density

The cell power density is calculated by the following equation:

$$P(j) = U_{cell} j \quad (24)$$

For an imposed cell voltage (U_{cell} value from 0 to E^0 V), the current density is calculated in any position along the cell by dichotomy method. Maple software is used to have the expression of:

$$\sin h^{-1} \left(\frac{j}{2j_{0,an}} \right) = \log \left(x + \sqrt{1 + x^2} \right) \quad (25)$$

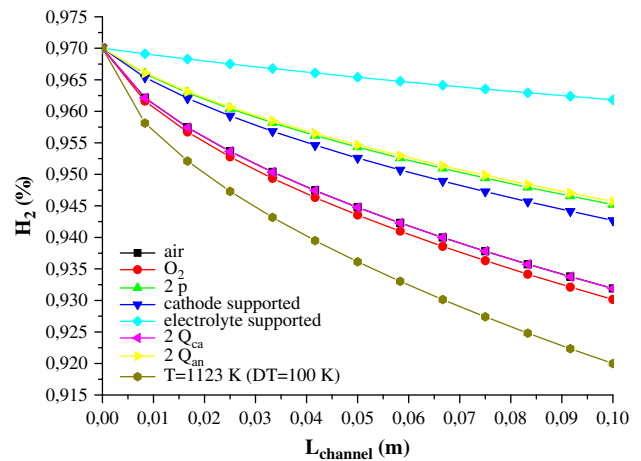


Fig. 4 – Hydrogen quantity through anode channel ($U_{cell} = 0.5$ V): Effect of operating parameters and geometric configuration.

Then, in any position along the fuel cell and for each imposed voltage, density, molar mass total, molar fraction (X_{H_2} , X_{H_2O} and X_{O_2}) and power density are calculated. To this purpose a computational program was developed in FORTRAN language.

3. Results and discussion

In the present study, an electrostatics model was developed in order to study the hydrogen consumption in a co-flow planar

solid oxide fuel cell (SOFC). In a zero electrochemical model, the current density and power density are calculated for several imposed voltages. In a one-dimensional dynamic model, hydrogen fraction is evaluated for several cell operating tensions. The result of this model analyses the effect of the operational parameters (temperature, pressure, gas composition and flow rates) and the cell size (cell length and thickness) on the the remaining hydrogen quantity at the outlet of the anode channel and the cell power density. The remaining hydrogen in the flow channel and the cell power density mainly depend on all the parameters studied and presented in Tables 1–3.

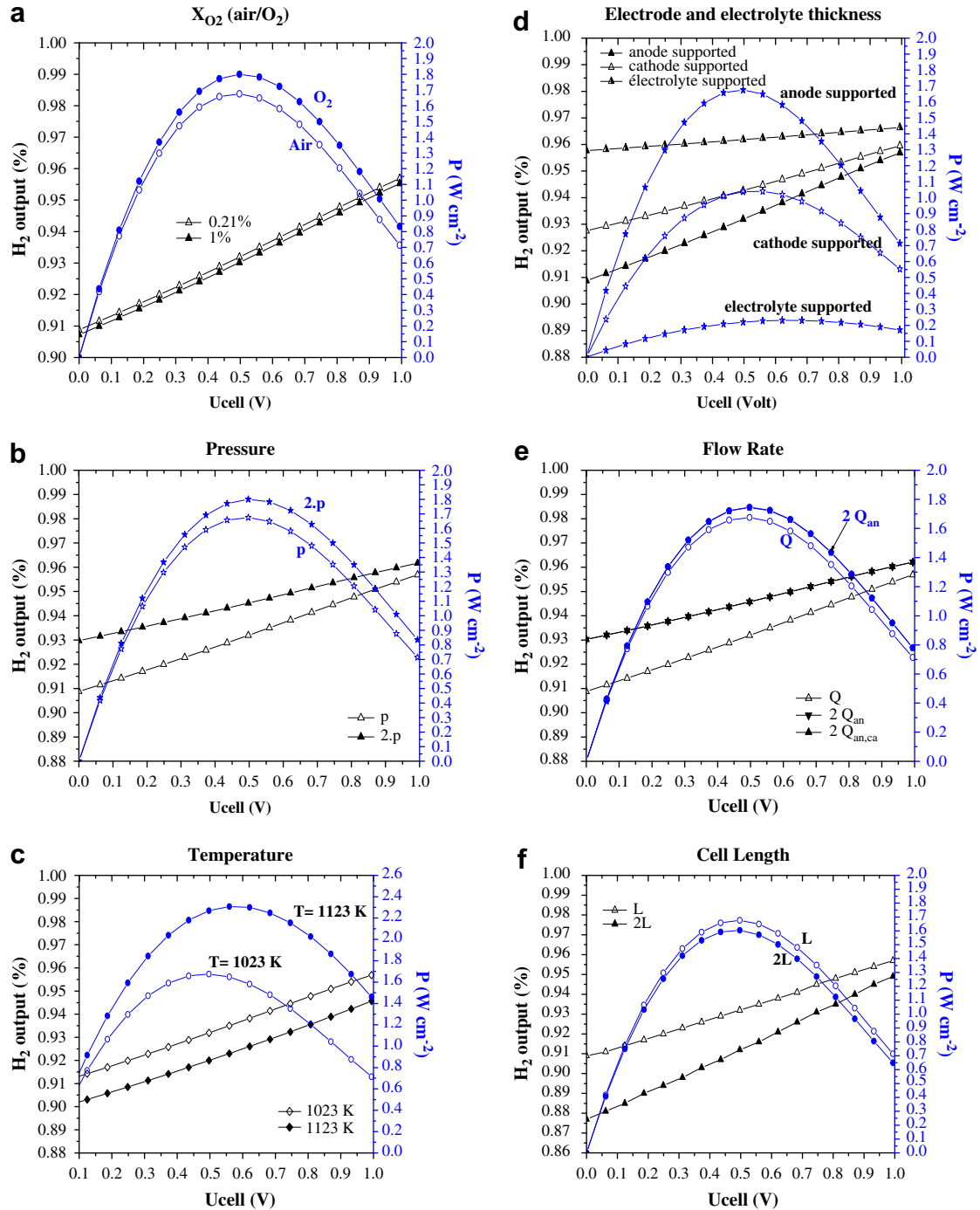


Fig. 5 – X_{H_2} quantities at the output anode channel and the power densities for several operating voltage. Effect of operating parameters and geometric configuration.

Table 4 – Effect of increasing parameters.

Parameters	X _{O₂}	T	L	p	Q	AS	CS	ES
X _{H₂} (%) outlet	–	–	–	+	+		+	+
X _{H₂} consumption (%)	+	+	+	–	–		–	–
P (W cm ^{–2})	+	+	–	+	+	+	–	–

+: increasing, –: decreasing.

3.1. Hydrogen consumption

3.1.1. H₂ mass fraction along the anode channel (U_{cell} = 0.5 V)

The hydrogen production is studied by many others [32–36]. The effect of the operating parameters and the geometric configuration of a SOFC on the hydrogen consumption at the anode flow channel is presented in Fig. 4. The cell voltage was set equal to 0.5 V, which corresponds to the maximum power density value. In this figure, the effect of the main operating parameters (temperature, pressure, flow rates, mass fractions of the species and cell size) on H₂ mass fraction along the anode channel length is depicted. The channel length was 0.1 m. According to the model results, there is low H₂ consumption in the case of an electrolyte-supported SOFC fed by humidified hydrogen (3%). The H₂ consumption is a function of temperature and as it can be observed more H₂ is consumed at higher temperature (T = 1123 K) due to the improved kinetics of the H₂ electro-oxidation and the increased diffusion coefficient from the feed stream to the electrolyte. Referring to the curves, when the air is used as oxidant, as the temperature increases, the H₂ consumption increases also. On the contrary, at a cathode-supported or an electrolyte-supported SOFC as the pressure or the anode flow rate increases, the H₂ consumption decreases. The increment of the cathode flow rate does not have an influence on the hydrogen mass fraction, which is in contrast to what it is found on the anode flow rates.

3.1.2. H₂ consumption as a function of the operating cell voltage

The quantities of X_{H₂} at the exit of the anode flow channel are proportional to the opposite of the operating voltage (Fig. 5). As shown in precedent figures, the parameters act in the same way. As it concerns the effect of the temperature and the oxidant type, the remaining quantities of the hydrogen are

proportional to those quantities before these parameters' effect (Fig. 5, a, c). On the other hand, for temperature, pressure flow rate, cathode or electrolyte-supported SOFC and the cell length, the hydrogen consumption is more important when the cell is operated at low voltages. For higher voltage values, this difference is weaker (see Fig. 5b, d, e and f). The pressure and the anode flow rate act equally on the dynamic and electric performance of the co-flow planar SOFC. Moreover, the quantity of consumed hydrogen, provide that these physical parameters must be multiplied by the same coefficient (see Fig. 5b and e). As it can be observed, at the highest cell voltage value, these quantities (*hydrogen consumed quantities*) remain low no matter which is the geometric configuration of the cell. At intermediate cell voltage values, it is preferable an anode-supported SOFC to be used. At the electrolyte-supported SOFCs highest values are obtained at the outlet of the anode channel (see Fig. 5d). The remaining hydrogen quantities become lower when the cell's length is larger (see Fig. 5f).

3.2. Effect of operating parameters on SOFC power density

SOFC power density is a parameter that should be examined thoroughly in order to find the optimum operating conditions that enhance or decrease its value. As it can be seen from Fig. 5 (a, b, d and e) the use of oxygen instead of the air, the increase in the operating pressure, temperature, flow rates and the geometrical configuration of the cell (i.e. anode supported) act positively on the value of the cell power density. In contrast, as it is depicted in Fig. 5f, as the cell length increases the H₂ consumption increases as well. However, the cell power density decreases with the cell length increment (1.6 W cm^{–2}). The cell power density in a cathode-supported or electrolyte-supported SOFC decreases also. More precisely, SOFC power density value is 1.04 W cm^{–2} and with electrolyte-supported is just 0.23 W cm^{–2}. The higher performance of an anode-supported SOFC is mainly due to electrode and electrolyte thickness (Fig. 5d). As it concerns the temperature increment enhances the H₂ consumption leading to higher power density values (see Tables 3 and 4). In Table 3, it is shown that the maximum power density values in the present theoretical study are obtained when the SOFC is operated at high temperatures (P_{max} = 2.31 W cm^{–2}). The use of pure oxygen and the increase of the pressure in the flow channels have also

Table 5 – Power densities values.

References	T (°C)	P _{max} (W/cm ²)	References	T (°C)	P _{max} (W/cm ²)	References	T (°C)	P _{max} (W/cm ²)
[37]	850	0.825	[47]	800	1.200	[50]	1030	0.880
[38]	650	0.820	[50]	1030	0.880	[56]	800	1.122
[39]	800	1.420	[53]	750	0.965	[61]	800	1.800
[40]	750	1.500	[54]	800	1.800	[57]	750	0.905
[41]	650	0.936	[52]	850	0.848	[62]	650	1.280
[42]	650	0.869	[51]	600	1.329			
[43]	800	1.945	[46]	550	1.017	[58]	800	2.770
[44]	600	0.900	[48]	/	1.180	[60]	650	0.989
[45]	1146	2.000	[49]	650	0.910	[59]	650	1.386
[62]	900	0.850	[55]	900	0.850	[62]	650	0.860

important impact. Anode flow rate acts positively at the cell power density values. Under the effect of temperature, pressure, flow rate, channel length at an anode-supported SOFC and the use of pure oxygen, the power density increases. This is due to physical phenomena that take place in the electrochemical system. In contrast, despite the fact that the H_2 consumption increases (pure O_2 , temperature) (see Fig. 5, a, c and f) or decreases (pressure, flow rate/channel section), the power density value can increase with the H_2 consumption decrease (see Fig. 5, b, e). The predicted power density values are in good agreement with the literature review consulted [43,45,54,58,61] (Table 5).

4. Conclusion

In this present study, an electrodynamic model was developed with the purpose to study the hydrogen consumption in a co-flow planar solid oxide fuel cell (SOFC). In a zero electrochemical model, the current density and power density are calculated for several imposed cell voltage values. Moreover, a one-dimensional dynamic model was developed in order to evaluate the hydrogen fraction across the anode flow channel. At the exit of the anode flow channel, the remaining hydrogen quantities and the cell power density are thoroughly investigated and discussed according to the operating parameters (such as the temperature, the pressure, the flow rates) and the cell size (cell length, electrode and electrolyte thickness). According to the model predictions, the remaining hydrogen quantity and the cell power density mainly depend on all the above studied parameters as follows:

1. A higher power density value and a low H_2 consumption are obtained with high pressure values and with high flow rates.
2. Higher power density values and a higher H_2 consumption are obtained with the temperature increment and with the use of pure oxygen at the cathode side.
3. In opposite, a lower power density value and a higher H_2 consumption are obtained with increasing the length.
4. Both power density and H_2 consumption decrease when the SOFC is cathode or electrolyte supported and they increase when the cell is anode supported

REFERENCES

- [1] Wang Y, Yoshida F, Watanabe T, Weng S. Numerical analysis of electrochemical characteristics and heat/species transport for planar porous electrode-supported SOFC. *Journal of Power Sources* 2007;170:101–10.
- [2] Asinari P, Quaglia MC, Spakovsky Michael RV, Kasula BV. Direct numerical calculation of the kinematic tortuosity of reactive mixture flow in the anode layer of solid oxide fuel cells by the lattice Boltzmann method. *Journal of Power Sources* 2007;170:359–75.
- [3] LeMasters Jason. Thermal stress analysis of lca-based solid oxide fuel cells. Master of Science in Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology; 2004.
- [4] Hernandez-Pacheco Eduardo. Electro-thermal model for a solid oxide fuel cell. PhD, Grand Forks, North Dakota; 2004.
- [5] Valluru Srividya. Steady state thermal stress analyses of two-dimensional and three-dimensional solid oxide fuel cells. Master of Science in Mechanical Engineering, West Virginia University; 2005.
- [6] Srikar VT, Turner Kevin T, Ie Tze Yung Andrew, Spearing SMark. Structural design considerations for micro machined solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2004;125:62–9.
- [7] Yuan Jinliang, Rokni Masoud, Sunden Bengt. 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;46:809–21.
- [8] Suzuki Masayuki, Fukagata Koji, Shikazono Naoki, Kasagi Nobuhide. Numerical analysis of temperature and potential distributions in planar-type SOFC. In: Thermal and fluids engineering conference. The 6th KSME-JSME. KJ.01 2005.3.20-3.23 Jeju, Korea.
- [9] Damm David L, Fedorov Andrei G. Radiation heat transfer in sofc materials and components. *Journal of Power Sources* 2005;143:158–65.
- [10] Inui Y, Ito N, Nakajima T, Urata A. Analytical investigation on cell temperature control method of planar solid oxide fuel cell. *Energy Conversion and Management* 2006;47:2319–28.
- [11] van den Oosterkamp PF. Critical issues in heat transfer for fuel cell systems. *Energy Conversion and Management* 2006; 47:3552–61.
- [12] Daun KJ, Beale SB, Liu F, Smallwood GJ. Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *Journal of Power Sources* 2006;157:302–10.
- [13] Ni Meng, Leung Michael KH, Leung Dennis YC. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. *Energy Conversion and Management* 2007;48:1525–35.
- [14] Tanaka T, Inui Y, Urata A, Kanno T. Three dimensional analysis of planar solid oxide fuel cell stack considering radiation. *Energy Conversion and Management* 2007;48:1491–8.
- [15] Inui Y, Urata A, Ito N, Nakajima T, Tanaka T. Performance simulation of planar SOFC using mixed hydrogen and carbon monoxide gases as fuel. *Energy Conversion and Management* 2006;47:1738–47.
- [16] Stojic DL, Grozdic TD, Marceta Kaninski MP, Maksic AD, Simic ND. Intermetallics as advanced cathode materials in hydrogen production via electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2006;31:841–6.
- [17] Zhang Xiongwen, Li Guojun, Li Jun, Feng Zhenping. Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells. *Energy Conversion and Management* 2007;48:977–89.
- [18] Shi Y, Cai N, Li Ch. Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *Journal of Power Sources* 2007;164:639–48.
- [19] Aloui Thameur, Halouani Kamel. Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel. *Applied Thermal Engineering* 2007;27:731–7.
- [20] Ji Y, Yuan K, Chunga JN, Chen Yen-Cho. Effects of transport scale on heat/mass transfer and performance optimization for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;161: 380–91.
- [21] Chan SH, Khor KA, Xia ZT. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* 2001;93:130–40.
- [22] Hussain MM, Li X, Dincer I. Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;161: 1012–22.
- [23] Hwang JJ, Chen CK, Lai DY. Detailed characteristic comparison between planar and MOLB-type SOFCs. *Journal of Power Sources* 2005;140:235–42.

- [24] Nikooyeh K, Jeje A, Hill J. 3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane. *Journal of Power Sources* 2007;171:601–9.
- [25] Kakaç S, Pramuanjaroenkij A, Zhou XY. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:761–86.
- [26] Yao KZ, Koran K, McAuley KB, Oosthuizen P, Peppley B, Xie T. A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells. *Fuel Cells – From Fundamentals to Systems* 2004;4:3–29.
- [27] Andreadis G, Tsiakaras P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science* 2006; 61:7497–508.
- [28] Mandin P, Bernay C, Tran-Dac S, Broto A, Abes D, Cassir M. SOFC modelling and numerical simulation of performance. *Journal of Fuel Cells* 2006;6(1):71–8.
- [29] Lu Yixin. Numerical simulation of a flat tube high power density solid oxide fuel cell. PhD thesis; 2005.
- [30] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model based study state performance. *Journal of Power Sources* 2004;138:120–36.
- [31] Yakabe H, Sakurai T. 3D simulation on the current path in planar SOFCs. *Solid State Ionics* 2004;174:295–302.
- [32] Wincewicz Keegan C, Joyce S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources* 2005;140:280–96.
- [33] Nagai N, Takeuchi M, Kimura T, Oka T. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 2003;28:35–41.
- [34] Herring JS, O'Brien JE, Stoots CM, Hawkes GL, Hartvigsen JJ, Shahnam M. Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:440–50.
- [35] Zhou J, Zhang Y, Wang Z, Yang W, Zhou Z, Liu J, et al. Thermal efficiency evaluation of open-loop SI thermochemical cycle for the production of hydrogen, sulfuric acid and electric power. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:567–75.
- [36] Ando Y, Tanaka T. Proposal for a new system for simultaneous production of hydrogen and hydrogen peroxide by water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004;29:1349–54.
- [37] Huang Bo, Ye XF, Wang SR, Nye HW, Liu RZ, Wen TL. Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ for a SOFC. *Materials Research Bulletin* 2007;42:1705–14.
- [38] Li Shuyan, Lu Zhe, Ai Na, Chen Kongfa, Su Wenhui. Electrochemical performance of $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.9}Sm_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 2007;165:97–101.
- [39] Wang Jiaming, Lu Zhe, Huang Xiqiang, Chen Kongfa, Ai Na, Hu Jinyan, Su Wenhui. YSZ films fabricated by a spin smoothing technique and its application in solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 2007;163:957–9.
- [40] Jung HY, Kim W-S, Choi S-H, Kim H-C, Kim J, Lee H-W, et al. Effect of cathode current-collecting layer on unit-cell performance of anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;155:145–51.
- [41] Jiang Cairong, Ma Jianjun, Liu Xingqin, Meng Guangyao. Electrochemical performance of a solid oxide fuel cell based on $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ electrolyte synthesized by a polymer assisted combustion method. *Journal of Power Sources* 2007; 165:134–7.
- [42] Ai Na, Lu Zhe, Chen Kongfa, Huang Xiqiang, Liu Yanwei, Wang Ruifang, et al. Preparation of $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ membranes on porous substrates by a slurry spin coating method and its application in IT-SOFC. *Journal of Membrane Science* 2006;286:255–9.
- [43] Bao Weitao, Guan Hangmin, Cheng Jihai. A new anode material for intermediate solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2008;175:232–7.
- [44] Yang Dongfang, Zhang Xinge, Nikumb Suwas, Decès-Petit Cyrille, Hui Rob, Maric Radenka, et al. Low temperature solid oxide fuel cells with pulsed laser deposited bi-layer electrolyte. *Journal of Power Sources* 2007;164:182–8.
- [45] Ishihara Tatsumi, Yan Jingwang, Shinagawa Masashi, Matsumoto Hiroshige. Ni-Fe bimetallic anode as an active anode for intermediate temperature SOFC using $LaGaO_3$ based electrolyte film. *Electrochimica Acta* 2006;52: 1645–50.
- [46] Suzuki Toshio, Funahashib Yoshihiro, Yamaguchia Toshiaki, Fujishiroa Yoshinobu, Awano Masanobu. Cube-type micro SOFC stacks using sub-millimeter tubular Sofás. *Journal of Power Sources* 2008;183:544–50.
- [47] Tietz F, Haanappel VAC, Mai A, Mertens J, Stover D. Performance of LSCF cathodes in cell tests. *Journal of Power Sources* 2006;156:20–2.
- [48] Ramakrishna PA, Yang Shi, Sohn CH. Innovative design to improve the power density of a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 2006;158:378–84.
- [49] Misono Teruhiko, Murata Kenji, Fukui Takehisa, Chaichanawong Jintawat, Sato Kazuyoshi, Abeb Hiroya, et al. Ni-SDC cermet anode fabricated from NiO-SDC composite powder for intermediate temperature SOFC. *Journal of Power Sources* 2006;157:754–7.
- [50] Li Chang-Jiu, Li Cheng-Xin, Xing Ya-Zhe, Gao Min, Yang Guan-Jun. Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC. *Solid State Ionics* 2006;177:2065–9.
- [51] Liu QL, Khor KA, Chan SH. High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode. *Journal of Power Sources* 2006;161:123–8.
- [52] Huang Bo, Ye XF, Wang SR, Nie HW, Shi J, Hu Q, et al. Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ for an SOFC running on methane fuel. *Journal of Power Sources* 2006;162:1172–81.
- [53] Andreadis GM, Podias AKM, Tsiakaras PE. The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation. *Journal of Power Sources* 2008;181:214–27.
- [54] Tietz Frank, Mai Andreas, Stöver Detlev. From powder properties to fuel cell performance. A holistic approach for SOFC cathode development. *Solid State Ionics* 2008;179:1509–15.
- [55] Gu Hongxia, Ran Ran, Zhou Wei, Shao Zongping, Jin Wanqin, Xu Nanping, et al. Solid-oxide fuel cell operated on in situ catalytic decomposition products of liquid hydrazine. *Journal of Power Sources* 2008;177:323–9.
- [56] Hu Jinyan, Lu Zhe, Chen Kongfa, Huang Xiqiang, Ai Na, Du Xiaobo, et al. Effect of composite pore-former on the fabrication and performance of anode-supported membranes for SOFCs. *Journal of Membrane Science* 2008; 318:445–51.
- [57] Chen Kongfa, Lu Zhe, Chen Xiangjun, Ai Na, Huang Xiqiang, Wei Bo, et al. Characteristics of NiO-YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;454:447–53.
- [58] Chen Kongfa, Lu Zhe, Ai Na, Chen Xiangjun, Huang Xiqiang, Su Wenhui. Experimental study on effect of compaction pressure on performance of SOFC anodes. *Journal of Power Sources* 2008;180:301–8.
- [59] Su Ren, Lü Kongfa Chen Zhe, Ai Na, Li Shuyan, Wei Bo, Su Wenhui. Novel in situ method (vacuum assisted electroless plating) modified porous cathode for solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2008; 10:844–7.

- [60] Zhou Wei, Ran Ran, Shao Zongping, Jin Wanqin, Xu Nanping. Evaluation of A-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ ($x > 0$) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 2008;182:24–31.
- [61] Zhang Xinge, Robertson Mark, Decès-Petit Cyrille, Xie Yongsong, Hui Rob, Qu Wei, et al. Solid oxide fuel cells with bi-layered electrolyte structure. *Journal of Power Sources* 2008;175:800–5.
- [62] Zhang Yaohui, Liu Jiang, Huang Xiqiang, Lu Zhe, Su Wenhui. Low temperature solid oxide fuel cell with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathode prepared by screen printing. *Solid State Ionics* 2008;179:250–5.

Chapitre 5

Simulation et modélisation numérique 2-D des
phénomènes de transfert
de chaleur et de masse

Chapitre 5

Simulation et modélisation numérique 2-D des phénomènes de transfert de chaleur et de masse

Introduction

L'enthalpie de formation de l'eau est l'origine de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique dans les piles à combustible. Dans le cas de la pile du type SOFC, le combustible et le comburant diffusent à travers les électrodes vers les interfaces avec l'électrolyte. En ces endroits, des réactions chimiques exothermiques et endothermiques auront lieu. De la chaleur, de l'électricité et de l'eau seront produit.

L'augmentation de température dans les électrodes et l'électrolyte de cette plie est due aux surtensions électriques et aussi à la chaleur dégagée par la réaction chimique.

Le but de cette présente partie est d'étudier le champ thermique et massique de l'hydrogène et celui de la vapeur d'eau d'une cellule de SOFC sous l'effet des épaisseurs des électrodes et de l'électrolyte.

I. Modèle physique

Dans le but de bien comprendre l'augmentation de température et la répartition de masse dans la partie solide de la pile à oxyde solide (SOFC) (Figure 5.1), une étude en 2-D de la température et de la fraction massique des espèces H_2 et H_2O suivant un plan perpendiculaire au sens de l'écoulement des gaz dans les canaux s'impose (Figure 5.2). Les champs de température et de masse obtenus seront discutés suivant les configurations géométriques: planaire à co-courant.

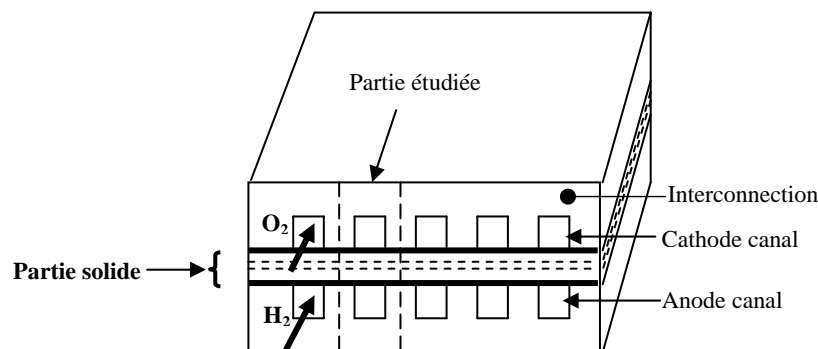


Figure 5.1: SOFC planaire à co-courant: la partie solide

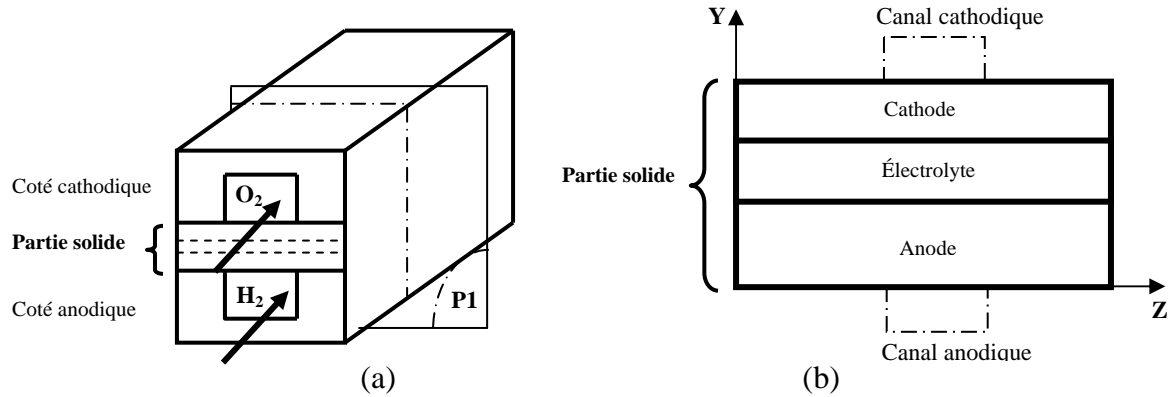


Figure 5.2: Domaine de calcul d'une pile à oxyde solide à co-courant.
(a): Plan d'étude P1 (b): Partie solide suivant P1

II. Modélisation mathématique

Equation d'énergie

Les surtensions d'activation, Ohmiques et celles dues aux concentrations dans une pile SOFC peuvent être minimiser par le bon choix de matériaux et des épaisseurs des électrodes et électrolyte et ainsi des paramètres physiques. L'augmentation de la température dans la partie solide est liée à tous ces paramètres qui limitent en valeur et en position de la répartition de température et de masse suite à ces polarisations qui se comportent comme des sources de chaleur lors du fonctionnement de la pile (naissance de courant). Le transfert de chaleur est par conduction et par convection dans les électrodes et par conduction pure dans l'électrolyte. Le champ de température dans cette partie solide est lié par l'équation d'énergie:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((\rho c_p u)_f T \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((\rho c_p v)_f T \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \phi \quad (115)$$

Où ' ϕ ' est le terme qui exprime la source de chaleur du type activation, Ohmique ou celle due à la réaction chimique. Il est fortement lié à la densité de courant de la pile. D'où un modèle bi-dimensionnel thermo-électrique qui sera résolu numériquement par un programme FORTRAN. Les deux premiers termes de l'équation (115) peuvent être négligé dans les calculs ; leur influence est minimale sur le champ de température.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \phi = 0 \quad (116)$$

La conductivité thermique λ est supposée de valeur (2 W/m K) et constante en tout point de la partie solide et pour l'intervale de température de fonctionnement. La source de chaleur ' ϕ ' prend différentes expressions suivant le type de source de chaleur. La chaleur dégagée par effet

Joule dans chaque partie; anode, cathode ou dans l'électrolyte d'une cellule de SOFC est de la forme:

$$\phi = \frac{j^2}{\sigma} \quad (117)$$

Où 'j' est la densité de courant supposée constante dans toute la pile. Les conductivités électriques dans les deux électrodes et ionique dans l'électrolyte sont données par les expressions suivante la référence [11]:

$$\sigma_{an} = \frac{95 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad (118)$$

$$\sigma_{ca} = \frac{42 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \quad (119)$$

$$\sigma_{elect.} = 3.34 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \quad (120)$$

La source de chaleur due aux surtensions d'activation prend place dans les deux électrodes. Son expression suivant l'approche de Tafel:

$$\phi = \eta \cdot j \quad (121)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (122)$$

Une étude bibliographique sur la densité de courant d'échange 'j₀' nous a permis de faire le choix de cette expression qui suit [12] (Voir Chapitre 2).

$$j_{0,elec} = \frac{RT}{nF} k_{elec} \exp\left(\frac{-E_{elec}}{RT}\right) \quad (123)$$

Où les valeurs de 'k_{an}' et 'k_{ca}' sont 6.54 10¹¹ et 2.35 10¹¹ (Ω⁻¹ m⁻²) et les énergies d'activation anodique et cathodique E_{an} et E_{ca} 1.4 10⁵ et 1.37 10⁵ (J/mol) respectivement.

Une partie de l'enthalpie de formation de l'eau qui n'a pas été transformée en électricité se transforme en chaleur. C'est l'énergie dégagée par la réaction chimique. Ce type de source de chaleur prend naissance dans l'interface anode / électrolyte. L'expression de cette densité de puissance thermique est donnée par :

$$\phi = \frac{T \cdot \Delta S \cdot j}{2 \cdot F} \quad (124)$$

L'expression de l'entropie est donnée par [13]:

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{pr}}{T} dT \quad (125)$$

$$C_{pr} = C_{pH_2O} - C_{pH_2} - 0.5C_{pO_2} \quad (126)$$

La chaleur spécifique de l'eau, de l'O₂ et de l'H₂O 'Cp' est exprimée en fonction de la température. Les coefficient ai sont donnés par la référence [14]:

$$C_p = \sum a_i \left(\frac{T}{1000} \right)^i, \quad (i=1,6) \quad (127)$$

Equation de conservation de masse

Le quantité de masse consommée (H₂) ou produite (H₂O) dans la partie solide d'une pile est représentée par le terme source 'Sk' dans l'équation de conservation de masse. Ce terme source de masse est fonction de la densité de courant 'j'. Les flux de masse considérés sont le flux de masse convectif et le flux de masse diffusif pour chaque espèce. D'où l'expression suivante:

$$\frac{\partial}{\partial x}((\rho u)_f \cdot X_k) + \frac{\partial}{\partial y}((\rho v)_f \cdot X_k) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial X_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial X_k}{\partial y} \right) + S_k \quad (128)$$

Où 'k' indique l'H₂O. Les expressions du terme source pour chaque espèce sont données comme suit:

$$S_{H_2O,an} = \frac{M_{H_2O} \cdot j}{2F} \quad (129)$$

III. Résolution numérique

La résolution numérique des équations de conservation d'énergie ou de masse est faite par la méthode des volumes finis. La programmation au langage (Fortran) est développée dans le but d'obtenir les deux champs; thermique et massique dans la partie solide; anode, électrolyte et dans la cathode de la pile SOFC type planaire à co-courant.

Les conditions aux limites:

Champ thermique: les conditions avec lesquelles nos résultats sont obtenus sont comme indiquées dans la (Figure 5.3).

Pour le coté (I):

$$(I): \frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad (II): \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad \text{et pour (III): } T = 1173 \text{ K}$$

$$✓ \text{ Conditions à l'interface cathode/canal cathodique: } T = T_{O_2}, \quad X_{O_2} = X_{O_2,air}$$

$$✓ \text{ Conditions à l'interface cathode/électrolyte: } X_{O_2} = 0$$

$$✓ \text{ Conditions à l'interface anode/électrolyte: } X_{H_2} = 0, \quad X_{H_2O} = 0$$

$$✓ \text{ Conditions à l'interface anode/canal anodique:}$$

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

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

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

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

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

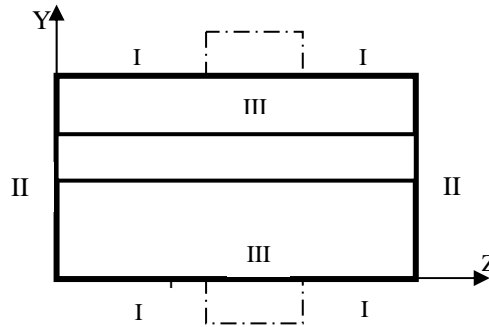


Figure 5.3: Conditions aux limites

IV. Résultats

Champs de température: Effet des sources de chaleur

Les résultats d'un modèle thermo-électrique montre l'effet des différents type de source de chaleur sur le champs de température dans la partie solide d'une cellule de la pile SOFC. L'effet Joule, l'énergie d'activation et la réaction chimique sont les trois types de sources de chaleur étudiés. La localisation et la valeur des hautes températures sont discutées dans un plan perpendiculaire au sens de l'écoulement des gaz. Pour tous les types de sources de chaleur, les températures maximales sont situées dans la partie au contact de l'interconnecteur. Ces régions se comportent comme des résistances aux propagations de chaleur.

D'un autre coté, dans la partie solide située entre deux canaux; l'un anodique et l'autre cathodique, l'augmentation de température reste faible. Celle-ci peut s'expliquer par l'évacuation de chaleur à travers les gaz circulant dans les canaux anodiques et cathodiques. Sous l'effet Joule, le maximum de température est situé dans l'électrolyte. ($T=1177.85$ K). la réaction chimique fait augmenter la température d'une façon la plus faible ($T=1173.53$ K) (Figure 5.4).

Champs de température: Effet des épaisseurs des électrodes et de l'électrolyte

La plus grande quantité de chaleur dégagée est dans le cas de SOFC à électrolyte supporté, dans les autres configurations géométriques (CG) anode ou cathode supportées, la chaleur est toujours localisée dans les endroits aux contacts de l'interconnecteur. Pour toutes les CG, la valeur maximale de la température est localisée dans l'électrolyte. (Figure 5.5).

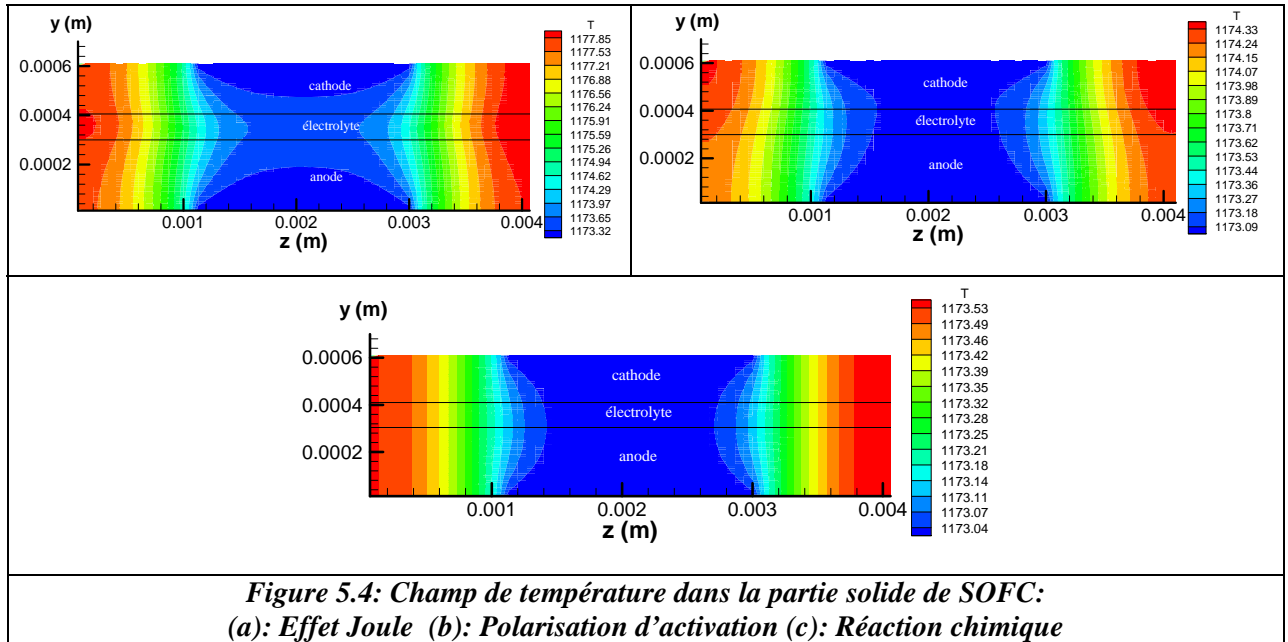


Figure 5.4: Champ de température dans la partie solide de SOFC: (a): Effet Joule (b): Polarisation d'activation (c): Réaction chimique

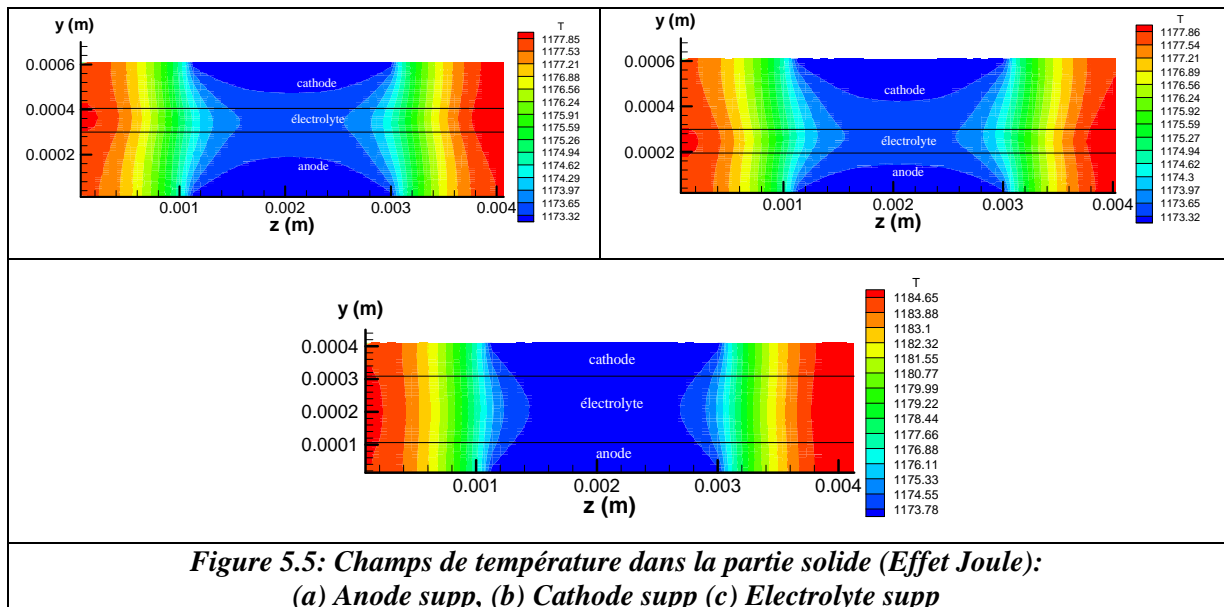


Figure 5.5: Champs de température dans la partie solide (Effet Joule): (a) Anode supp, (b) Cathode supp (c) Electrolyte supp

Champs massiques d'H₂ et d'H₂O en fonction de l'épaisseur de l'anode

Cas d'H₂: Le transfert de masse d'H₂ est de la face de l'anode en contact de gaz vers son interface avec l'électrolyte. A l'interface anode / électrolyte, la valeur maximale de la fraction massique d'H₂ décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de l'anode.

La masse d'H₂ n'atteint pas l'interface anode / électrolyte pour les épaisseurs épaisses mais elle l'atteint pour les petites épaisseurs. Pour toutes les épaisseurs, la masse d'H₂ est localisée dans les endroits situés en contact du canal anodique. La masse est uniformément transférée dans le cas des faibles épaisseurs. L'interface; lieu d'arrivée de la masse transférée est égale à l'épaisseur du canal anodique. Ces lieux deviennent plus larges et l'uniformité des fractions

massiques de l'H₂ disparaît avec l'augmentation de l'épaisseur de l'anode (figure 5-b-d). Suivant la direction transversale, la masse transférée est faible pour les petites épaisseurs de l'anode mais devient de plus en plus importante pour les grandes épaisseurs. C'est dans ce cas que toute l'interface anode / électrolyte est atteinte par la masse d'H₂ transférée (Figure 5.6).

Cas de l'H₂O: la quantité et la localisation de l'eau est aussi influencée par l'épaisseur de l'anode. Similairement aux champs massiques de l' H₂, celui de l' H₂O et pour les différentes épaisseurs de l'anode, Les plus grandes quantités se trouvent dans les piles SOFC à anodes épaisses. Leur localisation est dans l'interface anode / électrolyte en face des canaux pour les faibles épaisseurs. Pour les SOFC à anodes épaisses, au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, l'eau occupe de plus en plus la totalité de l'interface anode / électrolyte. Suivant le tableau 5.5, les valeurs maximales d'eau produite à l'interface anode / électrolyte augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de l'anode. Pour une épaisseur de 1500 μm, toute l'interface produit l'eau. La diffusion de l'eau se fait dans la direction opposée à celle de l'hydrogène. De l'interface anode / électrolyte vers la surface libre de l'anode en contact avec le carburant. Pour les deux; espèces l'H₂ ou l'H₂O, les quantités de masse importantes sont localisées dans le prolongement entre deux canaux; l'un anodique et l'autre cathodique. Ils occupent la totalité de l'interface anode / électrolyte pour les grands épaisseurs. La localisation d'eau produite est liée étroitement à la diffusion de l'hydrogène Ce dernier est lié lui aussi à l'épaisseur de l'anode (Figure 5.7).

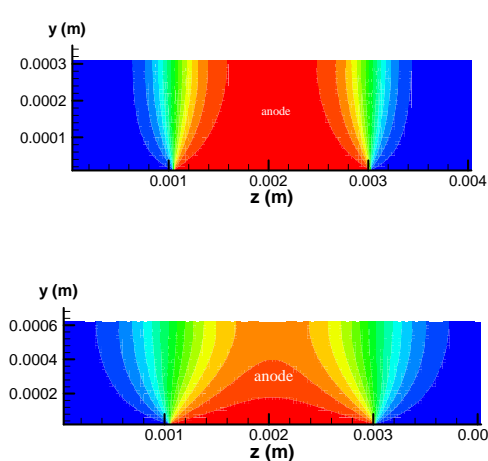


Figure .5.6: Fractions massique d'H₂ pour les différentes épaisseurs de l'anode (μm): (a):300 (b): 600

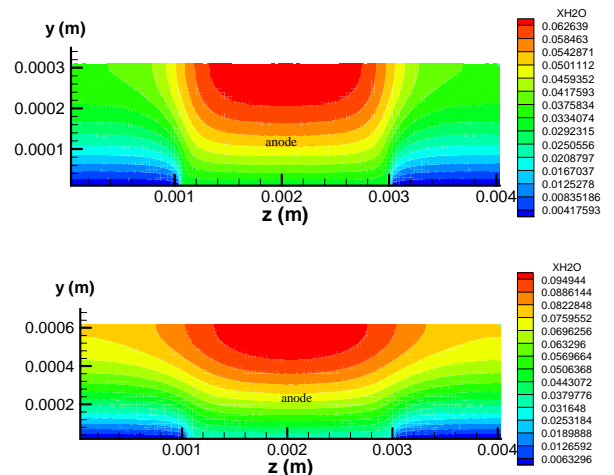


Figure 5.7: Fractions massique d'H₂O pour les différentes épaisseurs de l'anode (μm): (a): 300, (b): 600

Conclusion

Le champ de température et celui de masse (fraction massique) dans l'anode et dans l'électrolyte d'une cellule SOFC à co-courant est calculé suivant un modèle 2-D.

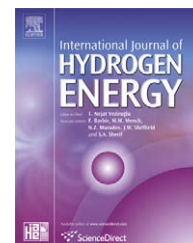
Les résultats d'un programme en FORTRAN d'un modèle thermodynamique et électrique est résolu par la méthode des volumes finis montre l'effet des épaisseurs des électrodes et celui de l'électrolyte sur les valeurs maximales des températures et des fractions massiques ainsi que leurs localisation à travers la partie solide d'une pile à oxyde solide. Ces champs 2-D sont analysés suivant un plan perpendiculaire au sens de l'écoulement des gaz (écoulement co-courant). La valeur maximale de la température est localisée suivant la nature de la source de chaleur, effet Joule, due aux surtensions d'activation ou à la réaction chimique. Leur propagation est en fonction des épaisseurs des électrodes et de celle de l'électrolyte. Les plus grandes élévations de température sont causées par l'effet Joule.

Concernant la localisation des hautes températures, c'est au contact avec l'interconnecteur qu'on a les températures les plus élevées. Ces régions se comportent comme des barrières pour la propagation de la chaleur. A l'opposé, les endroits situés entre deux canaux, l'un anodique et l'autre cathodique, présentent moins d'élévation de température. C'est à cause de l'évacuation de la chaleur à travers les gaz circulant dans le canal anodique et celui circulant dans le canal cathodique. La propagation de la chaleur à travers les différentes parties solide de la pile SOFC est plus importante dans le cas des plus grands épaisseurs. Les champs massiques d' H_2 et d' H_2O sont aussi liés étroitement aux épaisseurs de l'anode. L' H_2 atteint toute l'interface anode / électrolyte pour les épaisseurs importants. Sa diffusion vers l'interface en face du canal anodique est rapide dans la cas des faibles épaisseurs de l'anode. Similairement, l' H_2O , est localement produit dans l'interface anode / électrolyte. Sa production est dans toute l'interface pour les grandes épaisseurs de l'anode. La diffusion de l' H_2O est semblable à celle de l' H_2 . C'est suivant les épaisseurs de l'anode que le transfert des deux espèces dans le prolongement des deux canaux (anodique/cathodique) se fait; uniformément est rapidement dans le cas des faibles épaisseurs.

References

- [1] Jason LeMasters, Thermal stress analysis of Ica-based solid oxide fuel cells. Master of Science in Mechanical Engineering, 2004. Georgia Institute of Technology.
- [2] Eduardo Hernandez-Pacheco, Electro-thermal model for a solid oxide fuel cell. Doctor of Philosophy, 2004. Grand Forks, North Dakota.
- [3] Srividya Valluru, Steady state thermal stress analyses of two-dimensional and three-dimensional solid oxide fuel cells. Master of Science in Mechanical Engineering, 2005. West Virginia University.
- [4] 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*, 125, 2004, 62–69.
- [5] 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* 46, 2003, 809–821.
- [6] 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. The 6th KSME-JSME. KJ.01 2005.3.20-3.23 Jeju, Korea.*
- [7] David L. Damm, Andrei G. Fedorov. Radiation heat transfer in sofc materials and components, *Journal of Power Sources* 143, 2005, 158–165.
- [8] 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* 47, 2006, 2319–2328.
- [9] P.F. van den Oosterkamp Critical issues in heat transfer for fuel cell systems *Energy Conversion and Management*, 2006.
- [10] K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. Smallwood Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes *Journal of Power Sources*, 2005.
- [13] P. Mandin, C. Bernay, S. Tran-Dac, A. Broto, D. Abes, and M. Cassir. SOFC Modelling and Numerical Simulation of Performance, *Journal Fuel cells* 06, 2006, No1, 71-78.
- [12] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N. P. Brandon. Anode supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model based study state performance. *Journal of power sources*, 138, 2004, 120-136.
- [14] Yixin Lu, Numerical Simulation of a flat tube high power density Solid Oxide Fuel Cell. PhD thesis, 2005
- [11] Yixiang Shi, Ningsheng Cai, Chen Li. Numerical modelling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *Journal of Power Sources*, 164, 2007, 639–648.
- [12] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N. P. Brandon. Anode supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model based study state performance. *Journal of power sources*, 138, 2004, 120-136.
- [13] P. Mandin, C. Bernay, S. Tran-Dac, A. Broto, D. Abes, and M. Cassir. SOFC Modelling and Numerical Simulation of Performance, *Journal Fuel cells* 06, 2006, No1, 71-78.
- [14] Yixin Lu, Numerical Simulation of a flat tube high power density Solid Oxide Fuel Cell. PhD thesis, 2005

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Temperature field, H₂ and H₂O mass transfer in SOFC single cell: Electrode and electrolyte thickness effects

Bariza Zitouni^a, Hocine Ben Moussa^{a,*}, Kafja Oulmi^b, Slimane Saighi^a, Khaled Chetehouna^c

^aLaboratoire d'étude des systèmes énergétiques industriels (LESEI), Université de Batna, Batna, Algeria

^bLaboratoire de chimie et de chimie de l'environnement, Université de Batna, Batna, Algeria

^cLaboratoire Énergétique Explosions Structures (LEES). ENSI, Bourges, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 June 2008

Received in revised form

11 December 2008

Accepted 24 December 2008

Available online 30 January 2009

Keywords:

SOFC

Temperature

Mass

Heat source

Electrode thickness

Electrolyte thickness

ABSTRACT

The temperature increment in electrodes and electrolyte of a fuel cell is mainly attributed to the chemical reaction and the irreversibilities. The aim of this work is to study the increasing temperature of a SOFC single cell under the influence of the electrode and electrolyte thicknesses for its type of heat source. The hydrogen and water field are also discussed according to anode thickness.

The results of a self-developed mathematical model show the increasing temperature in the solid side of SOFC; anode, electrolyte and cathode by heat source types "Joule effect" at the several geometric configurations of SOFC. The maximum temperature value is also discussed for several cathode thicknesses under the activation polarization effect. Moreover, mass transfer for both hydrogen and water is studied according to anode thickness.

© 2009 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells appear to be as one of the means of energy production in future, in parallel renewable energies, because they do not produce pollutants when the used fuel is pure hydrogen. The researches are essentially concentrated on the development of new materials, on the modeling studies on the complete development of SOFC systems. A Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) usually works at high temperatures, in the order of 600 up to 1000 °C. These high temperatures can, to a certain extent, be advantageous because released heat can be made profitable for other thermal systems. However, the constraints resulting on the choice from the materials limit the technological developments and involve high costs. Also, the major stake of current research in the field of the SOFC is

to decrease the operating temperature while preserving optimal properties [1].

The objective of this work is to locate the maximum temperature value in every cell element. For an effective development of this electrochemical system, a thermal theoretical study is essential in order to understand better the phenomena occurring inside the cell and to predict the cell's operation when the functional, structural and geometrical parameters are changed. A large number of physical parameters must be taken into consideration such as thermal and electric conductivities, electrodes and electrolyte dimension.

Before the development of the present work, several previous works were approached. Jason LeMasters [2] developed a computing code in finite difference, capable of executing preliminary conception calculations for the

* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 81 21 43.

E-mail address: h2sofc@gmail.com (H.B. Moussa).

Nomenclature	
T	temperature, K
j	current density, $A m^{-2}$
j_0	exchange current density, $A m^{-2}$
R	gas constant, $J mol^{-1} K^{-1}$
F	Faraday's constant, $C mol^{-1}$
C_p	specific heat, $J kg^{-1} K^{-1}$
ΔH_r	enthalpy, $J mol^{-1}$
ΔS	entropy, $J mol^{-1} K^{-1}$
a	coefficient
K	pre-exponential factor of the exchange current density, $A m^{-2}$
E	activation energy, $kJ mol^{-1}$
X	mass fraction
<i>Greek symbols</i>	
ρ	mass density, kg/m^3
λ	thermal conductivity, $W m^{-1} K^{-1}$
φ	heat source, $W m^{-3}$
η	overpotential, Volt
σ	electric conductivity, $\Omega^{-1} m^{-1}$
<i>Subscripts and superscripts</i>	
SOFC	solid oxide fuel cell
H ₂	hydrogen
H ₂ O	water
an	anode
ca	cathode
elect	electrode
elec	electrolyte
Ref	reference
Eff	effective
k	H ₂ or H ₂ O

analysis of the thermal stresses which can take place in solid oxide fuel cells. The model operates in steady state conditions. The code was minutely adapted to include significant changes, new heat sources, flow conditions and various properties of the fluids. This code was compared with the FLUENT commercial code. Eduardo Hernandez Pacheco [3] exposed an electrochemical thermal model to simulate the performance of a solid oxide fuel cell for different operating conditions and geometrical factors. The temperature, current and gas distribution were calculated with the model in various areas. The modeling result predictions showed good results, for weak temperature gradients inside the cell. Srividya Valuru [4] at his work characterizes the thermal stresses during the fuel functioning cells with a planar solid oxide fuel cell. The thermal stresses are calculated from the temperature fields by using code ANSYS. An analysis approach of thermal stresses is implemented by a model into two and three dimensions. V. Srikar et al. [5], were interested in miniaturized SOFCs. They consider a planar configuration, electrolyte supported by using a simple analytical model. The analysis of energy loss because of the conduction of heat emphasizes the importance of the thermal insulation. This analysis with geometrical considerations, allows the identification of a structure which reduces simultaneously heat losses and assures a good sufficient stability. Jinliang Yuan et al. [6] proceed to a three-dimensional numerical analysis of the gas flow and the thermal transfer in SOFC anodic channel. They show that among the diverse parameters, the channel configuration and the properties of the porous anodic layer have significant effects on gas flow as well as on the thermal transfer. Masayuki Suzuki et al. [7], suggest a series of numerical simulations to see the influence of coupled heat and mass transfers with electrochemical reactions in a cell of the planar SOFC. The results show that the tension losses are mainly due to the internal resistance in the interconnector and the activation overpotential in electrodes. The temperature difference in the cell becomes bigger when the cell length increases. Based on the results, they propose an improved conception of cell, which uses a material of low electric resistance and high thermal conductivity. The tension

calculated for this cell was approximately 7–10% higher than of the conventional cell, moreover, the maximal temperature is reduced from 10 to 40 K. L. David et al. [8], studied the radiative transfer in electrodes and electrolyte, as well as radiative transfer between the fuel and the channels conveying the oxygen flow. They discussed the radiative effects in materials constituting SOFC. Y. Inui et al. [9], concentrate on the problem of the ceramics' lifetime used in SOFCs and conclude that very high temperatures cause thermal stress in ceramics. The temperature distribution in the cell should be kept as constant as possible during the load operation. By considering this fact, the authors optimize numerically operating parameters as temperature of admittance gas. P.F. van den Oosterkamp [10] mentions that the current state of the art of the development of the fuel cells rests on the knowledge of the thermal transfer phenomena. K.J. Daun et al. [11] show that because of their high operating temperatures, the radiative thermal transfer can play a significant role in the electrodes and the electrolyte layers of solid oxide fuel cells. They present a detailed characterization of the radiative and thermo physical properties of the composite materials, which are used to define a simple two-dimensional model incorporating the characteristics of thermal transfer of the electrode and the electrolyte layers of planar SOFC. Thus, the importance of the radiative transfers is evaluated by comparing the field of temperature obtained using a conduction model with that obtained by using a model coupled with conduction/radiation. The results show that the thermal transfer by radiation has a negligible effect at temperature field in these components and must not be adapted in the complete thermal models of planar SOFC.

In order to understand well the increasing temperature in the solid component of a SOFC, our work presents a bi-dimensional temperature distribution according to a perpendicular direction to the gas flow. A thermo-electrical mode is solved using a FORTRAN self-programming. The temperature values as well as the hydrogen, the water mass fraction and their locations are discussed and analyzed across the electrodes and the electrolyte of a SOFC single cell with several geometric configurations.

2. Mathematical modeling

2.1. Energy equation

The total overpotential of a cell is the sum of the activation polarization, the diffusion polarization, the reaction polarization and the ohmic polarization. This overpotential can be minimized by the choices of materials, the geometry and the operating parameters of the cell such as temperature, pressure, and flow. The increase in the temperature in the solid part of the cell is due to these polarizations which behave like heat sources.

Thermal energy is transported by conduction and by convection at the electrode and by conduction at the electrolyte with effect of several heat sources. Two-dimensional mathematical modeling and stationary of the thermoelectric phenomenon in solid part according to P1 plan (Fig. 1) are expressed by the energy equation giving the field of temperature:

$$\frac{\partial}{\partial x}((\rho C_p u)_f T) + \frac{\partial}{\partial y}((\rho C_p v)_f T) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \phi \quad (1)$$

with negligible convective term, Eq. (1) become:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \phi = 0 \quad (2)$$

Thermal conductivity λ is supposed to be constant in the interval of operating temperature. The heat source ϕ takes various expressions according to the heat source type. The heat loosed by Joule effect in three solid parts anode, cathode and electrolyte of the single cell is given by:

$$\phi = \frac{j^2}{\sigma} \quad (3)$$

where j is the current density that we suppose as constant in all the cell.

The anode, electrolyte and cathode electric conductivities are calculated according to the expressions given by [12]:

$$\sigma_{an} = \frac{95 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad (4)$$

$$\sigma_{ca} = \frac{42 \times 10^6}{T} \cdot \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \quad (5)$$

$$\sigma_{elect} = (3.34 \times 10^4) \cdot \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \quad (6)$$

The activation losses are the other sources of thermal energy which cause a temperature increment and originate in the electrodes. The expressions of the activation losses in the anode and the cathode are expressed according to the Tafel approach.

$$\phi = \eta \cdot j \quad (7)$$

$$\eta = \frac{(R \cdot T)}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (8)$$

Exchange current density j_0 is given by [13]:

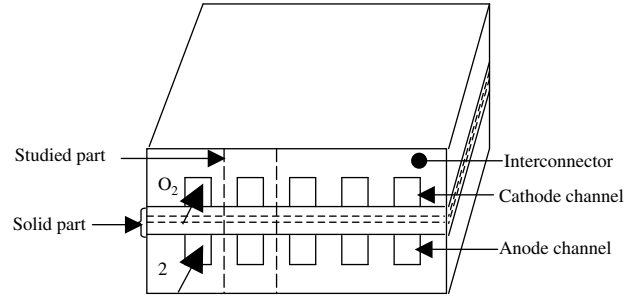


Fig. 1 – SOFC calculation field.

$$j_{0,elec} = \frac{RT}{nF} k_{elec} \exp\left(\frac{-E_{elec}}{RT}\right) \quad (9)$$

The K_{an} and K_{ca} values are 6.54×10^{11} and 2.35×10^{11} ($\Omega^{-1} m^{-2}$), respectively. E_{an} and E_{ca} values are 1.4×10^5 and 1.37×10^5 ($J mol^{-1}$), respectively.

A part of the water enthalpy formation which is not transformed into electricity is transformed into heat and this will take place at the interface of the anode/electrolyte. The expression of this density power thermal is given by:

$$\phi = \frac{T \cdot \Delta S \cdot j}{2F} \quad (10)$$

where the entropy is expressed by [14]:

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{pr}}{T} dT \quad (11)$$

$$C_{pr} = C_{pH_2O} - C_{pH_2} - 0.5C_{pO_2} \quad (12)$$

The water, hydrogen, oxygen specific heats, C_p , are expressed according to the temperature. The coefficients a_i are given by the following expression [15]:

$$C_p = \Sigma a_i \left(\frac{T}{1000}\right)^i, \quad (i = 1, 6) \quad (13)$$

2.2. Mass conservation equation

The hydrogen mass consumed and the water mass produced are expressed by the source term in the mass conservation equation. The mass source term is a function of the cell current density. The equation of mass transfer at the anode compartment takes into consideration two types of flow, convective and diffusive flows. Its form is:

$$\frac{\partial}{\partial x}((\rho u)_f \cdot X_k) + \frac{\partial}{\partial y}((\rho v)_f \cdot X_k) = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial X_k}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D \frac{\partial X_k}{\partial y}\right) + S_k \quad (14)$$

Table 1 – Numerical values [16–19].

Parameters	Anode (Ni-YSZ)	Electrolyte (YSZ)	Cathode (LSM)	Units
λ	2	2	2	$W m^{-1} K^{-1}$
D_{eff}	7.82E-4	/	1.88E-4	$m^2 s^{-1}$

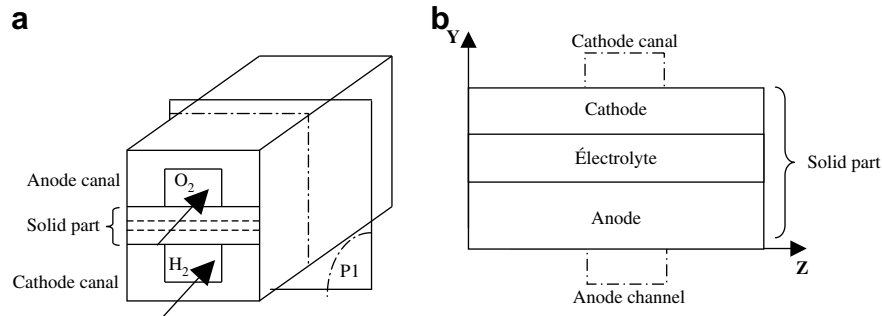


Fig. 2 – SOFC field calculation (a) SOFC studied part and (b) solid part.

Numerical values are given in Table 1. The porosity in the two electrodes is not taken into consideration. The mass term source S for the hydrogen consumption or water production is expressed as follows:

$$S_{H_2,an} = -\frac{M_{H_2} \cdot j}{2F} \quad (15)$$

$$S_{H_2O,an} = \frac{M_{H_2O} \cdot j}{2F} \quad (16)$$

3. Numerical resolution

The numerical resolution of the energy equation is made by using the finite volume method. The solid parts of the cell; anode, electrolyte and cathode were discretised (Fig. 2). The discretization scheme used is the central-difference scheme. A program written in Fortran language was developed in order to obtain the temperature field. The energy Eq. (1) is expressed in a control volume by:

$$\int_n^s \int_w^e \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \phi \right) dx dy = 0 \quad (17)$$

The boundary conditions are with respect to the surface (Fig. 3). For side (I): $\partial T / \partial y = 0$, (II): $\partial T / \partial z = 0$, and for (III): $T = 1173 \text{ K}$

4. Results

4.1. Temperature field under heat sources effect according to P1 plan

The results of a thermo-electrical model show the effect of various polarizations at the solid part of SOFC single cell. Joule effect, heat due to the electrochemical reaction and that due to the activation losses are the results of the heat sources. The temperature increment in the solid part of the cell is analyzed toward two different plans. Table 2 contains the temperature maximum values for each heat source type.

In this plan and for all the heat sources, the highest temperatures are in sites situated in contact with the inter-connector. These regions behave as a resistance to the heat propagation. On the other hand, the cell solid part situated between two channels (anode and cathode), the temperature became weak and this can be explained by the heat

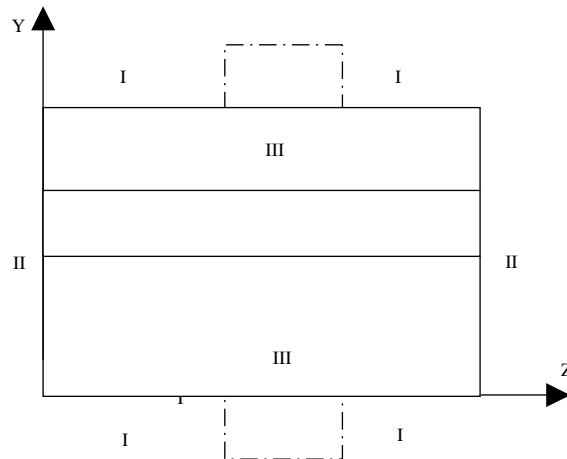


Fig. 3 – Boundary conditions with respect to P1.

Table 2 – Maximum temperature values with several heat losses.

Plan	Joule effect	Activation losses	Chemical reaction
(P1)	1177.85	1174.33	1173.53

evacuation through anode and cathode gas flow channels. Under the Joule effect, the maximum temperature is obtained at the electrolyte. This type of source creates the highest heat quantity ($T = 1177.85$ K). Chemical reaction creates the lowest heat source ($T = 1173.53$ K) (Fig. 4).

4.2. Temperature field under electrode and electrolyte thicknesses (Joule effect)

The greatest quantity of released heat is in the case of an electrolyte supported SOFC than the other configurations (anode and cathode supported) (Table 3). Heat is localised at the places in contact with the interconnector. For all the geometrical configurations, the maximum temperature value is always located in the electrolyte. The solid part located between the two anode and cathode channels does not present rise in temperature. The propagation of heat is more important in the case of the electrodes

Table 3 – Maximum temperature values under several component thickness: Joule effect.

Anode/electrolyte/cathode (μm)	T (K)
Electrolyte supported	1184.65
Cathode supported	1177.86
Anode supported	1177.85

supported than in the case of the electrolyte supported (see Fig. 5).

4.3. Temperature field under cathode thickness (activation polarization heat source)

Activation polarization heat losses are more important in cathode than in the anode. Temperature maximum value is at the same cathode locations in contact with the interconnector. Cathode thicknesses have no effect at the value or at the heat field propagation (Table 4) and (Fig. 6).

4.4. Effect of anode thickness at H_2 and H_2O mass fraction

4.4.1. H_2

At the anode/electrolyte interface, the maximum value of hydrogen mass decreases as the anode thickness increases

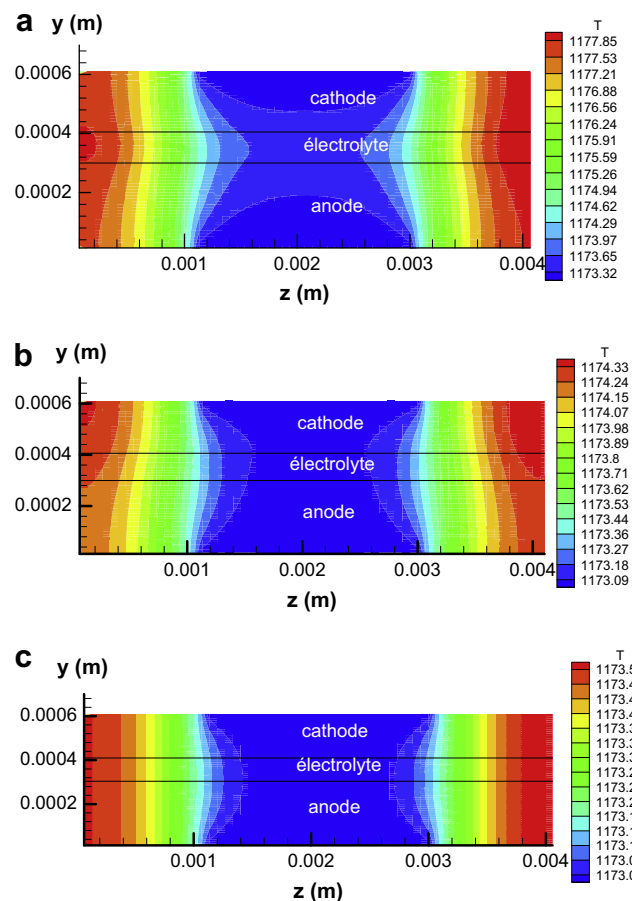


Fig. 4 – Temperature field at the solid part of SOFC with respect to P1: (a) joule effect, (b) activation polarization and (c) chemical reaction.

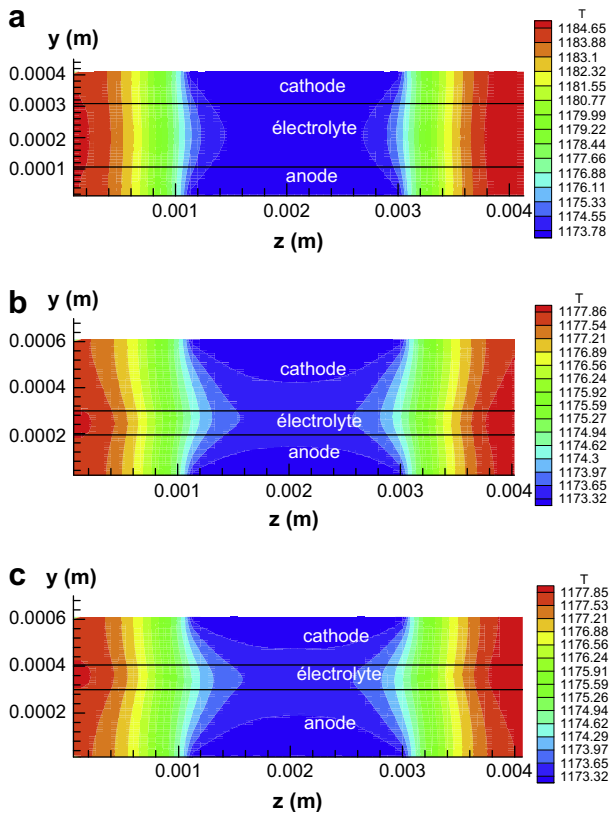


Fig. 5 – Temperature field under Joule effect at solid part of SOFC single cell: (a) electrolyte supported, (b) cathode supported and (c) anode supported.

(see Table 5). H_2 mass does not reach the interface for the high anode thickness compared to the thin one (Fig. 7). For all the anode thickness, hydrogen mass is located at the site situated in contact with the anode channel. The hydrogen mass transfer is from the anode channel to the interface with electrolyte. The mass transferred is high with weak anode thickness. The mass transfer according to the transversal direction is weak for the thin anode but more important and reached all the anode/electrolyte interfaces (Fig. 7d).

4.4.2. H_2O

Water localization is also influenced by anode thickness (Fig. 8). The highest value is obtained for high anode thickness. According to Table 6, the maximum value of water fraction at the anode/electrolyte interface increases as the anode thickness increases. Water quantities produced at the interface are high. It is very easy that the water production site is the interface opposite to the canals for the thin anode. Water

Table 4 – Maximum temperature value under several cathode thicknesses: polarization activation.

Thickness (μm) Anode/electrolyte/cathode	T (K)
300/100/200	1174.33
300/100/400	1174.01
300/100/600	1174.02

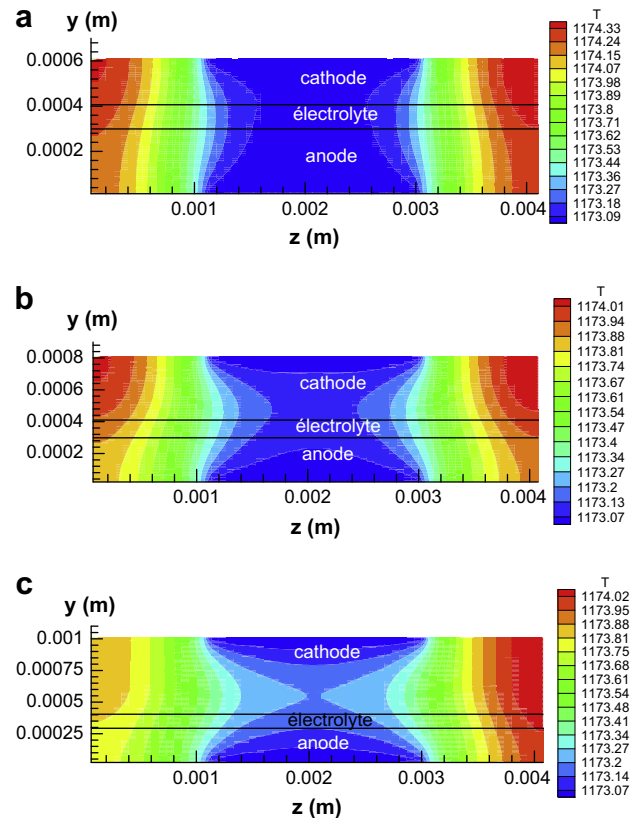


Fig. 6 – Temperature field under activation polarization for cathode thickness (μm): (a) 200, (b) 400 and (c) 600.

production becomes larger as the anode thickness increases. For the anode thickness values about 600–1500 μm all the interface contains water. As for the hydrogen, the water diffuses in the transversal direction in the case of a thicker anode and not in a case of a less thick anode.

For both the H_2 and H_2O , the biggest mass quantities are at the middle anode. It becomes important at all the interface face at the highest anode thickness (Figs. 7d and 8).

5. Conclusion

The field of temperature, hydrogen and water mass in the electrode and the electrolyte of a SOFC single cell are calculated in two dimensions. Joule effect, heat due to the

Table 5 – Maximum value of hydrogen fraction at anode/electrolyte interface.

Anode thickness (μm)	Hydrogen fraction at anode/electrolyte interface (%)
100	0.9088
300	0.9081
600	0.8487
1500	0.4243

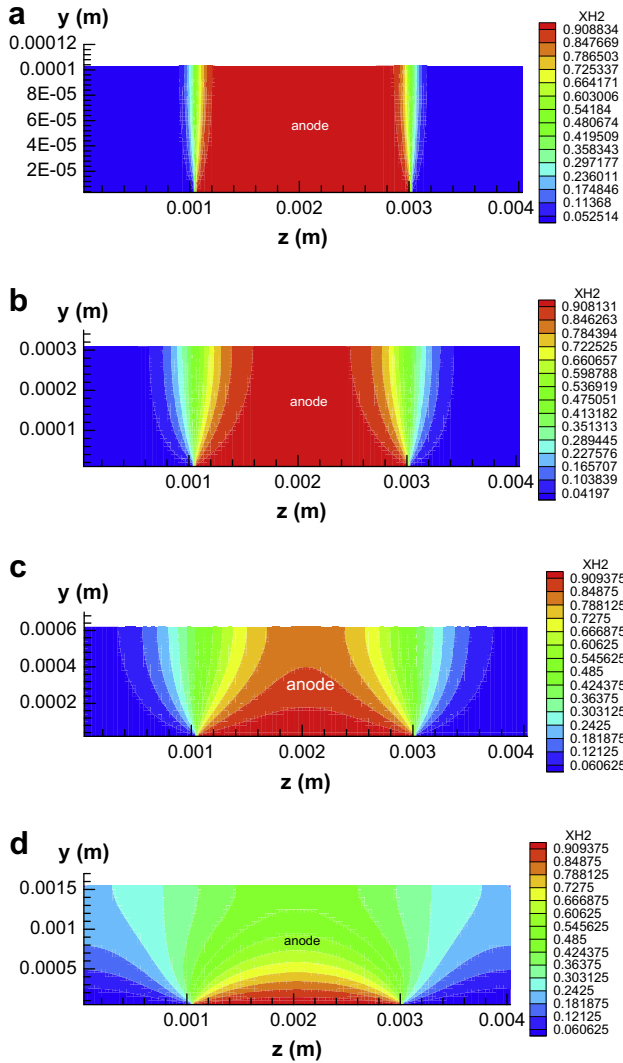


Fig. 7 – H₂ field fraction for anode thickness (μm): (a) 100, (b) 300, (c) 600 and (d) 1500.

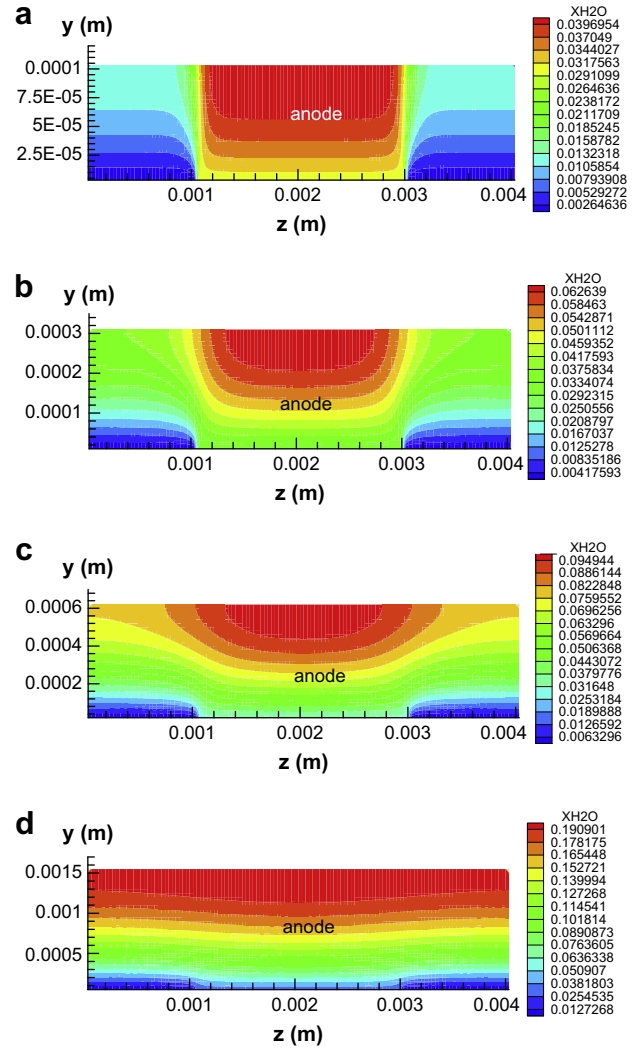


Fig. 8 – H₂O field fraction for anode thickness (μm): (a) 100, (b) 300, (c) 600 and (d) 1500.

electrochemical reaction and due to the activation losses are the heat sources for the increase in temperature. The results of this numerical thermodynamic–electrical model, solved by finite volume method and resolved by self-programming (FORTRAN), show the effect of the heat sources and electrode and electrolyte thicknesses as the temperature increases. The temperature values at the SOFC solid part are presented following a perpendicular plan to the gas flow direction. The maximum temperature values are localised according to the heat source nature. There propagation is a function of the electrode and the electrolyte thicknesses. Moreover, the maximum temperature values are localised at the anode/electrolyte interface, at the electrolyte and at the cathode, respectively, under the effect of the chemical reaction, Joule effect and activation overpotential. The maximum temperature values are caused by the Joule effect. The chemical reaction induced the increase of lower temperature values. The highest temperature values are situated in contact at the interconnector; this region behaves as a barrier to the heat propagation. The evacuations of the heat through anode and

cathode gas flow channels cause temperature decrement. The highest temperature value is in the electrolyte supported under Joule effect and at the cathode with high thickness under activation polarization heat losses. Heat propagation is more important through high thickness. Furthermore, hydrogen and water mass transfers are function of the anode thickness. All the hydrogen mass reach the anode/electrolyte interface when the anode thickness is high. Its diffusion is fast to the interface opposite to channel when the thickness is not

Table 6 – Maximum value of water fraction at anode/electrolyte interface.

Anode thickness (μm)	Water fraction at anode/electrolyte interface (%)
100	0.0397
300	0.0626
600	0.0949
1500	0.1909

so high. Similarly, the water production is local; opposite to the channel when the SOFC has a thin anode. Water production takes place in all the interfaces when the anode is thicker.

REFERENCES

- [1] Yan Aiyu, Maragou Vasiliki, Arico Antonino, Cheng Mojie, Tsiakaras Panagiotis. Investigation of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} based cathode SOFC: II. The effect of CO₂ on the chemical stability. *Appl Catal B Environ* 2007;76:320–7.
- [2] Jason LeMasters. Thermal stress analysis of lca-based solid oxide fuel cells. Master of Science in Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology; 2004.
- [3] Eduardo Hernandez-Pacheco. Electro-thermal model for a solid oxide fuel cell. PhD, Grand Forks, North Dakota; 2004.
- [4] Srividya Valluru. Steady state thermal stress analyses of two-dimensional and three-dimensional solid oxide fuel cells. Master of Science in Mechanical Engineering, West Virginia University; 2005.
- [5] Srikar VT, Turner Kevin T, Andrew Ie Tze Yung, Mark Spearing S. Structural design considerations for micro machined solid-oxide fuel cells. *J Power Sources* 2004;125:62–9.
- [6] Yuan Jinliang, Rokni Masoud, Sunden Bengt. Three-dimensional computational analysis of gas and heat transport phenomena in ducts relevant for anode-supported solid oxide fuel cells. *Int J Heat Mass Trans* 2003;46:809–21.
- [7] Masayuki Suzuki, Koji Fukagata, Naoki Shikazono, Nobuhide Kasagi. Numerical analysis of temperature and potential distributions in planar-type SOFC. In: The sixth KSME-JSME thermal and fluids engineering conference, KJ.01 2005.3.20–3.23, Jeju, Korea.
- [8] David L, Andrei Damm, Fedorov G. Radiation heat transfer in soft materials and components. *J Power Sources* 2005;143:158–65.
- [9] Inui Y, Ito N, Nakajima T, Urata A. Analytical investigation on cell temperature control method of planar solid oxide fuel cell. *Energy Convers Manage* 2006;47:2319–28.
- [10] van den Oosterkamp PF. Critical issues in heat transfer for fuel cell systems. *Energy Convers Manage* 2006.
- [11] Daun KJ, Beale SB, Liu F, Smallwood GJ. Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *J Power Sources* 2006;157:302–10.
- [12] Shi Yixiang, Cai Ningsheng, Li Chen. Numerical modelling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *J Power Sources* 2007;164:639–48.
- [13] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model based study state performance. *J Power Sources* 2004;138:120–36.
- [14] Mandin P, Bernay C, Tran-Dac S, Broto A, Abes D, Cassir M. SOFC modelling and numerical simulation of performance. *J Fuel Cells* 2006;6(1):71–8.
- [15] Yixin Lu. Numerical simulation of a flat tube high power density solid oxide fuel cell. PhD thesis; 2005.
- [16] Suryanarayana Raju Pakalapati. A new reduced order model for solid oxide fuel cells. PhD thesis; 2006.
- [17] Li PW, Chan SP, Chyu MK. Novel gas distributors and optimization for high power density in fuel cells. *J Power Sources* 2005;140:311–8.
- [18] Hwang JJ, Chen CK, Lai DY. Detailed characteristic comparison between planar and MOLB-type SOFCs. *J Power Sources* 2005;140:235–42.
- [19] Kakaç S, Pramuanjaroenkij A, Zhou XY. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:761–86.

Conclusion générale

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique. Ce phénomène est accompagné d'un dégagement d'eau et 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-} (phénomène endothermique), 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 (phénomène exothermique).

D'autre part, la performance de la pile, donnée par la courbe courant-tension (I-U), est liée aux paramètres physiques (pression, température, les fractions massiques, etc.) C'est sur la base de l'effet de ces paramètres que cette étude est menée.

Les valeurs locales de la température dans les deux électrodes et l'électrolyte solide et celle des fractions massique des espèces H_2 , H_2O et de O_2 dans les électrodes poreuse du SOFC sont conditionnées par les phénomènes de transfert. Les paramètres d'entrée; le débit la qualité du combustible et celle du comburant, les dimensions de la pile et la structure des milieux poreux ont sans doute un effet sur la répartition des espèces et de la température dans la partie solide de la pile (deux électrodes et électrolyte).

Vu la complexité des phénomènes d'une part et les divers modèles mathématiques consultés dans la bibliographie sur les différentes expressions décrivant la tension de la pile SOFC, les différentes surtensions; surtension d'activation, surtension de concentration et Ohmique (divers lois de conductivité électrique et ionique) et les phénomènes de transfert de chaleur et de masse, le chapitre deux de cette présente thèse montre les différentes expressions utiliser par les auteurs travaillant dans ce domaine SOFC.

Cette revue bibliographique ainsi que celle de la présentation de la pile SOFC du chapitre un nous a permis de faire un ensemble d'étude au nombre de quatre.

Un choix est fait sur des lois décrivant la performance de la pile et suivi d'une application numérique nous a permis de comprendre l'utilité des expressions des surtensions et leur participation dans la valeur de la tension de cette pile. Au cours de cette première étude zéro dimension 0-D (chapitre 3), la température, les fractions massiques des espèces ainsi que les paramètres thermodynamiques déterminent la performance de la pile. Ce modèle repose sur une multitude d'hypothèses tel que l'homogénéité de la répartition de la température et de celle des fractions massiques.

Dans le chapitre 4, on essaye de surmonter cette hypothèse à travers deux modèles de calculs. Le premier modèle vise à voir la variation de la température sous l'effet même de plusieurs

paramètres tel que la configuration géométrique, les paramètres de fonctionnement et type de matériaux de la pile. Les résultats sont discutés suivant les différents types de source de chaleur. Le second modèle présente la répartition des fractions massiques de l'hydrogène et de l'eau. La performance de la pile décrite par sa densité de puissance est aussi discutée. Notre troisième étude numérique est une modélisation bidimensionnelle des phénomènes thermiques et massiques. Des champs de température et de masse sont discutés suivant les épaisseurs et le type de source thermique ou massique.

Cette multi modélisation numérique, 0-D, 1-D et 2-D des phénomènes de transfert de masse et de chaleur abordée pour une cellule de la pile SOFC type planaire à co-courant fonctionnant aux températures intermédiaires a une importance sur la compréhension des phénomènes électrochimiques et thermiques intervenant dans le bon fonctionnement de la pile SOFC.

Nos résultats trouvés par les modèles de calcul adaptés confronte ceux trouver par les auteurs indiqués dans les référence. Comme perspective à cette étude, on souhaite refaire l'étude unidimensionnelle et bidimensionnelle avec des densités de courant variables.

Résumé

Cette thèse constitue une contribution à l'étude des systèmes de conversion d'énergie électrique avec composants électrochimiques. La pile à combustible à électrolyte solide (SOFC) est l'un de ces systèmes. Elle est utilisée pour la production de l'énergie électrique ou /et thermique.

Notre objectif est l'étude numérique des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans la pile à combustible à électrolyte solide SOFC. Sous l'effet des paramètres physiques, géométriques et les différentes pertes, les phénomènes de transfert de chaleur et de masse sont discutés en utilisant différents modèles mathématiques. Ces phénomènes ont un effet sur la performance de la pile.

ملخص

تعتبر أطروحة الدكتوراء هذه مساهمة في دراسة المحولات ذات المركبات الكهروكيميائية إلى الطاقة الكهربائية. الخلية الوقودية ذات نوات صلبة (SOFC) عبارة عن جهاز لتحويل الطاقة لإنتاج الكهرباء و الحرارية.

الهدف من هذه الدراسة هو الدراسة العددية لظواهر النقل الكتلي و الحراري لدى الخلية الوقودية من نوع SOFC تحت تأثير العوامل الفيزيائية، الشكل الهندسي و مختلف الضياع في فرق الكمون باستعمال نماذج حساب متعددة. ظواهر النقل هذه لها تأثير على فعالية الخلية.

Abstract

This thesis is a contribution to study electrochemical conversion system. Solid oxide fuel cell SOFC is one of these systems. It is used to product electrical or/and thermal energy.

The aim of this thesis is to study numerically the transfer phenomena in the solid part of SOFC. Under the effect of the physics parameters, geometrical configuration and various over potential, heat and mass transfer phenomena are discussed by using various mathematical models. The fuel cell performance is affected by transfer phenomena.