

# THESE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Technologie de  
Belfort Montbéliard et de l'Université de  
Franche-Comté**

Ecole Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques  
Spécialité : Sciences Pour l'Ingénieur

Par

**Moussa CHNANI**

D.E.A. PROcédés et Traitement de l'Energie Electrique

---

## **Modélisation Macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage**

Soutenue le 07 octobre 2008 devant le jury composé de :

|                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| Stéphan ASTIER       | Rapporteur            |
| Seddick BACHA        | Rapporteur            |
| Michel CASSIR        | Examineur             |
| Denis CANDUSSO       | Examineur             |
| Sophie DIDIERJEAN    | Examineur             |
| Raynal GLISES        | Examineur             |
| Jean Marie KAUFFMANN | Directeur de thèse    |
| Marie Cécile PERA    | Co-directeur de thèse |

Thèse préparée à l'Institut FEMTO-ST – Département ENISYS  
UMR CNRS 6174 – UFC – ENSMM – UTBM



# Résumé

L'ambition du projet Européen «FELICITAS» est le développement de générateurs piles à combustible performants pour les applications transport de type ferroviaire, routier lourd et maritime. Les travaux présentés concernent plus particulièrement l'évaluation d'une hybridation de sources originale où sont couplées en série une pile haute température de type oxyde solide (SOFC) alimentée en diesel et une pile basse température de type électrolyte polymère (PEFC). La SOFC participe ainsi à la fourniture de puissance électrique et contribue également au procédé de purification du combustible destiné à la PEFC en oxydant une fraction du monoxyde de carbone.

Une approche de modélisation macroscopique a été développée. La complexité d'une pile à combustible réside notamment dans la prise en compte de son caractère multiphysique : elle est le siège des phénomènes électrochimique, fluidiques et thermiques. Cette difficulté a été surmontée en utilisant une analogie avec un circuit électrique équivalent pour unifier ses trois aspects, implanter et coupler ces sous-modèles dans un logiciel unique sous Matlab/Simulink™.

Un modèle de pile SOFC est proposé, appliquant le principe d'analogie électrique pour les circuits anodiques et cathodiques ainsi qu'une méthode nodale pour le comportement thermique. Le combustible considéré est un mélange d'hydrogène, d'azote, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, dont la composition est proche de celle obtenue à la sortie d'un reformeur. Un banc d'essai spécifique a été conçu et réalisé pour le test de petits empilements afin de valider le modèle. Deux types de conception de stack ont été étudiés : une technologie à combustion libre du gaz anodique dans le fluide et une technologie à collecteur de gaz d'échappement anodique.

Un modèle de pile PEFC isotherme a également été développé sur le même principe. La validation expérimentale a été faite sur un banc disponible au laboratoire. Une bibliothèque des éléments fluidique d'un générateur à pile à combustible a été enrichie (électrovanne, régulateur de débit, détendeur...) notamment par un modèle simplifié de compresseur d'air.

## Mots clés

- Pile à combustible
- Modélisation
- Fluidique
- Gaz de reformat
- SOFC
- Thermique
- Electrochimique
- Spectroscopie d'impédance électrochimique



# Abstract

The aim of the European project « FELICITAS » is the development of fuel cell generators capable of meeting the heavy-duty transport demands for road, rail, and marine. The works presented are devoted to the evaluation of a new fuel cell hybridization sources which are coupled in series a high temperature solid oxide fuel cell (SOFC) fuelled by diesel and a low temperature polymer electrolyte fuel cell (PEFC). The SOFC therefore participates in the electrical power supply and also contributes to the purification process of fuel for the PEFC by the oxidation of a fraction of carbon monoxide.

A macroscopic modelling approach has been developed. The complexity of a fuel cell lies in the consideration of its multiphysics phenomena: electrochemical, thermal and fluidic phenomena. This difficulty was overcome by using an equivalent electrical analogy to unify its three aspects, implemented and coupled these sub-models into a single Matlab/Simulink™ subroutine.

A SOFC stack model is proposed, applying the principle of electrical circuit analogy of the anode and the cathode, and a nodal method for the thermal behaviour is also developed. The fuel is a mixture of hydrogen, nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and water vapour, which is the same composition obtained by a reformer. A test bench was specifically designed and built for testing of small stacks in order to validate the model. Two types of design stacks were studied: a free gas combustion technology in the anode and anode exhaust fluid technology collector.

A model for isothermal PEFC stack has also been developed on the same principle. The experimental validation was made on a test bench in the laboratory. A library of components of a fluidic generator fuel cell was enriched (valve, flow meter, pressure regulator ...) including a simplified model of air compressor.

## Mots clés

- Fuel cell
- Modelling
- Fluidic
- Reformate gas
- SOFC
- Thermal
- Electrochemical
- Electrochemical impedance spectroscopy



# Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué sous la responsabilité de Monsieur Jean Marie KAUFFMANN au Laboratoire FEMTO– ST au département ENISYS à Belfort.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Jean Marie KAUFFMANN, Professeur des Universités à l'Université de Franche-Comté, et à Madame Marie Cécile PERA, Professeur des Universités à l'Université de Franche-Comté, pour la confiance qu'ils m'ont apportée en me confiant ce travail lors de l'émergence d'une nouvelle thématique de recherche au sein du laboratoire. Je leur adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury de thèse :

Monsieur Michel CASSIR, Professeur des Universités à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Monsieur Stéphan ASTIER, Professeur des Universités à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, et Monsieur Seddick BACHA, Professeur des Universités à l'Institut National Polytechnique de Grenoble pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et pour l'intérêt qu'ils y ont porté, et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport.

Madame Sophie DIDIERJEAN, Maître de Conférences (HDR) à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury et les échanges que nous avons pu avoir.

Monsieur Denis CONDUSSO, Chargé de Recherche à l'INRETS qui depuis le DEA m'a écouté, soutenu et a été d'une grande aide scientifique.

Monsieur Raynal GLISES, Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Franche-Comté, pour ces conseils et éclaircissements dans le domaine de la thermodynamique.

Je remercie également Monsieur Fabien HAREL, Ingénieur d'étude à l'INRETS, qui grâce à ses très bonnes connaissances en développement des bancs de test, nous avons pu développer un banc de test SOFC performant.

Je tiens également à remercier Monsieur Xavier FRANCOIS, Ingénieur de recherche au sein du laboratoire FEMTO-ST, pour son implication dans le développement du banc de test.

Je tiens à témoigner particulièrement de la reconnaissance que je porte à Madame Karine DIEZ, Assistant Ingénieur au sein du laboratoire FEMTO-ST, pour le temps qui m'a accordé pour préparer mon pot de thèse.

Je tiens également à remercier tout les membres du laboratoire FEMTO-ST, les enseignants - chercheurs, le personnel administratif, les thésards et stagiaires.

Enfin, je souhaiterais également remercier mes parents, mes frères et sœurs, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans ces longues études. Mes derniers mots iront à ma femme qui m'a soutenu. Je sais que cela n'a pas été toujours facile, surtout ces derniers mois... Je la remercie de tout mon cœur.



# Table des matières

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Liste des figures</b>                                                              | iv |
| <b>Liste des tableaux</b>                                                             | ix |
| <b>Index des notations</b>                                                            | xi |
| <b>Introduction générale</b>                                                          | 1  |
| <b>Chapitre 1 : Etat de l'art pile à combustible SOFC et PEFC</b>                     | 4  |
| 1.1 INTRODUCTION                                                                      | 5  |
| 1.2 LES PILES A COMBUSTIBLE                                                           | 6  |
| 1.2.1 Historique                                                                      | 6  |
| 1.2.2 Les différents types de PAC                                                     | 6  |
| 1.2.3 La pile SOFC                                                                    | 8  |
| 1.2.4 La pile PEFC                                                                    | 16 |
| 1.3 LA MODELISATION DES PILES SOFC ET PEFC DANS LA LITTERATURE                        | 21 |
| 1.3.1 La modélisation de la SOFC                                                      | 21 |
| 1.3.2 La modélisation de la PEFC dans la littérature                                  | 22 |
| 1.3.3 La modélisation de la PEFC au sein de FC Lab                                    | 23 |
| 1.4 CONCLUSION                                                                        | 24 |
| <b>Chapitre 2 : Modélisation des piles SOFC et PEFC</b>                               | 25 |
| 2.1 INTRODUCTION                                                                      | 27 |
| 2.2 PRESENTATION DES PRINCIPES DE MODELISATION                                        | 28 |
| 2.2.1 Modélisation fluidique                                                          | 28 |
| 2.2.2 Modélisation thermique                                                          | 31 |
| 2.2.3 Modélisation électrique                                                         | 34 |
| 2.3 APPLICATION A LA MODELISATION DE LA SOFC                                          | 36 |
| 2.3.1 Introduction                                                                    | 36 |
| 2.3.2 Modèle fluidique de la SOFC                                                     | 36 |
| 2.3.3 Modèle thermique de la SOFC                                                     | 42 |
| 2.3.4 Modèle électrique de la SOFC                                                    | 48 |
| 2.4 APPLICATION A LA MODELISATION DE LA PEFC                                          | 51 |
| 2.4.1 Introduction                                                                    | 51 |
| 2.4.2 Modèle fluidique de la PEFC                                                     | 52 |
| 2.4.3 Modèle fluidique du générateur à PEFC                                           | 53 |
| 2.4.4 Modèle électrique de la PEFC                                                    | 54 |
| 2.5 CONCLUSION                                                                        | 56 |
| <b>Chapitre 3 : Présentation des moyens d'essais et caractérisation expérimentale</b> | 57 |
| 3.1 INTRODUCTION                                                                      | 59 |
| 3.2 PRESENTATION DU BANC DE TEST SOFC                                                 | 60 |
| 3.2.1 Synoptique simplifié du banc de test                                            | 61 |
| 3.2.2 Synoptique détaillé du banc de test                                             | 61 |
| 3.2.3 Caractéristiques du superviseur Labview                                         | 62 |
| 3.2.4 Gestion de la sécurité                                                          | 64 |

|                                                                |                                                                  |            |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.5                                                          | Caractéristiques des piles testées                               | 65         |
| 3.3                                                            | PRESENTATION DU BANC DE TEST PEFC                                | 67         |
| 3.3.1                                                          | Mode ouvert                                                      | 69         |
| 3.3.2                                                          | Mode fermé                                                       | 69         |
| 3.4                                                            | CARACTERISATION DE LA SOFC EN HYDROGENE PUR                      | 70         |
| 3.4.1                                                          | Test de démarrage                                                | 70         |
| 3.4.2                                                          | Courbe de polarisation                                           | 71         |
| 3.4.3                                                          | Spectroscopie d'impédance électrochimique                        | 73         |
| 3.4.4                                                          | Influence du débit anodique                                      | 76         |
| 3.4.5                                                          | Influence de la température                                      | 76         |
| 3.4.6                                                          | Tests en dynamique                                               | 77         |
| 3.4.7                                                          | Dégradation de la pile                                           | 79         |
| 3.5                                                            | CARACTERISATION DE LA SOFC EN MELANGE DE GAZ                     | 82         |
| 3.5.1                                                          | Courbe de polarisation                                           | 84         |
| 3.5.2                                                          | Spectre d'impédance                                              | 86         |
| 3.5.3                                                          | Influence du monoxyde de carbone                                 | 87         |
| 3.6                                                            | CARACTERISATION DE LA PEFC                                       | 88         |
| 3.6.1                                                          | Mode ouvert                                                      | 88         |
| 3.6.2                                                          | Mode fermé                                                       | 89         |
| 3.6.3                                                          | Profil de courant (test dynamique)                               | 92         |
| 3.7                                                            | CONCLUSION                                                       | 94         |
| <b>Chapitre 4 : Identification et validation expérimentale</b> |                                                                  | <b>95</b>  |
| 4.1                                                            | INTRODUCTION                                                     | 97         |
| 4.2                                                            | IDENTIFICATION DES PARAMETRES                                    | 98         |
| 4.2.1                                                          | Identification des paramètres fluidiques                         | 98         |
| 4.2.2                                                          | Identification des paramètres thermiques                         | 104        |
| 4.2.3                                                          | Identification des paramètres électriques                        | 104        |
| 4.3                                                            | VALIDATION EXPERIMENTALE DU MODELE SOFC                          | 107        |
| 4.3.1                                                          | Validation expérimentale en hydrogène pur                        | 107        |
| 4.3.2                                                          | Validation expérimentale en mélange de gaz                       | 115        |
| 4.4                                                            | VALIDATION EXPERIMENTALE DE LA PEFC                              | 124        |
| 4.4.1                                                          | Validation expérimentale en courant stabilisé                    | 124        |
| 4.4.2                                                          | Validation en profil de transport                                | 127        |
| 4.4.3                                                          | Moto-compresseur/pile PEFC                                       | 129        |
| 4.5                                                            | CONCLUSION                                                       | 134        |
| <b>Conclusion générale</b>                                     |                                                                  | <b>136</b> |
| <b>Annexes</b>                                                 |                                                                  | <b>140</b> |
| A.1                                                            | GEOMETRIE DE LA CELLULE ET PROPRIETES PHYSIQUES                  | 141        |
| A.1.1                                                          | Géométrie de la cellule SOFC                                     | 141        |
| A.1.2                                                          | Propriétés physique de la cellule                                | 141        |
| A.1.3                                                          | Propriétés physique des gaz [CAL05]                              | 142        |
| A.2                                                            | LE COEFFICIENT DE TRANSFERT H                                    | 142        |
| A.3                                                            | LES NOMBRES ADIMENSIONNELS EN MECANIQUE DES FLUIDES              | 144        |
| A.4                                                            | FACTEUR DE FORME                                                 | 145        |
| A.5                                                            | INFORMATION SUR LES COMPOSANTS UTILISES DANS LE BANC SOFC        | 146        |
| A.5.1                                                          | Electrovanne côté anode et cathode (BURKERT)                     | 146        |
| A.5.2                                                          | Thermocouple (CORREGE TEMPERATURE)                               | 146        |
| A.5.3                                                          | Transmetteur de pression (KELLER)                                | 146        |
| A.5.4                                                          | Régulateurs de débit (BROOKS INSTRUEMNT)                         | 146        |
| A.6                                                            | CERTIFICAT D'ANALYSE DE LA BOUTEILLE (CO + CO <sub>2</sub> )     | 147        |
| A.7                                                            | LES EQUATIONS UTILISEES POUR LA MODELISATION DU MOTO-COMPRESSEUR | 147        |
| <b>Bibliographie</b>                                           |                                                                  | <b>151</b> |



# Liste des figures

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1.1 Classification des piles à combustibles selon la puissance et le rendement électrique .... | 7  |
| Figure 1.2 Schéma de principe d'une cellule SOFC .....                                                | 9  |
| Figure 1.3 Les composants d'une cellule SOFC [DOITPOMS] .....                                         | 10 |
| Figure 1.4 Technologie tubulaire [CLUBPAC] .....                                                      | 11 |
| Figure 1.5 Technologie plane classique [CLUBPAC] .....                                                | 11 |
| Figure 1.6 Technologie plane monolithique [CLUBPAC] .....                                             | 12 |
| Figure 1.7 Technologie Sulzer [MAU04] .....                                                           | 12 |
| Figure 1.8 Courbes de polarisation à différentes températures du stack R-design ( $H_2$ /air).....    | 14 |
| Figure 1.9 Influence de la pression sur les performances de la cellule AES à 1000°C [SIN97] .....     | 15 |
| Figure 1.10 Influence de la composition de gaz anodique, o : oxygène pur, $\Delta$ : air.....         | 16 |
| Figure 1.11 Schéma de principe d'une cellule PEFC .....                                               | 17 |
| Figure 1.12 Les composants d'une cellule PEFC [ANNSO].....                                            | 18 |
| Figure 1.13 Structure chimique du Nafion [ANNSO].....                                                 | 18 |
| Figure 1.14 Plaques bipolaires [CLEFS CEA N°50/51] .....                                              | 19 |
| Figure 1.15 Influence de la pression d'oxygène à 93°C [LAC86] .....                                   | 20 |
| Figure 1.16 Courbe de polarisation avec hydrogène pur et hydrogène avec 500ppm CO .....               | 20 |
| Figure 1.17 Circuit électrique équivalent d'une SOFC [LAN08].....                                     | 22 |
|                                                                                                       |    |
| Figure 2.1 Schéma d'une pile à combustible .....                                                      | 29 |
| Figure 2.2 Résistance fluide .....                                                                    | 29 |
| Figure 2.3 Modèle fluide d'un canal .....                                                             | 30 |
| Figure 2.4 Synoptique des transferts et sources de chaleur dans une pile SOFC .....                   | 31 |
| Figure 2.5 Courbe de polarisation théorique.....                                                      | 35 |
| Figure 2.6 Schéma global de la modélisation de la SOFC.....                                           | 36 |
| Figure 2.7 Le mode d'alimentation de l'anode ( $H_2$ /Air) .....                                      | 37 |
| Figure 2.8 Alimentation en mélange de gaz.....                                                        | 38 |
| Figure 2.9 La constante d'équilibre en fonction de la température.....                                | 40 |
| Figure 2.10 Le mode d'alimentation de la cathode ( $H_2$ /Air) .....                                  | 41 |
| Figure 2.11 Modèle thermique d'une cellule SOFC .....                                                 | 43 |
| Figure 2.12 Organigramme du calcul de températures.....                                               | 47 |
| Figure 2.13 Comparaison entre les résistances ohmiques empirique et analytique .....                  | 49 |
| Figure 2.14 Ecart entre les résistances ohmiques empirique et analytique .....                        | 50 |
| Figure 2.15 Débit expérimental d'air .....                                                            | 52 |
| Figure 2.16 Débit expérimental d'hydrogène .....                                                      | 52 |
| Figure 2.17 Schéma simplifié du générateur PEFC embarqué.....                                         | 53 |
| Figure 2.18 Modèle électrique de la ligne d'air.....                                                  | 54 |
| Figure 2.19 Modèle électrique de la ligne d'hydrogène.....                                            | 54 |
| Figure 2.20 Méthode analytique de calcul des paramètres $a$ , $b$ et $c$ .....                        | 55 |
|                                                                                                       |    |
| Figure 3.1 Banc de test SOFC (configuration R-design).....                                            | 60 |
| Figure 3.2 Banc de test SOFC (configuration S-design).....                                            | 60 |

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 3.3 synoptique global du banc de test SOFC.....                                                                             | 61  |
| Figure 3.4 Synoptique détaillé du banc de test SOFC .....                                                                          | 62  |
| Figure 3.5 Face avant du programme "parameters screen" .....                                                                       | 63  |
| Figure 3.6 Face avant du programme principal .....                                                                                 | 64  |
| Figure 3.7 Stack R-design de 5 cellules .....                                                                                      | 65  |
| Figure 3.8 Stack S-design de 3 cellules.....                                                                                       | 66  |
| Figure 3.9 Emplacement des capteurs de température.....                                                                            | 66  |
| Figure 3.10 Banc de test PEFC .....                                                                                                | 68  |
| Figure 3.11 Stack ZSW (3 cellules - 100cm <sup>2</sup> ) .....                                                                     | 68  |
| Figure 3.12 Schéma simplifié du banc de test en mode ouvert .....                                                                  | 69  |
| Figure 3.13 Schéma simplifié du banc de test en mode fermé .....                                                                   | 69  |
| Figure 3.14 Résultats de test de démarrage (S-design - 3 cellules) .....                                                           | 71  |
| Figure 3.15 Courbes de polarisation du stack R-design à différentes températures.....                                              | 72  |
| Figure 3.16 Courbes de polarisation du stack S-design à différentes températures .....                                             | 72  |
| Figure 3.17 Courant débité par la pile et pressions de gaz.....                                                                    | 73  |
| Figure 3. 18 Moyen d'essai de la spectroscopie d'impédance .....                                                                   | 74  |
| Figure 3.19 Spectre d'impédance à 785°C .....                                                                                      | 74  |
| Figure 3.20 Evolution de la résistance d'électrolyte en fonction de la température et du courant                                   | 75  |
| Figure 3.21 Evolution de la résistance globale en fonction de la température et du courant .....                                   | 75  |
| Figure 3.22 Influence du débit anodique sur le spectre d'impédance.....                                                            | 76  |
| Figure 3.23 La tension à vide et la température de Tstack1 .....                                                                   | 77  |
| Figure 3.24 Les pressions de gaz.....                                                                                              | 77  |
| Figure 3.25 Dégradation de la tension de pile à vide .....                                                                         | 80  |
| Figure 3.26 Dégradation de la courbe de polarisation à 770°C.....                                                                  | 81  |
| Figure 3.27 Evolution du spectre d'impédance à 770°C avec I=6A .....                                                               | 81  |
| Figure 3.28 La bouteille du mélange CO+CO <sub>2</sub> .....                                                                       | 83  |
| Figure 3.29 Courbes de polarisation du stack S-design en mélange de gaz (CO+CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> )...85 |     |
| Figure 3.30 Comparaison entre les courbes de polarisation en mélange de gaz et en H <sub>2</sub> pur .....                         | 85  |
| Figure 3.31 Spectre d'impédance en mélange de gaz à différentes températures à I=6A .....                                          | 86  |
| Figure 3.32 Comparaison entre les spectres d'impédance en H <sub>2</sub> pur et en mélange de gaz.....                             | 87  |
| Figure 3.33 Influence de CO sur les performances de la pile.....                                                                   | 87  |
| Figure 3.34 Courbe de polarisation d'un stack 3 cellules ZSW .....                                                                 | 88  |
| Figure 3.35 Débits d'entrée et de sortie des gaz au cours du test .....                                                            | 89  |
| Figure 3.36 Pressions d'entrée et de sortie des gaz au cours du test .....                                                         | 89  |
| Figure 3.37 Tension du stack en mode fermé à I=40A.....                                                                            | 90  |
| Figure 3.38 Débits d'entré et de sortie anodique (a), zoom sur la purge (b) .....                                                  | 91  |
| Figure 3.39 Pressions d'entrée et de sortie anodique (c), zoom sur la purge (d).....                                               | 92  |
| Figure 3.40 Profil de courant J227 et réponse en tension .....                                                                     | 93  |
| Figure 3.41 Débits d'entrée et de sortie de gaz .....                                                                              | 93  |
| Figure 3.42 Pressions d'entrée et de sortie de gaz.....                                                                            | 94  |
|                                                                                                                                    |     |
| Figure 4.1 Température de l'anode et de la cathode (expérimentation) .....                                                         | 99  |
| Figure 4.2 Tension du stack (expérimentation) .....                                                                                | 99  |
| Figure 4.3 Pressions de gaz du même test (expérimentation).....                                                                    | 99  |
| Figure 4.4 La résistance fluide de l'anode à l'OCV (en hydrogène pur) .....                                                        | 100 |
| Figure 4.5 La résistance fluide de la cathode à l'OCV (en hydrogène pur) .....                                                     | 100 |
| Figure 4.6 Température de l'anode et la cathode à T°four=750°C (expérimentation) .....                                             | 100 |
| Figure 4.7 Courbe de polarisation à T°four=750°C (expérimentation).....                                                            | 100 |
| Figure 4.8 Pressions de gaz (expérimentation).....                                                                                 | 101 |
| Figure 4.9 Exemple de schéma block développé sous Simulink (Anode) .....                                                           | 102 |
| Figure 4.10 Modèle fluide de l'anode sous Matlab Simulink .....                                                                    | 103 |

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 4.11 La capacité fluide sous Matlab Simulink.....                                                             | 103 |
| Figure 4.12 Calcul du coefficient de transfert de chaleur par convection.....                                        | 104 |
| Figure 4.13 Courbes de polarisation à $T=700^{\circ}\text{C}$ , $750^{\circ}\text{C}$ et $800^{\circ}\text{C}$ ..... | 105 |
| Figure 4.14 Courbe de polarisation expérimentale avec les trois points de courant à $60^{\circ}\text{C}$ .....       | 105 |
| Figure 4.15 Période entre deux purges en mode fermé (3 cellules, résultat expérimental) .....                        | 106 |
| Figure 4.16 Tension du stack en mode fermé à 40A .....                                                               | 106 |
| Figure 4.17 Températures des 15 nœuds de simulation R-design.....                                                    | 108 |
| Figure 4.18 Distribution de températures le long du canal anode et cathode.....                                      | 109 |
| Figure 4.19 Profil de courant du test de polarisation à $700^{\circ}\text{C}$ .....                                  | 109 |
| Figure 4.20 Courbe de polarisation à $700^{\circ}\text{C}$ (expérimental et simulation) .....                        | 110 |
| Figure 4.21 Pression d'entrée cathodique (expérimental et simulation).....                                           | 110 |
| Figure 4.22 Pression d'entrée anodique .....                                                                         | 111 |
| Figure 4.23 Pressions partielles de gaz (simulation) .....                                                           | 111 |
| Figure 4.24 Courbe de polarisation à $750^{\circ}\text{C}$ (expérimental et simulation) .....                        | 112 |
| Figure 4.25 Courbe de polarisation à $800^{\circ}\text{C}$ (expérimental et simulation) .....                        | 112 |
| Figure 4.26 Températures des 15 nœuds de simulation S-design .....                                                   | 113 |
| Figure 4.27 Températures des 15 nœuds de simulation S-design .....                                                   | 113 |
| Figure 4. 28 Distribution de températures le long des canaux anode et cathode .....                                  | 114 |
| Figure 4.29 Evolution de températures entre l'OCV et 10A.....                                                        | 115 |
| Figure 4.30 Températures de sortie anodique et cathodique (expérimental et simulation).....                          | 115 |
| Figure 4.31 Le débit molaire de CO en fonction de la température et du courant .....                                 | 116 |
| Figure 4.32 Températures des 15 nœuds de simulation S-design .....                                                   | 117 |
| Figure 4.33 Températures des 15 nœuds de simulation S-design .....                                                   | 117 |
| Figure 4.34 Distribution de températures le long des canaux anode et cathode .....                                   | 118 |
| Figure 4.35 Températures de sortie anodique et cathodique (expérimental et simulation).....                          | 118 |
| Figure 4.36 La résistance fluide de l'anode à l'OCV (en mélange de gaz) .....                                        | 119 |
| Figure 4.37 La résistance fluide de la cathode à l'OCV (en mélange de gaz).....                                      | 119 |
| Figure 4.38 Profil de courant du test de polarisation à $755^{\circ}\text{C}$ en mélange de gaz .....                | 120 |
| Figure 4.39 Courbe de polarisation à $755^{\circ}\text{C}$ en mélange de gaz (expérimental et simulation).....       | 120 |
| Figure 4.40 Pression d'entrée anodique (expérimental et simulation) .....                                            | 121 |
| Figure 4.41 Pression d'entrée cathodique (expérimental et simulation).....                                           | 121 |
| Figure 4.42 Pressions partielles des espèces chimiques à l'anode à l'interface anode/électrolyte                     | 122 |
| Figure 4.43 Pressions partielles des espèces chimiques à la cathode .....                                            | 122 |
| Figure 4.44 Courbe de polarisation en mélange de gaz à $770^{\circ}\text{C}$ .....                                   | 123 |
| Figure 4.45 Courbe de polarisation en mélange de gaz à $770^{\circ}\text{C}$ .....                                   | 123 |
| Figure 4.46 Tension du stack en mode fermé à $I=40\text{A}$ .....                                                    | 125 |
| Figure 4.47 Débit d'entrée d'hydrogène.....                                                                          | 125 |
| Figure 4.48 Débit d'entrée d'hydrogène pendant la purge .....                                                        | 126 |
| Figure 4.49 Pression d'entrée d'hydrogène.....                                                                       | 126 |
| Figure 4.50 Pression d'entrée d'hydrogène pendant la purge .....                                                     | 127 |
| Figure 4.51 Profil de courant J227.....                                                                              | 128 |
| Figure 4.52 Réponse de tension (expérimental et simulation).....                                                     | 128 |
| Figure 4.53 Débit d'entrée d'hydrogène (expérimental et simulation) .....                                            | 128 |
| Figure 4.54 Pression d'entrée d'hydrogène (expérimental et simulation).....                                          | 129 |
| Figure 4.55 Vitesse d'entraînement et débit massique du compresseur [TEK04] .....                                    | 130 |
| Figure 4.56 Comparaison entre la FT du compresseur et le modèle de M. Tekin .....                                    | 131 |
| Figure 4.57 Schéma de simulation de l'ensemble moto-compresseur/ pile en courant stabilisé .                         | 131 |
| Figure 4.58 Puissance électrique de la pile en mode fermé ( $I=40\text{A}$ ) .....                                   | 132 |
| Figure 4.59 Rendement électrique instantané du générateur à PàC en mode fermé.....                                   | 133 |
| Figure 4.60 Zoom sur le rendement électrique instantané pendant la purge .....                                       | 133 |
| Figure 4.61 Puissance électrique de la pile pour le profil de transport J227.....                                    | 134 |

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 4.62 Rendement électrique instantané .....                                    | 134 |
| Figure A.1.3.1 Viscosité des gaz en fonction de la température.....                  | 142 |
| Figure A.1.3.2 Conductivité des gaz en fonction de la température.....               | 142 |
| Figure A.4.1 Expression analytique pour calculer le facteur de forme [BLA06] .....   | 145 |
| Figure A.4.2 Evolution du facteur de forme en fonction de la géométrie [BLA06] ..... | 145 |



# Liste des tableaux

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1.1 La différence entre les piles SOFC et PEFC .....                                     | 7   |
| Tableau 2.1 La variation de l'énergie de Gibbs avec la température [LAR00] [PUK04] .....         | 13  |
| Tableau 2.2 Principe de modélisation par analogie électrique .....                               | 28  |
| Tableau 2.3 Coefficients de la constante d'équilibre $K_p$ .....                                 | 40  |
| Tableau 2.4 La résistivité électrique et ionique des composants de la SOFC [PEI03].....          | 49  |
| Tableau 3.1 Conditions d'opération du stack R-design .....                                       | 67  |
| Tableau 3.2 Conditions d'opération du stack S-design.....                                        | 67  |
| Tableau 3.3 Calcul des résistances et fréquences à 785°C.....                                    | 75  |
| Tableau 3.4 : Echelon de courant et réponse en tension de la pile S-design (3cellules) .....     | 78  |
| Tableau 3.5 : Historique de test de la pile S-design (3 cellules) en fonction du temps .....     | 79  |
| Tableau 3.6 Calcul des résistances et des fréquences du spectre à 770°C.....                     | 82  |
| Tableau 3.7 Composition molaire de gaz à la sortie du reformeur .....                            | 82  |
| Tableau 3.8 Nouveaux composition molaires de gaz à l'entrée de la pile.....                      | 85  |
| Tableau 3.9 Calcul des résistances du spectre d'impédance en mélange de gaz et en $H_2$ pur..... | 86  |
| Tableau 3.10 Nouvelles compositions molaires de gaz à l'entrée de la pile (C1 et C2) .....       | 88  |
| Tableau 4.1 Paramètres de simulation en hydrogène pur.....                                       | 108 |
| Tableau 4.2 Paramètres de simulation en mélange de gaz.....                                      | 119 |
| Tableau A.1.1 Epaisseur de la cellule R-design et S-design.....                                  | 141 |
| Tableau A.1.2 Propriétés des matériaux de la cellule [HTceramix].....                            | 141 |
| Tableau A.2.1 Corrélations pour le calcul de $h$ en convection forcée [JAN05] .....              | 142 |
| Tableau A.2.2 Corrélations pour le calcul de $h$ en convection libre [JAN05].....                | 143 |
| Tableau A.3.1 Calcul des nombres adimensionnels [JAN05] .....                                    | 144 |
| Tableau A.7.1 Paramètres de la MSAP .....                                                        | 149 |



# Index des notations

## *Grandeurs physiques*

|                           |                                                              |                                   |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\dot{m}$                 | Débit massique                                               | $\text{Kg.s}^{-1}$                |
| $\Delta H_{f,H_2O}$       | Variation de l'enthalpie de formation d'eau                  | $\text{J.mol}^{-1}$               |
| $\Delta S$                | Variation d'entropie                                         | $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
| $A$ et $B$                | Coefficients de la résistance ohmique                        |                                   |
| $a$ et $b$                | Constantes de Tafel                                          |                                   |
| $C_f$                     | Capacité fluidique                                           | $\text{mbar}^{-1}$                |
| $\phi_k$                  | Chaleur spécifique du matériau ou du gaz associé au nœud $k$ | $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  |
| $Cp_k$                    | Capacité thermique du nœud $k$                               | $\text{J.K}^{-1}$                 |
| $D_{con}$                 | Débit du gaz consommé                                        | $\text{Nl.min}^{-1}$              |
| $D_e$                     | Débit d'entrée du gaz                                        | $\text{Nl.min}^{-1}$              |
| $D_h$                     | Diamètre hydraulique de la conduite                          | $\text{m}$                        |
| $D_s$                     | Débit de sortie du gaz                                       | $\text{Nl.min}^{-1}$              |
| $D_v$                     | Débit volumique du fluide                                    | $\text{Nl.min}^{-1}$              |
| $e$                       | Distance entre le nœud $i$ et le nœud $j$                    | $\text{m}$                        |
| $E$                       | Potentiel réversible de la pile                              | $\text{V}$                        |
| $F$                       | Constante de Faraday                                         | $96485 \text{ C}$                 |
| $F_{ij}$                  | Facteur de forme entre la surface $i$ et la surface $j$      |                                   |
| $FT_{\text{compresseur}}$ | Fonction de transfert du compresseur                         |                                   |
| $Gr$                      | Nombre de Grashof                                            |                                   |
| $h$                       | Coefficient de transfert de chaleur par convection           | $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$   |
| $I$                       | Courant débité par la pile                                   | $\text{A}$                        |
| $i$                       | Densité de courant                                           | $\text{A.m}^{-2}$                 |
| $\hat{I}$                 | Valeur moyenne du courant                                    | $\text{A}$                        |

|                |                                                                                |                     |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $i_0$          | Densité de courant d'échange                                                   | $A.m^{-2}$          |
| $i_L$          | Densité de courant limite                                                      | $A.m^{-2}$          |
| $K_s$          | Constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau                            |                     |
| $L_v$          | Chaleur latente de vaporisation de l'eau                                       | $2,26 J.kg^{-1}$    |
| $M$            | Masse molaire de l'eau                                                         | $0,018 kg.mol^{-1}$ |
| $n$            | Nombre d'électrons                                                             |                     |
| $N_{cell}$     | Nombre de cellules                                                             |                     |
| $Nu$           | Nombre de Nusselt                                                              |                     |
| $p_{CO}$       | Pression partielle du monoxyde de carbone                                      | mbar                |
| $p_{CO2}$      | Pression partielle du dioxyde de carbone                                       | mbar                |
| $P_{comp}$     | Pression à la sortie du compresseur                                            | mbar                |
| $P_e$          | Pression d'entrée du gaz                                                       | mbar                |
| $P_{elec}$     | Puissance électrique                                                           | W                   |
| $p_{H2}$       | Pression partielle de l'hydrogène                                              | mbar                |
| $p_{H2O}$      | Pression partielle de l'eau                                                    | mbar                |
| $p_{O2}$       | Pression partielle de l'oxygène                                                | mbar                |
| $Pr$           | Nombre de Prandtl                                                              |                     |
| $P_s$          | Pression de sortie du gaz                                                      | mbar                |
| $P_{sc}$       | Pression dans les sites catalytiques                                           | mbar                |
| $Q_a$          | Pertes ohmiques dans l'interface électrolyte/anode                             | W                   |
| $Q_c$          | Pertes ohmiques dans l'interface électrolyte/cathode                           | W                   |
| $Q_e$          | Pertes ohmiques dans l'électrolyte                                             | W                   |
| $q_{H2}$       | Débit molaire d'hydrogène consommé au sein de la pile                          | $mol.s^{-1}$        |
| $Q_{ij\_cond}$ | Flux de chaleur transmis par conduction entre le nœud i et le nœud j           | W                   |
| $Q_{ij\_conv}$ | Flux de chaleur transmis par convection entre le nœud i et le nœud j           | W                   |
| $Q_{ij\_mass}$ | Flux de chaleur transmis par écoulement fluidique entre le nœud i et le nœud j | W                   |
| $Q_{ij\_ray}$  | Flux de chaleur transmis par rayonnement entre le nœud i et le nœud j          | W                   |
| $q_{O2}$       | Débit molaire d'oxygène consommé au sein de la pile                            | $mol.s^{-1}$        |
| $Q_s$          | Flux de chaleur dégagée par la réaction du gaz à l'eau                         | W                   |
| $r$            | Résistance totale de la pile (cas de la PEFC)                                  | $\Omega$            |

|                      |                                                                            |                                           |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $R$                  | Constante des gaz parfait                                                  | $8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
| $R_a$                | Résistance au flux d'électrons $e^-$ dans l'anode                          | $\Omega$                                  |
| $R_c$                | Résistance au flux d'électrons $e^-$ dans la cathode                       | $\Omega$                                  |
| $R_{\text{contact}}$ | Résistance de contact                                                      | $\Omega$                                  |
| $R_e$                | Résistance au flux d'électrons $e^-$ dans l'électrolyte                    | $\Omega$                                  |
| $Re$                 | Nombre de Reynolds                                                         |                                           |
| $R_{fe}$             | Résistance fluidique d'entrée                                              | $\text{Mbar.Nl}^{-1}.\text{min}^{-1}$     |
| $R_{fs}$             | Résistance fluidique de sortie                                             | $\text{Mbar.Nl}^{-1}.\text{min}^{-1}$     |
| $R_{ij\_cond}$       | Résistance thermique par conduction entre le nœud i et le nœud j           | $\text{K.W}^{-1}$                         |
| $R_{ij\_cond}$       | Résistance thermique par rayonnement entre le nœud i et le nœud j          | $\text{K.W}^{-1}$                         |
| $R_{ij\_conv}$       | Résistance thermique par convection entre le nœud i et le nœud j           | $\text{K.W}^{-1}$                         |
| $R_{ij\_mass}$       | Résistance thermique par écoulement fluidique entre le nœud i et le nœud j | $\text{K.W}^{-1}$                         |
| $R_{ohm}$            | Résistance ohmique (cas de la SOFC)                                        |                                           |
| $S$                  | Surface de passage du flux de chaleur                                      | $\text{m}^2$                              |
| $T_{ex}$             | Température extérieur du stack                                             | $\text{K}$                                |
| $T_i$                | Température au nœud i                                                      | $\text{K}$                                |
| $T_{rosée}$          | Température du point de rosé                                               | $\text{K}$                                |
| $T_{s\_Four}$        | Température de la surface intérieure du four                               | $\text{K}$                                |
| $U_{pile}$           | Tension de pile                                                            | $\text{V}$                                |
| $U_{pol}$            | Tension de polarisation                                                    | $\text{V}$                                |
| $V$                  | Tension d'une cellule                                                      | $\text{V}$                                |
| $V_k$                | Volume associé au nœud $k$                                                 | $\text{m}^3$                              |
| $x_i$                | Fraction molaire de l'espèce i                                             | $\text{mol}\%$                            |
| $y$                  | Débit molaire de CO qui rentre dans la réaction de gaz à l'eau             | $\text{mol.s}^{-1}$                       |
| $\alpha$             | Coefficient de transfert de charge                                         |                                           |
| $\Delta G_0$         | Variation de l'énergie libre de Gibbs                                      | $\text{J.mol}^{-1}$                       |
| $\Delta P$           | Différence de pression amont-aval dans un canal                            | $\text{mbar}$                             |
| $\eta_{act}$         | Surtension d'activation                                                    | $\text{V}$                                |
| $\eta_{con}$         | Surtension de concentration                                                | $\text{V}$                                |

|              |                                                           |                                 |
|--------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $\eta_{ohm}$ | Surtension ohmique                                        | V                               |
| $\lambda$    | Conductivité thermique du milieu                          | $W.m^{-1}.K^{-1}$               |
| $\rho_k$     | Masse volumique du matériau ou du gaz associé au nœud $k$ | $Kg.m^{-3}$                     |
| $\sigma$     | Constante de Stefan-Boltzmann                             | $5,6703.10^{-8} W.m^{-2}K^{-4}$ |

### *Grandeurs géométriques*

|     |                                            |   |
|-----|--------------------------------------------|---|
| $a$ | Longueur de la cellule                     | m |
| $b$ | Epaisseur de l'interconnexion côté anode   | m |
| $c$ | Epaisseur de l'anode                       | m |
| $d$ | Epaisseur d'électrolyte                    | m |
| $e$ | Epaisseur de la cathode                    | m |
| $f$ | Epaisseur de l'interconnexion côté cathode | m |
| $p$ | Profondeur de la cellule                   | m |

### *Abréviations*

|      |                                    |                                       |
|------|------------------------------------|---------------------------------------|
| AFC  | Alkaline Fuel cell                 | Pile Alcaline                         |
| CFD  | Computational Fluid Dynamic        | Dynamique des fluides                 |
| DMFC | Direct Methanol Fuel Cell          | Pile à Méthanol Direct                |
| MCFC | Molten Carbonate Fuel Cell         | Pile à Carbonates Fondus              |
| OCV  | Open Circuit Voltage               | Tension en circuit ouvert             |
| PàC  | Pile à Combustible                 | Pile à Combustible                    |
| PAFC | Phosphoric Acid Fuel Cell          | Pile à Acide Phosphorique             |
| PEFC | Proton Exchange Membrane Fuel Cell | Pile à Membrane Echangeuse de Protons |
| RC   | Résistance chauffante RC1 et RC2   |                                       |
| SOFC | Solid Oxide Fuel Cell              | Pile à Oxydes Solides                 |
| YSZ  | Yttria Stabilized Zirconia         | Zircone Yittrée                       |



# Introduction générale

La pile à combustible a suscité un intérêt majeur ces dernières années. Elle peut produire une énergie propre. Elle convertit l'énergie chimique des réactifs en énergie électrique et thermique. L'histoire de la pile à combustible a commencé avec William Grove en 1839 qui a réalisé l'expérience de l'électrolyse inverse de l'eau suivie par Francis Bacon en 1932 qui a réalisé la première pile à combustible de puissance significative à base d'hydrogène et d'air. La hausse du pétrole et la protection de l'environnement sont les principales raisons qui ont poussé les chercheurs et les industriels à développer les systèmes à pile à combustible. Ils présentent un meilleur rendement par rapport aux générateurs classiques, moins de pollution et la possibilité de la cogénération. Par contre le coût de fabrication et une durée de vie trop faible restent les inconvénients majeurs de cette technologie. Pour les applications mobiles s'ajoutent le poids et le volume.

Ce travail a été préparé au Laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes (L2ES) puis à FEMTP-ST, département ENISYS. L'équipe travaille depuis 2000 dans le domaine des piles à combustible en s'intéressant plus particulièrement à l'aspect système pour les transports. Les piles PEFC, fonctionnant à basse température, sont les mieux adaptées à cette application pour le moment et font l'objet de la majorité des travaux menés. Jusqu'à présent, les études sur les piles à haute température sont plus limitées et il s'agit de la première thèse sur le sujet.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen FELICITAS auquel a participé le LEES (puis FEMTO-ST/Département ENISYS) sous l'égide de FC-Lab. Le laboratoire coordonnait la tâche d'évaluation du potentiel du couplage de deux piles à combustible, l'une à haute et l'autre à basse température, pour pouvoir bénéficier des avantages des deux types : une bonne dynamique pour la PEFC et un reformage interne pour la SOFC pour la production de l'hydrogène nécessaire à la PEFC. Notre tâche consistait à la modélisation des deux piles en recherchant une formulation qui permette un couplage fluide, thermique et électrique cohérent et à leur mise en œuvre expérimentale.

Le manuscrit comporte quatre chapitres : état de l'art des piles à combustible SOFC et PEFC, modélisation des piles SOFC et PEFC, présentation des moyens d'essais et caractérisation expérimentale, enfin identification et validation expérimentale.

Le premier chapitre présente l'état de l'art des piles à combustibles. Un historique des PàC, le principe de fonctionnement et la différence entre les deux piles sont présentés. Une grande partie du chapitre est dédiée aux modèles qui existent dans la littérature pour les deux piles.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes adoptées pour la modélisation des deux piles. Une première partie est dédiée à la pile SOFC avec les différentes approches de modélisation (fluide, thermique et électrique). Une deuxième est dédiée à la pile PEFC et les différentes approches de modélisation (fluide et électrique). La modélisation fluide est basée sur le principe de l'analogie électrique - fluide. La pression est similaire à la tension et le débit au

courant électrique. Entre les deux grandeurs fluidiques, la résistance et la capacité fluidique sont respectivement similaires à la résistance et à la capacité électrique. Pour simplifier la modélisation et l'identification des éléments, les unités sont choisies cohérentes avec celles des tests expérimentaux. Dans le cas des canaux de la pile, où les réactions chimiques consomment ou produisent des espèces chimiques, une source de type « courant » est rajoutée au modèle pour tenir compte de ce phénomène. La modélisation électrique de la SOFC est basée sur les calculs de la tension théorique de Nernst et des différentes surtensions (ohmiques, concentration et activation). La modélisation électrique de la PEFC est basée sur une équation empirique [PIC98] en mode ouvert. En mode fermé, la chute de tension due à l'accumulation d'eau et d'azote est modélisée par une fonction exponentielle. La modélisation thermique est basée sur le principe des réseaux nodaux qui s'appuie également sur une analogie entre le domaine électrique et le domaine thermique. La modélisation thermique est faite sur une cellule moyenne dont l'évolution de la température d'une cellule rend compte de celle du stack étudié. La température est similaire à la tension et le flux de chaleur est similaire au courant. Deux sources de chaleurs au sein de la cellule seront considérées ; les sources de chaleurs endothermique ou exothermique produite par les réactions chimiques et les sources de chaleurs d'origine ohmique. Le calcul des résistances thermiques fait appel aux grandeurs géométriques et aux nombres adimensionnels.

Le troisième chapitre présente les moyens d'essais et la caractérisation des deux piles. Un banc de test SOFC de faible puissance a été développé. Il comporte trois parties, une partie chaude (pile et four), une partie du conditionnement de fluides (régulation de débit ou de pression) et une partie d'exploitation (charge électrique et pilotage de banc à l'aide d'une interface Labview). Les piles qui sont testées sont fabriquées par la société HTceramix et elles sont de technologies différentes (R-design et S-design). Des séries de test ont été appliquées sur chaque pile (statique, dynamique, courant stabilisé et spectroscopie d'impédance). Le phénomène de vieillissement entraînant une dégradation des performances est étudié en un point de fonctionnement donné (de température et de débit). La caractérisation de la pile PEFC est basée sur des tests expérimentaux réalisés sur un banc de test de 1kW déjà disponible au sein du laboratoire.

Le quatrième chapitre présente les méthodes et les techniques utilisées pour l'identification et la validation des modèles. L'identification des paramètres du modèle fluidique est basée sur des tests expérimentaux. Pour la SOFC, les résistances fluidiques sont données en fonction de la température et du débit et les capacités fluidiques sont calculées en fonction de la température et du volume. Pour la PEFC, les résistances et les capacités fluidiques sont identifiées expérimentalement au point de fonctionnement nominal et elles sont maintenues constantes. La validation expérimentale pour les deux piles est basée sur la comparaison entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux.



# Chapitre 1

Etat de l'art pile  
à combustible  
SOFC et PEFC

## Etat de l'art des piles à combustible SOFC et PEFC

### 1.1 INTRODUCTION

---

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement l'énergie interne d'un combustible en énergie électrique, en utilisant un procédé électrochimique contrôlé (au lieu d'une réaction thermique de combustion, dont le travail mécanique engendré est ensuite converti en électricité).

Au cours des dernières années, un intérêt croissant pour les piles à combustibles a vu le jour. La hausse du baril de pétrole et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre poussent les industriels à trouver de nouvelles solutions pour le futur. Les piles à combustibles présentent de nombreux avantages : le rendement élevé, la faible pollution, la cogénération (pile à haute température), néanmoins, elles présentent certains points faibles : le coût élevé de fabrication, la durée de vie, leur poids et leur volume (dans le cas des applications embarquées).

Ce chapitre présente d'une manière générale l'état de l'art des piles à combustibles, notamment celles étudiées dans la suite de ce manuscrit (SOFC et PEFC). Un résumé de l'histoire de la pile à combustible du début de son existence jusqu'à aujourd'hui sera présenté ; le principe de fonctionnement et les différents types des piles à combustible seront détaillés et la comparaison entre les deux piles PEFC et SOFC sera faite.

Une étude bibliographique approfondie des modèles de la PEFC et la SOFC qui existent dans la littérature sera présentée.

## 1.2 LES PILES A COMBUSTIBLE

---

### 1.2.1 Historique

L'histoire des piles à combustible a commencé en 1839 par l'expérience de l'électrolyse inverse de l'eau grâce à William Robert Grove nommé « *Father of the fuel cell* ». En 1932, un siècle après l'invention de W. R. Grove, Francis Bacon a développé une pile à combustible à base d'hydrogène et d'oxygène et en 1952, il a conçu un système à PAC de 5kW. En 1959, pour la première fois de l'histoire, Harry Karl Ihrig, ingénieur chez ALLIS-CHALMERS a développé une pile à combustible d'une puissance de 15kW pour la motorisation d'un tracteur. En 1960, c'est avec la NASA qu'une pile à combustible a été utilisée pour la première fois dans un projet spatial appelé Gemini. Par la suite elle a été utilisée également dans le programme APOLLO. A partir de 1966, plusieurs constructeurs d'automobiles commencent à s'intéresser à la pile à combustible tels que : GENERAL MOTORS, MERCEDES-BENZ, CHRYSLER, TOYOTA, PSA, RENAULT, FORD, HONDA. A partir de 2007, les constructeurs japonais commencent à réfléchir aux normes, règles et standards de fabrication des piles à combustible dans l'automobile pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> jusqu'à 50%. Les principaux constructeurs de pile à combustible sont : BALLARD, SIEMENS WESTINGHOUSE, SULZER, HTCeramix<sup>1</sup>, AXANE<sup>2</sup> et HELION<sup>2</sup> [ANNSO].

### 1.2.2 Les différents types de PAC

Il existe plusieurs types de pile à combustible et elles sont classées généralement selon l'application, la puissance, le type du carburant, le type de charge transféré par l'électrolyte, la température de fonctionnement et l'électrolyte utilisé. Les six types les plus utilisés au stade de R&D ou au stade de l'industrialisation sont :

La **SOFC** (Solid Oxide Fuel Cell) : sa température de fonctionnement est de l'ordre de 700°C à 1000°C et elle utilise comme électrolyte une Zircone Yttrée avec un rendement électrique supérieur à 60% lorsqu'elle est combinée à une turbine à combustion. Elle oxyde le CO et peut être directement alimentée en méthane. Elle est destinée dans les dix prochaines années au secteur industriel car elle permet d'obtenir des puissances de plusieurs centaines de kW. Elle pourrait être utilisée dans les transports pour la propulsion de véhicules lourds (trains, bateaux) ou à bord de véhicules plus légers (sous forme d'APU : Auxiliary Power Unit).

La **PEFC** (Polymer Electrolyte Fuel Cell): sa température de fonctionnement nominale avoisine les 55°C à 80°C. Des recherches sur la pile PEFC sont en cours et elle pourrait être utilisée dans de nombreux domaines tels que la cogénération (production d'électricité et production d'eau chaude), le transport (50kWe environ pour l'automobile, 100 kWe pour les bus, au delà de 200 kWe pour le rail et les bateaux).

---

<sup>1</sup> Constructeur suisse des PAC SOFC utilisées dans cette thèse

<sup>2</sup> Constructeurs français

La **PAFC** (Phosphoric Acid Fuel Cell) : pour une température de fonctionnement proche de 200°C et une température de sortie avoisinant les 120°C, avec un rendement total de 80% (40% électrique, 40% thermique), cette pile est aussi destinée au chauffage et à la production d'eau chaude sanitaire. Notons que c'est la première pile à combustible à avoir été mise sur le marché. EDF en a installé une en démonstration à Chelles (modèle ONSI PC25C).

L'inconvénient de ces piles réside dans le fait qu'elles ne savent pas oxyder autre chose que l'hydrogène et qu'elles sont très sensibles au monoxyde de carbone (CO).

La **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell) utilise comme électrolyte un mélange de carbonates et est capable d'oxyder le monoxyde de carbone. La température de fonctionnement est d'environ 650°C. Cette technologie de pile est encore au stade de développement à cause de son coût élevé.

La **AFC** (Alkaline Fuel Cell) basée sur le principe de Bacon, elle est l'une des plus développées des piles à combustible au stade de développement et commercialisation. Sa température de fonctionnement est comprise entre 60°C et 90°C. Son principal handicap est sa sensibilité au dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).

La **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cell) est proche du fonctionnement de la pile PEFC. La température de fonctionnement est d'environ 70°C. L'anode est alimentée directement par un mélange de méthanol et d'eau et l'électrolyte est une membrane polymère (ou électrolyte liquide) qui transporte les protons  $H^+$ .

La figure 1.1 donne la classification des différentes piles à combustible selon leur puissance électrique, leur rendement et leurs applications [HIR98] [POI00] [SAI04] :

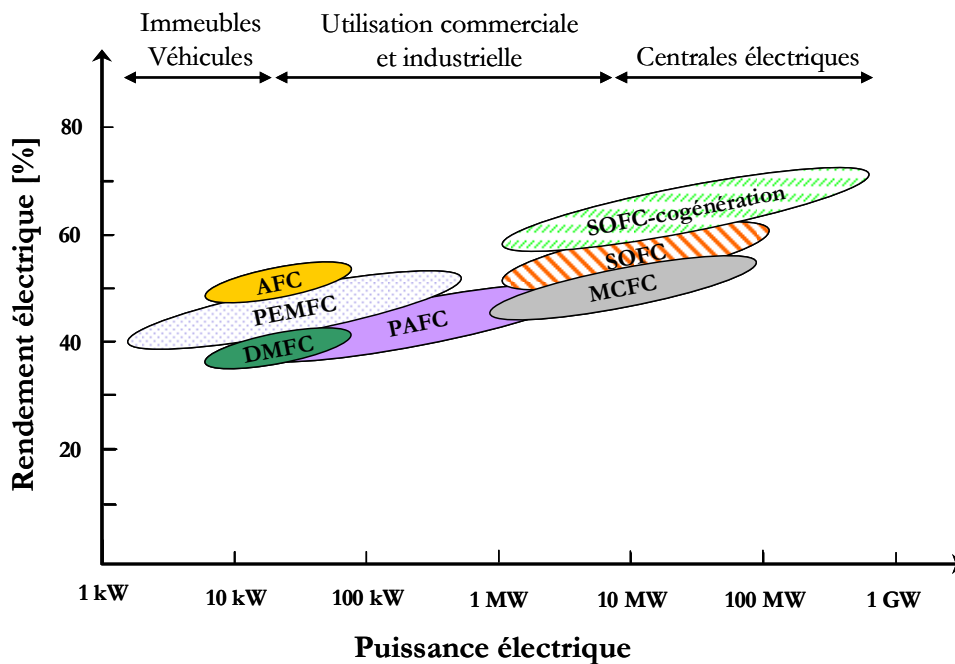


Figure 1.1 Classification des piles à combustibles selon la puissance et le rendement électrique

Dans les travaux de cette thèse on s'intéresse particulièrement aux piles SOFC et PEFC. Le Tableau 1.1 illustre la différence entre ces deux technologies de pile :

Tableau 1.1 La différence entre les piles SOFC et PEFC

|                         | SOFC      | PEFC              |
|-------------------------|-----------|-------------------|
| Electrolyte             | céramique | membrane polymère |
| Ions dans l'électrolyte | $O^{2-}$  | $H^+$             |

|                         |                                                                                           |                                              |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| T° de fonctionnement    | 700°C – 1000°C                                                                            | 55°C – 90°C                                  |
| Température nominale    | 750°C                                                                                     | 70°C                                         |
| Carburant               | hydrogène, méthane, gaz de synthèse                                                       | hydrogène                                    |
| Tolérance au CO         | le CO est un carburant (oxydation du CO en CO <sub>2</sub> )                              | intolérance du CO à l'anode                  |
| Reformage               | peut employer le reformage interne                                                        | besoin d'un bon reformeur                    |
| Inertie thermique       | grande                                                                                    | faible                                       |
| Gestion d'eau           | 1 phase (vapeur)                                                                          | 2 phases (vapeur et liquide)                 |
| Rendement électrique    | stack: 60% - 65%<br>système: 55% - 60%                                                    | stack : 50% - 70%<br>système : 30 – 50%      |
| Niveau de développement | R&D, prototypes                                                                           | R&D, prototypes                              |
| Applications            | centrales électriques, cogénération, automobile (APU), maritime, applications domestiques | portable, transport, cogénération domestique |

Les deux piles représentent un avantage par rapport aux autres piles au niveau rendement et température de fonctionnement. Le couplage SOFC-PEFC permet à la fois une alimentation par un hydrocarbure (ex : méthane) et l'utilisation du rejet de la SOFC pour alimenter l'anode de la PEFC (après oxydation du CO). La haute température de la SOFC permet aussi de chauffer les gaz de la PEFC et la cogénération. Un tel couplage devrait permettre d'augmenter considérablement le rendement global du système.

### 1.2.3 La pile SOFC

La technologie SOFC est une technologie prometteuse ; elle est basée essentiellement sur l'utilisation d'un électrolyte solide (ex. électrolyte en céramique) et d'une température élevée. Par rapport aux piles à basse et à moyenne température, elle est potentiellement plus intéressante par son rendement électrique élevé (50 % à 70 %), une moindre sensibilité au type de combustible, le remplacement des métaux précieux aux électrodes par d'autres moins chers, un reformage interne possible et l'utilisation de la chaleur produite (cogénération).

#### 1.2.3.1 Principe de fonctionnement

Une cellule SOFC se compose d'une anode, d'un électrolyte, d'une cathode et les interconnexions. L'anode est alimentée en hydrogène ou en mélange de gaz (carburant) et la cathode est alimentée par l'air (comburant).

Le principe de fonctionnement de la SOFC est basé sur le mécanisme suivant : l'oxygène est dissocié à la cathode en O<sup>2-</sup>, puis le cation migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température (à partir de 700°C) et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène pour former de l'eau et libérer des électrons qui traversent un circuit électrique externe (Figure 1.2).

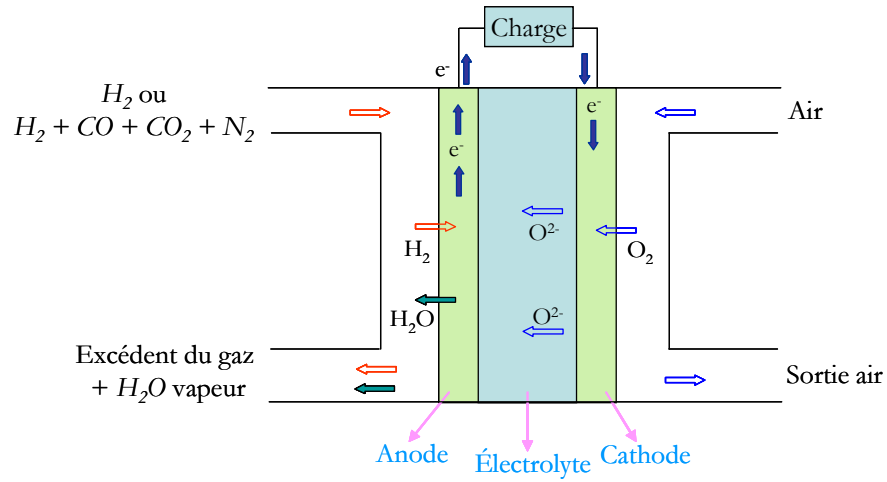
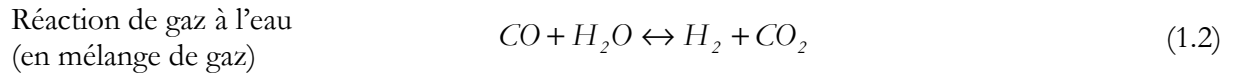
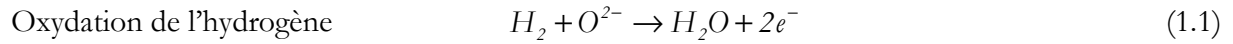


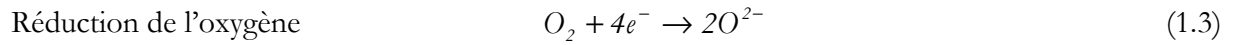
Figure 1.2 Schéma de principe d'une cellule SOFC

Les réactions chimiques présentes dans les sites catalytiques de l'anode et de la cathode sont :

Anode :



Cathode :



Réaction globale :



La réaction d'oxydation du CO en cas de mélange de gaz n'est pas prise en compte. On considère que le CO entre uniquement dans la réaction du gaz à l'eau pour produire l'hydrogène.

### 1.2.3.2 Les composants d'une cellule SOFC

La figure 1.3 montre les composants d'une cellule SOFC.

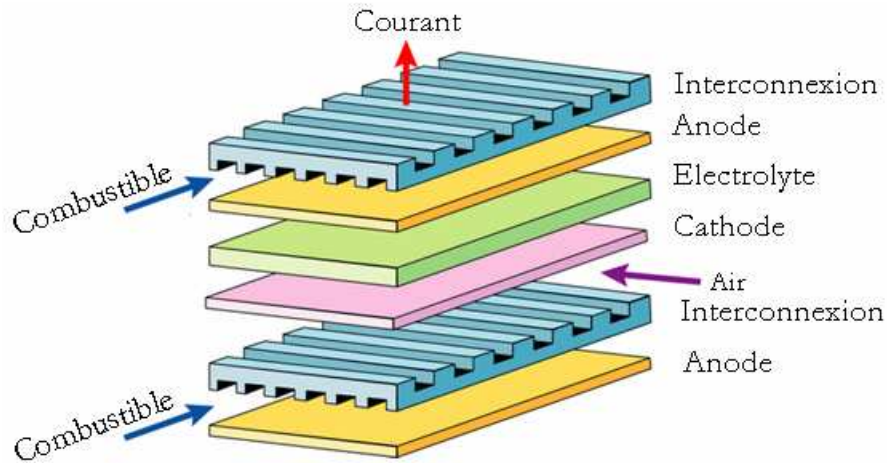


Figure 1.3 Les composants d'une cellule SOFC [DOITPOMS]

#### **Electrolyte**

C'est un électrolyte solide qui caractérise la pile SOFC. Celui-ci doit être un bon conducteur ionique pour les ions  $O^{2-}$  et doit avoir de bonnes résistances chimique et mécanique. L'électrolyte généralement utilisé est composé de Zircone Yttrée (YSZ, yttria stabilized zirconia). La zircone yttrée est très stable dans les milieux oxydant et réducteur et présente une conductivité ionique aux alentours de  $0.02 \text{ Scm}^{-1}$  à  $800^{\circ}\text{C}$  et  $0.1 \text{ Scm}^{-1}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ . La conductivité ionique est assurée par la mobilité de l'oxygène à travers des lacunes anioniques de la zircone yttrée.

#### **Anode**

Le matériau utilisé dans l'anode de la SOFC est un cermet (mélange de Nickel poreux et de YSZ), il présente une bonne activité catalytique et est bon marché. Le mélange (Nickel-YSZ) peut fonctionner à des températures basses proches de  $500^{\circ}\text{C}$ .

#### **Cathode**

Les matériaux de la cathode fonctionnent en conditions très oxydantes (air ou oxygène + haute température), ce qui interdit l'emploi de matériaux classiques et oblige à l'utilisation de matériaux nobles (oxydes semi-conducteurs, oxydes métalliques conducteurs). Le matériau le plus utilisé à la cathode est une manganite de lanthane dopée au strontium.

#### **Interconnexion**

Les interconnexions dans la SOFC doivent jouer le rôle du collecteur de courant et aussi assurer l'étanchéité. En raison de la température élevée de fonctionnement, les interconnexions doivent avoir une bonne résistance en milieux oxydant et réducteur. On utilise en général un métal à base de chrome.

### 1.2.3.3 Les grandes technologies de la SOFC

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

#### **Technologie tubulaire**

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

Dans cette technologie, un cylindre en céramique poreuse (environ 50% de porosité) fermé à une extrémité, de diamètre 15 à 20 mm et de longueur pouvant atteindre 1,5m sert de support et est recouvert extérieurement de couches successives (Manganite de Lanthane dopé au Strontium ((La,Sr)MnO<sub>3</sub>) faisant office de cathode. L'anode est principalement du Nickel (bonne activité catalytique et moins cher) et enfin, un dépôt de matériau stable dans les milieux oxydant et réducteur, qui a une bonne conductivité électronique (LaCrO<sub>3</sub>) servant d'interconnexions (voir figure 1.4). L'intérieur du tube support sert à la distribution d'air, tandis que le combustible est amené par l'extérieur.

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

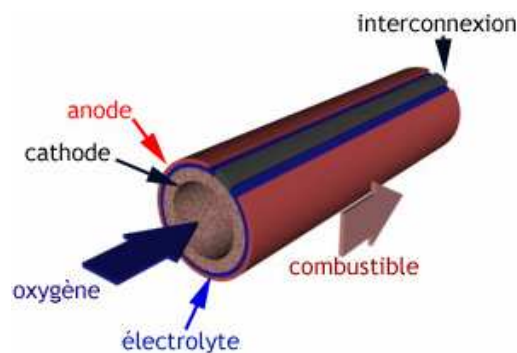


Figure 1.4 Technologie tubulaire [CLUBPAC]

### ***Technologie plane classique***

Cette technologie est plus récente et plus compacte comparée à la précédente. Elle présente une meilleure puissance par unité de volume. Tous ses composants étant actifs (contrairement à la technologie tubulaire où certains composants, comme les supports de tube, ne sont pas actifs), elle permet d'obtenir des blocs plus compacts conduisant aux améliorations suivantes : abaissement de la masse, de l'encombrement, des pertes thermiques et donc montée plus rapide en température. La difficulté de cette technologie réside dans la mise au point de plaques d'interconnexion assurant à la fois une bonne conduction électrique, une bonne tenue mécanique, une bonne tenue à la corrosion et une bonne étanchéité. La figure 1.5 montre la structure de cette technologie :

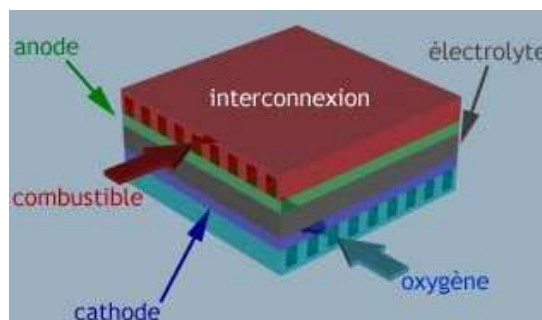


Figure 1.5 Technologie plane classique [CLUBPAC]

### **Technologie plane monolithique**

Cette technologie est une variante de la technologie plane. La surface active est augmentée par repliement des supports d'électrode, ce qui offre une meilleure densité de puissance (environ  $4\text{kW}/\text{dm}^3$ ). Elle est présentée pour la première fois par Argonne National Laboratory en 1984.

La figure 1.6 montre la structure de cette technologie :

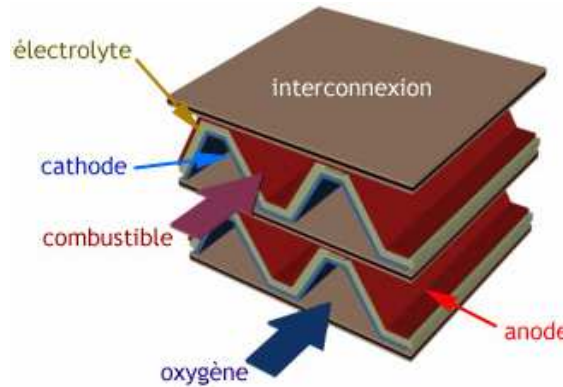


Figure 1.6 Technologie plane monolithique [CLUBPAC]

### **Technologie Sulzer Hexis**

C'est une technologie développée par Sulzer<sup>3</sup>. Elle est à la fois plane et circulaire. La société Sulzer a présenté en 2001 une chaudière à gaz pour maison individuelle, qui délivre une puissance de 1kW (électrique) et 3kW (thermique) [CLEFS CEA N°44].

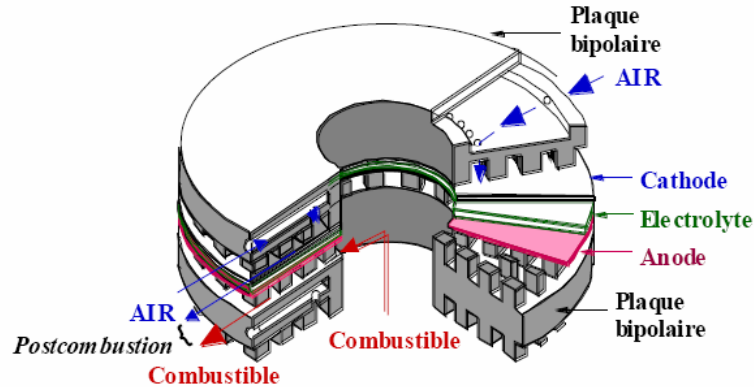


Figure 1.7 Technologie Sulzer [MAU04]

#### 1.2.3.4 Performances de la pile

### **Tension de la pile**

La variation d'enthalpie de la réaction globale (1.4) se traduit par un dégagement de chaleur lié à la variation d'entropie et par la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Cette dernière se calcule par la différence entre l'énergie libre de Gibbs des produits et l'énergie libre de Gibbs des réactifs. La variation de l'énergie libre de Gibbs est alors donnée par :

---

<sup>3</sup> Fabricant suisse

$$\Delta G = G(\text{produits}) - G(\text{réactifs}) = G(H_2O) - G(H_2) - \frac{1}{2}G(O_2) \quad (1.5)$$

Comme tous les composants sont gazeux, la variation de l'énergie libre de Gibbs est fonction de la température et de la pression [LAR00] :

$$\Delta G = \Delta G_0(T) - RT \ln \left( \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (1.6)$$

où,  $\Delta G_0$  est la variation de l'énergie libre de Gibbs dans les conditions standard de pression (1 bar) et de température (25°C),  $T$  est la température de la pile en Kelvin,  $p_{O_2}$  est la pression partielle de l'oxygène à la cathode,  $p_{H_2}$  et  $p_{H_2O}$  sont respectivement les pressions partielles de l'hydrogène et de l'eau à l'anode et  $R$  est la constante des gaz parfait (8,3143 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>). La variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction (1.4) est donnée par le Tableau 2.1 :

Tableau 2.1 La variation de l'énergie de Gibbs avec la température [LAR00] [PUK04]

| Température (°C) | $\Delta G_0$ (kJ)/mole |
|------------------|------------------------|
| 25               | -237,2                 |
| 100              | -225,2                 |
| 200              | -220,4                 |
| 400              | -210,3                 |
| 600              | -199,6                 |
| 800              | -188,6                 |
| 1000             | -177,4                 |

A chaque mole d'hydrogène, deux moles d'électrons passent par le circuit électrique extérieur de la pile. La variation de l'énergie libre de Gibbs réversible correspond au travail électrique fourni au circuit extérieur et est donnée par l'expression suivante :

$$W = \Delta G = -2FE \quad (1.7)$$

où,  $E$  est le potentiel réversible de la pile et  $F$  la constante de Faraday (= 96485 C). En vertu des deux expressions (1.6) et (1.7), le potentiel réversible de Nernst est donné par l'expression (1.8) :

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G_0(T)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (1.8)$$

Lorsque le courant est non nul, la tension de la pile sera inférieure à la tension  $E$ . Ceci est dû principalement aux sources d'irréversibilité ou aux surtensions : ohmique, de concentration et d'activation. La tension de la pile est alors donnée par l'expression :

$$U_{pile} = N_{cell} \cdot (E - \eta_{ohm} - \eta_{con} - \eta_{act}) \quad (1.9)$$

où,  $N_{cell}$  est le nombre de cellules,  $\eta_{ohm}$ ,  $\eta_{con}$  et  $\eta_{act}$  sont respectivement les surtensions ohmiques, les surtensions de concentration et les surtensions d'activation. Les différentes surtensions seront détaillées dans le chapitre 2.

### Influence des paramètres

Les performances de la pile sont influencées par des paramètres de fonctionnement (température, pression, composition de gaz, densité de courant) ainsi que par d'autres facteurs (les impuretés de gaz et l'état de vieillissement de la pile). Ces paramètres influencent directement la tension idéale de la pile et les surtensions.

#### ♦ Influence de la température

Lorsque la température de fonctionnement de la pile augmente, les surtensions ohmiques diminuent et la densité de courant augmente. Des tests expérimentaux ont permis de donner la corrélation suivante [CAM01] :

$$\Delta V_T (mV) = K_T (T_2 - T_1) (^\circ C) \times i (mA/cm^2) \quad (1.10)$$

où,  $K_T$  est une constante calculée par corrélation des tests expérimentaux à différentes températures et différentes densités de courant. D'après Companari et al [CAM01], la constante  $K_T$  est égale à 0.008 entre 900°C et 1050°C avec une densité de courant de 180mA/cm<sup>2</sup> en mélange de gaz. La figure 1.8 montre des résultats expérimentaux réalisés sur le stack R-design<sup>4</sup> (3 cellules – 50cm<sup>2</sup>). La constante K est égale à 0.003 entre 700°C et 800°C avec une densité de courant de 300mA/cm<sup>2</sup>.

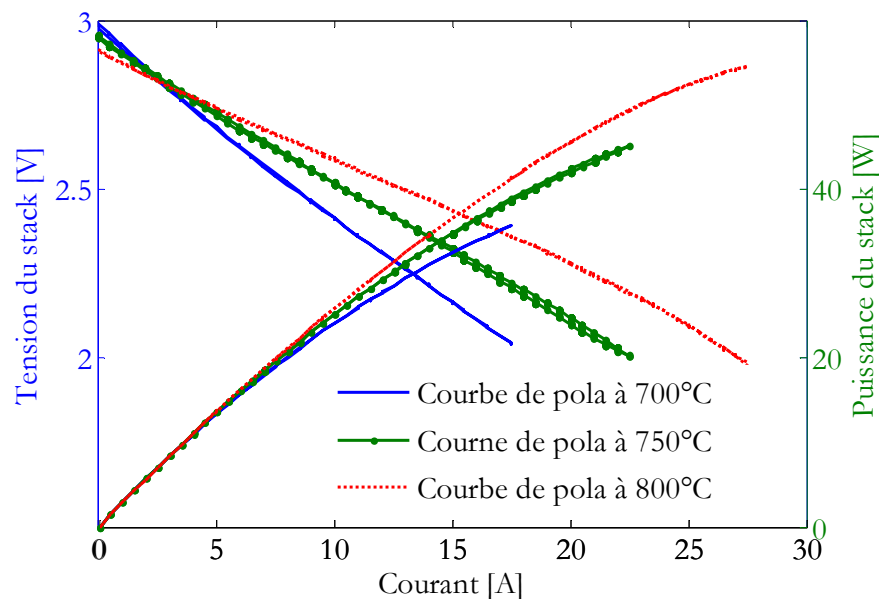


Figure 1.8 Courbes de polarisation à différentes températures du stack R-design ( $H_2$ /air)

#### ♦ Influence de la pression

Comme les autres piles, la pression influence directement les performances de la pile. Des tests expérimentaux ont été réalisés par Siemens Westinghouse sur une cellule AES<sup>5</sup> sur une plage de pression [1atm-15atm] à une température de fonctionnement voisine de 1000°C. Les résultats expérimentaux ont permis d'établir la corrélation suivante :

<sup>4</sup> Stack fabriqué par la société HTceramix et testé au cours de cette thèse

<sup>5</sup> Air Electrode Supported (Prototype commercial développé par Westinghouse)

$$\Delta V_p (mV) = 59 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (1.11)$$

$P_1$  et  $P_2$  sont les pressions de la cellule. Lorsque la pression de la cellule augmente de 1atm à 3atm, la tension de la cellule augmente de 28mV. Pour certaines piles, l'augmentation de la pression provoque une détérioration des joints d'étanchéité et par conséquent les performances de la pile diminuent.

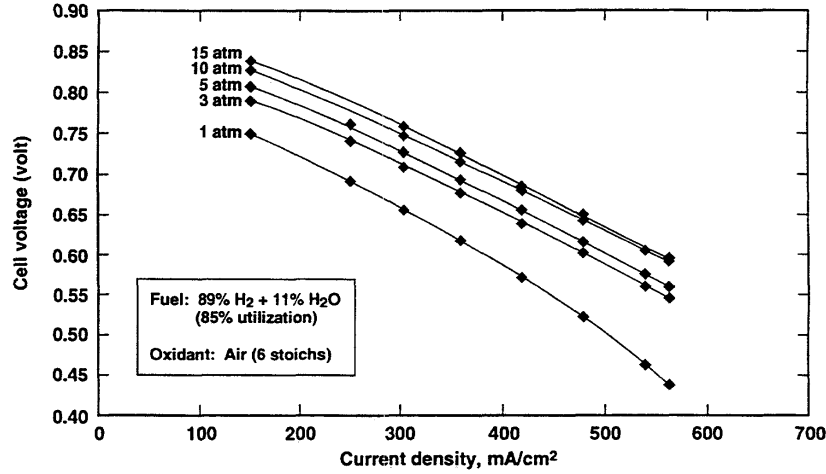


Figure 1.9 Influence de la pression sur les performances de la cellule AES à 1000°C [SIN97]

♦ Influence de la composition de gaz cathodique

L'utilisation de l'oxygène pur au lieu de l'air ou un mélange d'oxygène avec d'autres gaz change la pression partielle de l'oxygène à la cathode ce qui influence la tension de Nernst ainsi que les surtensions de concentration. La différence entre la tension de la pile en oxygène pur et en air augmente lorsque la densité de courant augmente. La figure 1.10 montre l'influence de la composition du gaz anodique sur les performances de la pile [SAC92]. L'anode est alimentée en mélange de gaz (67%  $H_2$ , 22%  $CO_2$  et 11%  $H_2O$ ) à 1000°C.

La différence de tension entre les deux conditions de fonctionnement est donnée par :

$$\Delta V_{cathode} (mV) = K_{cathode} \log \frac{(P_{O_2})_2}{(P_{O_2})_1} \quad (1.12)$$

avec,  $(P_{O_2})_i$  la pression partielle d'oxygène dans le mélange  $i$  et  $K_{cathode}$  est une constante obtenue expérimentalement ( $K_{cathode}=63$  [SAC92],  $K_{cathode}=92$  [CAM01]).

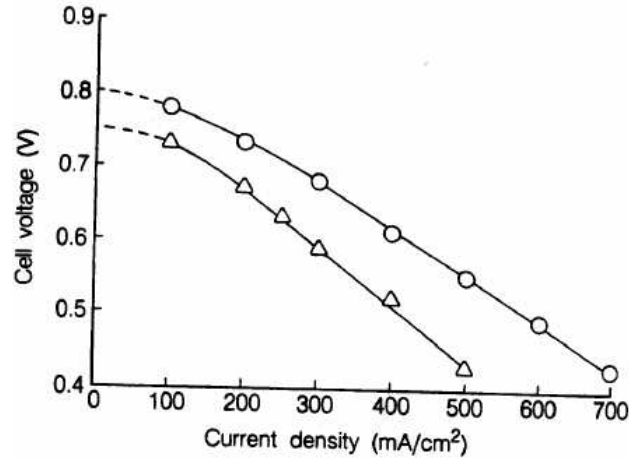


Figure 1.10 Influence de la composition de gaz anodique, o : oxygène pur, Δ : air

♦ Influence de la composition de gaz anodique

Les performances de la pile sont meilleures avec un mélange de gaz à plus forte fraction molaire d'hydrogène. Lorsque la composition de gaz anodique passe d'un état 1 à l'état 2, la différence de tension entre les deux cas est calculée par l'expression (1.13) :

$$\Delta V_{anode} (mV) = K_{anode} \log \frac{(P_{H_2} / P_{H_2O})_2}{(P_{H_2} / P_{H_2O})_1} \quad (1.13)$$

$K_{anode}$  est une constante obtenue expérimentalement ( $K_{anode}=172$  [CAM01],  $K_{anode}=126$  [FCH04]).

## 1.2.4 La pile PEFC

### 1.2.4.1 Principe de fonctionnement

Dans la pile à membrane échangeuse de protons (PEFC), les protons d'hydrogène circulent de l'anode à la cathode à travers l'électrolyte. Un catalyseur à base de platine, qui recouvre l'anode, aide à fractionner les molécules d'hydrogène en protons chargés positivement et en électrons chargés négativement. La membrane électrolyte permet le passage des protons jusqu'à la cathode. Les électrons passent par un circuit externe (Figure 1.11).

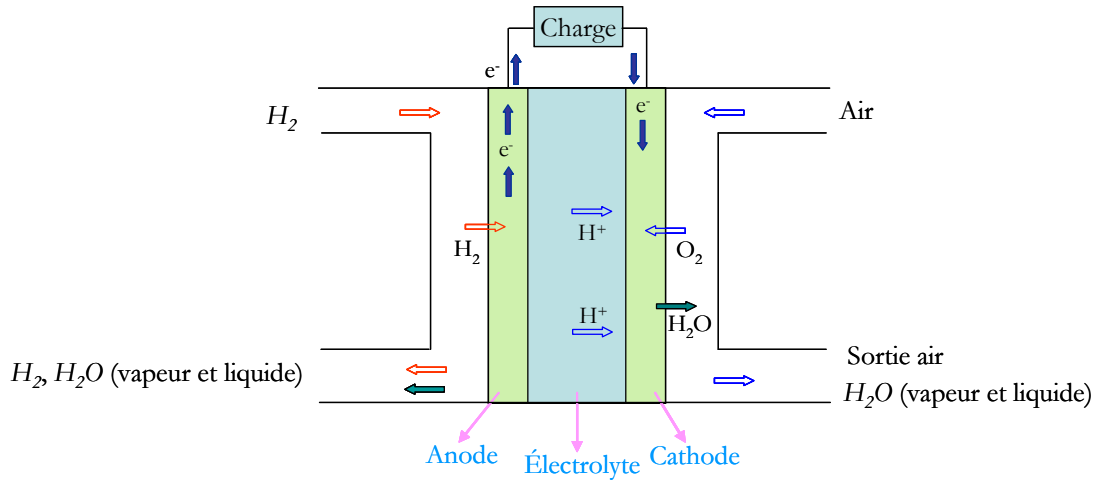
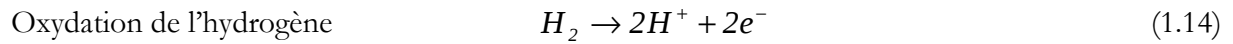


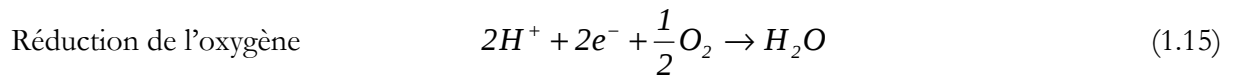
Figure 1.11 Schéma de principe d'une cellule PEFC

Le bilan des deux demi-réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène correspond à la combustion de l'hydrogène :

Anode :



Cathode :



Réaction globale :



#### 1.2.4.2 Les composants d'une cellule PEFC

Une cellule PEFC est constituée d'une membrane (l'électrolyte), des électrodes, des couches de diffusion (backing ou Gas Diffusion Layer) et des plaques bipolaires. La figure 1.12 montre les composants d'une cellule PEFC :

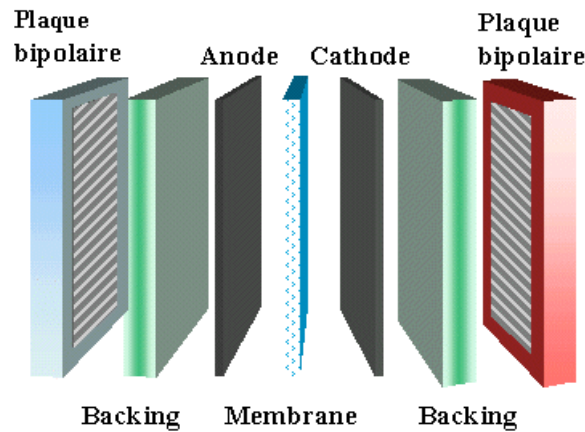


Figure 1.12 Les composants d'une cellule PEFC [ANNSO]

### ***Electrolyte***

En général, l'électrolyte de la PEFC est une membrane polymère ionique. Elle sert à la conduction des protons  $H^+$  de l'anode vers la cathode. Pour assurer la conduction des protons, l'électrolyte doit être hydraté en permanence. La conductivité de l'électrolyte est d'environ  $10^{-1} S/cm$ . Cette conductivité dépend de la température et du degré d'hydratation. La différence de pression entre l'anode et la cathode ne doit pas dépasser un seuil de pression (500mbar pour une pile ZSW) pour ne pas l'endommager. La figure 1.13 montre la structure chimique de la membrane la plus utilisée (le Nafion).

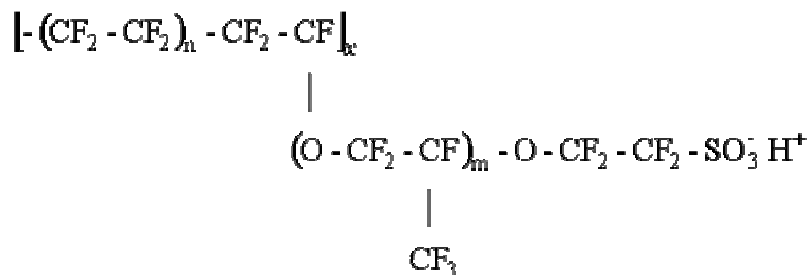


Figure 1.13 Structure chimique du Nafion [ANNSO]

### ***Les électrodes***

Les électrodes de la PEFC sont à base du platine et de très petites particules de platine allié à un élément de transition (Cr, Mn, Ni, Co, Fe) [LAC04]. Les électrodes jouent le rôle d'un réducteur pour l'oxygène côté cathode et d'un oxydant pour l'hydrogène côté anode. Les protons peuvent se déplacer à travers les électrodes depuis l'anode vers la cathode.

### ***Plaques bipolaires***

Les plaques bipolaires sont à base du graphite dense. Elles servent à assurer la distribution des gaz anodique et cathodique, à la collecte du courant et à l'évacuation de l'eau produite dans les sites réactionnels. Elles doivent avoir une meilleure conductivité électrique pour déplacer les électrons et une bonne résistance aux contraintes mécaniques (de serrage par exemple).

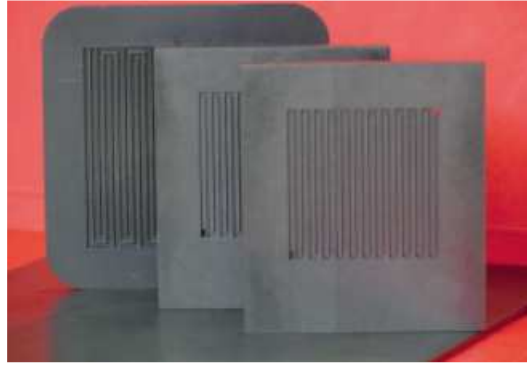


Figure 1.14 Plaques bipolaires [CLEFS CEA N°50/51]

### ***Couches de diffusion (backings)***

Les couches de diffusion sont en général à base de carbone imprégné de Téflon (conducteur électronique et poreux). Elles servent à diffuser les gaz jusqu'aux électrodes, à l'évacuation de l'eau produite et à la conduction des électrons vers les plaques bipolaires.

#### 1.2.4.3 Performance de la pile

### ***Tension de la pile***

La réaction globale est donnée par l'expression (1.16). La tension de Nernst reste inchangée par rapport à la pile SOFC (si on ne considère que la réaction du gaz à l'eau et si on néglige l'oxydation du CO) et l'expression (1.8) est valable pour le cas de la PEFC. La tension de la pile est donc calculée par l'expression (1.9). La tension de la pile peut être calculée avec d'autres expressions qui seront données dans la partie "Modèle de la PEFC dans la littérature".

### ***Influence des paramètres***

Comme le cas des autres piles, des paramètres comme la température, pression, teneur en CO, vieillissement ont un impact sur les performances de la pile.

#### ♦ Influence de la température

La température de fonctionnement de la pile a une influence significative sur les performances de la pile. L'augmentation de la température de fonctionnement provoque la diminution de la résistance ohmique de l'électrolyte et accélère la cinétique des réactions. En plus, la limitation par le transport de masse sera réduite pour des températures élevées [FCH04]. Des résultats expérimentaux montrent que la tension de la cellule augmente de 1.1mV à 2.5mV lorsque la température augmente d'un degré [AMP91]. Il faut noter que l'augmentation de la température est limitée par la pression de la vapeur d'eau qui déshydrate la membrane ce qui provoque une chute de sa conductivité ionique.

#### ♦ Influence de la pression

Comme dans le cas des autres piles, l'augmentation de la pression permet d'augmenter les pressions partielles de gaz ce qui augmente la tension de Nernst. La figure 1.15 montre l'influence de la pression d'oxygène sur les performances d'une cellule PEFC à 93°C. L'anode est alimentée en hydrogène et la pression d'oxygène varie entre 3 et 135 Psi (3 à 10.2 atm). L'augmentation de la pression d'oxygène de 7.2 atm provoque une augmentation de la tension de la cellule de 42mV à 215mA/cm<sup>2</sup>.

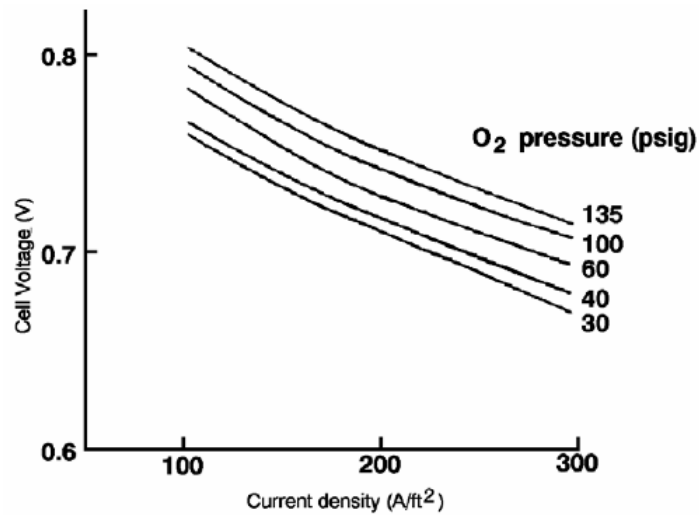


Figure 1.15 Influence de la pression d'oxygène à 93°C [LAC86]

L'augmentation de la pression doit être surveillée pour ne pas dépasser 500mbar entre l'anode et la cathode afin de ne pas dégrader la membrane.

♦ Influence du CO

Les performances sont diminuées en cas de la présence de monoxyde de carbone. La figure 1.16 montre l'influence du CO. A 0,24A/cm², la tension de la pile alimentée en hydrogène avec 500ppm en CO a chuté de moitié par rapport à une alimentation en hydrogène pur.

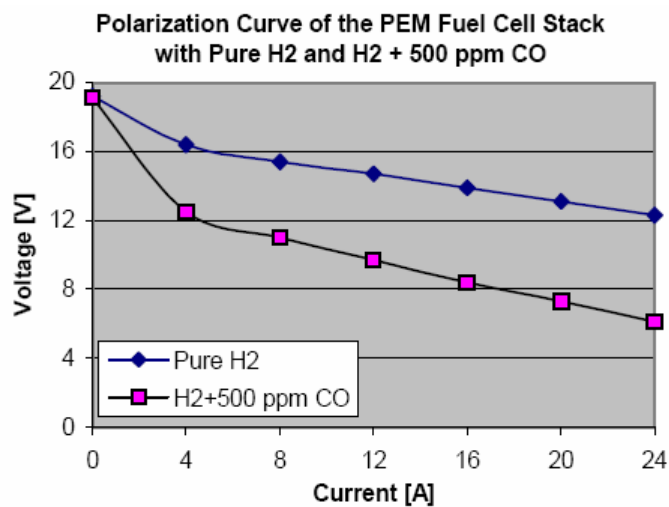


Figure 1.16 Courbe de polarisation avec hydrogène pur et hydrogène avec 500ppm CO [CHO04]

La composition de gaz anodique influence directement les performances de la cellule. On constate une meilleure performance à fort pourcentage molaire d'hydrogène.

## 1.3 LA MODELISATION DES PILES SOFC ET PEFC DANS LA LITTÉRATURE

---

Les modèles des piles SOFC et PEFC sont donnés dans des ouvrages considérés comme des références dans le développement, l'architecture et la modélisation des piles à combustible : Fuel Cell Systems Explained [LAR01], High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications [SIN03] et Fuel Cell Handbook [FCH04].

### 1.3.1 La modélisation de la SOFC

Le fonctionnement de la SOFC est l'objet du couplage de plusieurs phénomènes : flux des réactifs, réactions électrochimiques, conceptions ionique et électrique et transferts de chaleur. L'intérêt pour la modélisation SOFC a augmenté de manière significative ces dernières années et la gamme des modèles développés vont de l'échelle microscopique (ex : interface entre l'électrolyte et les électrodes) à l'échelle macroscopique (ex : système pile). On trouve des modèles qui s'intéressent à un phénomène donné ou des modèles qui font l'objet du couplage de plusieurs phénomènes : électrochimiques, thermiques et fluidiques.

De nombreux auteurs ont modélisé la SOFC par un programme en 3-D (CFD<sup>6</sup>). Sur la base d'un modèle 3-D, Achenbach et al [ACH94], Yakabe et al [YAK01], Autissier et Larrain [AUT04], ont développé des modèles permettant de donner la distribution de la température, la concentration de gaz, le profil de vitesse à l'intérieur de la cellule et la densité de courant. D'autres modèles sont basés sur le même principe de modélisation en 3-D (Ferguson et al [FER96], Petruzzzi et al [PET03], Recknagle et al [REC03] et Khaleel et al [KHA04]). Tanaka et al [TAN07] proposent un modèle en 3-D le long d'un canal et l'effet du transfert par radiation est étudié. Ce type de modélisation (3-D) demande une grande puissance de calcul, en particulier lors de la simulation d'un long processus transitoire avec un grand nombre de paramètres à étudier. En plus, cette modélisation demande une parfaite connaissance de la cellule à étudier (géométrie, propriétés physiques...).

Des modèles trouvés dans la littérature ont réduit le modèle de la SOFC à du 2-D. Roos et al [ROO03] passent de la structure complète à l'élément de répétition en considérant un volume moyen et en admettant que le nouveau volume représente les détails de la structure d'origine. D'autre comme Song et al [SON05], considèrent que la chaleur et le transfert de masse se font suivant la direction longitudinale du système et la réaction électrochimique dans la direction perpendiculaire. Les résultats du modèle donnent le profil de la température le long de direction longitudinale ainsi que la densité de courant. Certains auteurs résument le modèle à 1-D (Damm et al [DAM06] et Chan et al [CHA101]). Dans ces modèles, la direction étudiée est seulement le long de la direction du flux.. Les surtensions de concentration et de polarisation sont données et l'influence de l'épaisseur des composants (anode, cathode et électrolyte) sur la tension de la cellule est calculée. Certains auteurs utilisent l'approche des volumes de contrôle (CV<sup>7</sup>) c'est le cas de Nagata et al [NAG01], Haynes et al [HAY02] et de Xue et al [XUE05]. Cette méthode de modélisation permet de diviser la cellule en plusieurs segments perpendiculaires au sens du flux des espèces. Chaque segment comprend des volumes de contrôle : anode, cathode, électrolyte et canaux. Dans chaque volume de contrôle, les bilans de conservation de masse et le bilan énergétique sont donnés ; la tension est calculée par la relation de Nernst. Ce type de modélisation permet de donner la distribution de température dans chaque segment, la distribution de courant et la tension le long du canal.

---

<sup>6</sup> Computational Fluid Dynamic: dynamique des fluides

<sup>7</sup> Control volume

Le nombre élevé de phénomènes physiques couplés au sein de la SOFC pousse certains auteurs à présenter un système SOFC par des schémas graphiques explicites appelés Bond Graph (principe d'analogie entre les domaines). Saisset et al [SAI02], présentent un outil de modélisation par la méthode des bonds graph et dans ses études, il a regardé la mise en série et en parallèle des cellules SOFC.

La modélisation électrochimique par la spectroscopie d'impédance a été utilisée par plusieurs auteurs pour décrire les phénomènes électrochimiques au sein de la pile et c'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la caractérisation d'une cellule ou d'un stack SOFC. Les travaux de Wagner et al [WAG98] et Lang et al [LAN08] ont été spécialement consacrés à la modélisation de la SOFC par spectroscopie d'impédance électrochimique. Des relevées en courant/tension de la pile à différentes fréquences permettent d'établir un circuit électrique équivalent (voir figure 1.17). Le modèle est rendu plus attractif grâce aux différents tests (différentes température de fonctionnement, différentes compositions de gaz, différents débits de gaz et différents courants de charge) puis les différents composants du circuit électrique sont calés par régression pour approcher les spectres d'impédance.

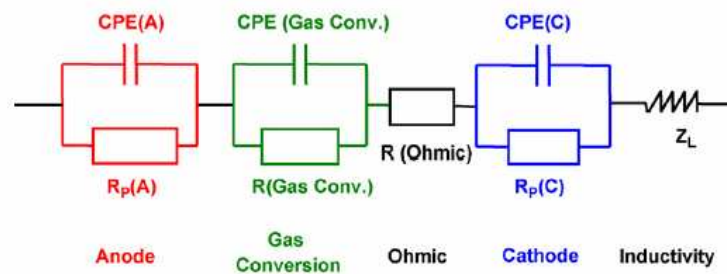


Figure 1.17 Circuit électrique équivalent d'une SOFC [LAN08]

D'autres auteurs s'intéressent plus spécialement à la modélisation électrochimique des électrodes (ex : les travaux de Bieberle et al [BIE00] ont été consacrés à la modélisation par spectroscopie d'impédance de l'anode).

La modélisation par des équations d'état permet de relier l'ensemble des grandeurs qui décrivent l'état d'un système SOFC (ex : température, débit, pression...). Parmi les auteurs qui ont adopté cette méthode de modélisation, Qi et al [QI06] qui a développé un modèle dynamique non linéaire de la SOFC par un système d'état. Le modèle développé permet de décrire la dynamique et la réponse de la SOFC par rapport à un échelon des entrées du système d'état (ex : réponse à un échelon de température, de pression ou de courant). Certains auteurs utilisent la modélisation par un système d'état pour décrire les phénomènes électrochimiques dans les électrodes. Les travaux de Bieberle et al [BIE00] ont été marqués par l'utilisation de cette méthode pour modéliser l'impédance électrochimique de l'anode et il a développé un algorithme de calcul de l'impédance de l'anode puis grâce à la technique de la spectroscopie d'impédance, cette impédance a été finement définie.

### 1.3.2 La modélisation de la PEFC dans la littérature

La modélisation de la PEFC comme dans le cas de la SOFC existe avec plusieurs approches et plusieurs dimensions. Des modèles en 3-D ont été développés par un logiciel de calcul par éléments finis (Ex : FLUENT<sup>8</sup>). Récemment, Sadiq Al-Baghdadi [Al-B08] et Dinh Le [LE08] ont adopté une modélisation par éléments finis.

<sup>8</sup> Logiciel de modélisation en mécanique des fluides

Ce type de modélisation donne plus précisément ce qui se passe dans la cellule (répartition de température, transport des espèces, répartition de la densité de courant...) et elle est utilisée dans la plus part des cas sur une cellule (limité pour un stack à cause le l'énorme quantité de paramètres et par le temps de calcul).

Certains auteurs modélisent la pile par la méthode de spectroscopie d'impédance (ex : Luc Gerbaux [GER96]). La modélisation par un circuit électrique équivalent a été utilisée par plusieurs auteurs. Un circuit électrique équivalent aux transports de masse et électrochimique a été présenté dans les travaux de Gemmen et Famouri [GER02]. La modélisation par la méthode du Bond Graph a été appliquée également pour la pile PEFC dans les travaux de Saisset [SAI06] et dans le Laboratoire d'Automatique et d'Informatique Industrielle de Lille par Dauphin-Tanguy [TAN02]. La modélisation par des équations d'état a été appliquée dans plusieurs travaux (ex : Lu-Ying Chiu [CHIU04]). Les phénomènes diphasiques de l'eau ont été traités par de nombreux auteurs pour prendre en compte des phases liquide et vapeur de l'eau et le transport d'eau dans la membrane (ex : Sang-Kyun Park [PAR08]). La modélisation empirique de la tension de la pile a été traitée par plusieurs auteurs. Par exemple Amphlett et al [AMP95a] ont développé un modèle de la tension en statique en fonction de la température et du courant (expression (1.17)) :

$$U_{pile} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T \ln(I) + \alpha_4 I + \alpha_5 IT + \alpha_6 I^2 \quad [\text{AMP95+}] \quad (1.17)$$

Certains auteurs modélisent la tension de la pile par une équation empirique uniquement en fonction du courant (expressions (1.18) et (1.19)) :

$$U_{pile} = \beta_1 + \beta_2 I + \beta_3 \ln(I) + \beta_4 e^{\beta_5 I} \quad [\text{KIM95}] \quad (1.18)$$

$$U_{pile} = \gamma_1 + \gamma_2 I + \gamma_3 T \ln(\gamma_4 + I) + \gamma_5 \ln(\gamma_6 - I) \quad [\text{CHIU04}] \quad (1.19)$$

Les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont identifiées expérimentalement par des algorithmes numérique.

### 1.3.3 La modélisation de la PEFC au sein de FC Lab

Les travaux de recherche menés à l'Institut FC LAB<sup>9</sup> sont basés sur l'analyse du comportement de la PEFC dans un environnement transport et sa caractérisation expérimentale. Les travaux qui ont été menés par l'équipe PàC depuis la création du laboratoire (ancien L2ES<sup>10</sup>) sont répartis en quatre axes : la modélisation multi-physique et multi-échelle des composants d'un système PàC, la conception et la réalisation de bancs d'essais à PàC, l'optimisation de l'architecture d'un système PàC, le diagnostic et la durabilité d'un système à PàC. Dans ces objectifs, plusieurs approches de modélisation ont vu le jour au sein de notre laboratoire :

- Une modélisation de type boîte noire basée sur les réseaux de neurones a été développée par S.Jemei [JEM04]. Le comportement statique et dynamique de la pile est obtenu grâce à des phases d'apprentissage.
- Une modélisation thermique basée sur les réseaux nodaux a été développée par L.Dumercy [DUM04]. Les températures des nœuds de la cellule PEFC sont calculées par la résolution d'un système d'équations différentielles (bilans énergétique à chaque nœud).
- Une modélisation de l'ensemble Pile PEFC/ motocompresseur (application transport) a été faite par M.Tekin [TEK04] dans le but d'optimiser la consommation des auxiliaires de la pile (le motocompresseur est le plus gourmand) et de réaliser une stratégie du contrôle/commande de l'ensemble pour avoir un meilleur rendement du système.

<sup>9</sup> FC Lab : Fuel Cell Laboratory - Belfort

<sup>10</sup> L2ES : Laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes - Belfort

- Une modélisation basée sur la spectroscopie d'impédance a été développée par J.Garnier [GAR03].
- Une modélisation par des équations d'état a été proposée par A.Hernandez [HER06].
- Une méthode basée sur des plans d'expériences pour l'analyse et l'optimisation du fonctionnement de la pile a été développée par B.Wahdame [WAH06]. Cette méthode permet d'étudier l'influence des paramètres sur le fonctionnement de la pile.
- Une modélisation fluide basée sur l'analogie électrique fluide a été proposée au cours des travaux de mon DEA [CHN04] et elle a été utilisée en parallèle avec une modélisation par un système d'état au cours des travaux de Hernandez.
- Une modélisation par la Représentation Énergétique Macroscopique (REM), basée sur les échanges énergétiques entre les différents éléments d'un système à PàC et sur le principe d'action et de réaction des éléments (travail de L.Boulon [BOU07] et de D.Chrenko [CHR07]).

## 1.4 CONCLUSION

---

Dans ce chapitre nous avons commencé par une introduction générale sur les piles à combustible, en débutant par un bref historique qui donne un aperçu du développement qu'a connu la PàC depuis 1839. Les différents types de pile ont été présentés puis classés selon la puissance, le rendement et l'application. Le but de ce chapitre est de mettre en évidence la différence entre une pile à haute température SOFC et une pile à basse température PEFC, dans leur principe de fonctionnement, leurs composants et les modèles de chacune dans la littérature. La SOFC présente un meilleur rendement par rapport à la PEFC avec la possibilité d'une alimentation en hydrocarbure (reformage interne possible) mais le problème de l'étanchéité, du temps de démarrage et du nombre de cycles thermiques limités restent les inconvénients majeurs de cette pile. La pile PEFC présente elle aussi un rendement électrique important avec un temps de démarrage très petit par rapport à la SOFC. Un couplage entre les deux piles doit augmenter le rendement global du système ; grâce à sa température de fonctionnement élevée, la SOFC permet à la fois de faire de la cogénération et de chauffer les gaz à l'entrée de la PEFC.

Nous avons donné les modèles de la SOFC et de la PEFC que l'on trouve dans la littérature. Les approches de la modélisation de la SOFC sont variées, en commençant par des modèles simples jusqu'aux modèles multi physique et multi échelle. La modélisation de la PEFC a été discutée d'abord par les modèles qui existent dans la littérature et complétée par les différentes approches adoptées au sein de notre laboratoire.



# Chapitre 2

## Modélisation de pile SOFC et PEFC

## Modélisation des piles SOFC et PEFC

### 2.1 INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter le modèle adopté pour rendre compte des phénomènes physiques au sein de la pile. La première partie du chapitre est dédiée aux principes de modélisation appliqués concernant les domaines fluidique, thermique et électrique. La deuxième partie concerne l'application de la modélisation à la pile SOFC et ensuite à la pile PEFC.

Les modélisations fluidique et thermique de pile à combustible sont basées sur une analogie formelle du domaine électrique. Dans le domaine électrique, la grandeur de flux est le courant électrique (flux de charges). La grandeur duale associée est la tension électrique qui exprime une différence de potentiel. Dans le domaine fluidique, la grandeur de flux est le débit (flux de matière) que l'on peut exprimer selon les cas comme un débit molaire, un débit massique ou un débit en  $\text{Nlmin}^{-1}$ . La grandeur duale associée est la différence de pression. De même, dans le domaine thermique, la grandeur est le flux de chaleur et la grandeur associée est la température.

L'application de cette analogie offre la possibilité de représenter des lois physiques au sein d'un système avec des circuits électriques. L'utilisation d'une telle représentation permet l'utilisation de différentes techniques du domaine électrique : mise en série ou en parallèle des modèles fluidiques et thermiques, réalisation des régulations de grandeurs fluidiques ou thermiques à l'aide des méthodes utilisées dans l'automatique (ex : compensation des pôles), facilité et flexibilité d'intégration de modèles développés dans un modèle global (couplage de piles ou pile associée au convertisseur).

La modélisation électrique traduit les phénomènes électrochimiques de chaque pile. Le modèle électrique de la SOFC est basé sur la tension réversible de Nernst et les différentes surtensions. Pour la PEFC, la tension est calculée empiriquement en fonction de la température, du courant et des pressions partielles des gaz.

## 2.2 PRESENTATION DES PRINCIPES DE MODELISATION

La modélisation fluidique et thermique est basée sur une analogie électrique. L'écoulement fluidique des canaux et les différents transferts de chaleur au sein de pile sont représentés par des circuits électriques (voir Tableau 2.2). Dans le domaine fluidique, la grandeur de flux est le débit et la grandeur duale associée est la différence de pression (pertes de charges). Pour simplifier la relation entre ces deux grandeurs, on peut linéariser autour d'un point de fonctionnement ce qui réduit le domaine de validité des relations établies autour de ce point. Cette hypothèse permet de définir une résistance fluidique analogue à la résistance électrique modélisant les pertes de charges statiques et une capacité fluidique qui représente le volume tampon de chaque canal rendant compte de l'accumulation de matière [CHN04] [CHN05].

De même, les transferts de chaleur sont modélisés par des résistances thermiques qui représentent le mode de transfert de chaleur (conduction, convection, rayonnement, transfert de masse). Chaque élément de la pile a sa propre capacité thermique. Dans chaque représentation l'expression de la relation entre la grandeur de flux et la grandeur d'effort est analogue à la loi d'ohm.

Indépendamment du phénomène étudié, la constante du temps est toujours le produit de la résistance et de la capacité. Cette représentation permet d'étudier la dynamique de chaque phénomène et de mener l'étude d'un système complet dont chaque phénomène a sa propre dynamique.

Tableau 2.2 Principe de modélisation par analogie électrique

|             | Effort        | Flux                  |
|-------------|---------------|-----------------------|
| Electricité | Potentiel V   | Intensité I           |
| Fluidique   | Pression P    | Débit volumique $D_v$ |
| Thermique   | Température T | Flux de chaleur Q     |

La modélisation électrique de pile est basée sur une expression de la tension en circuit ouvert et des différents surtensions : activation, ohmique et concentration. Cette expression prend en compte les pressions partielles des espèces chimiques, le courant débité et la température de fonctionnement. Une autre approche est également adoptée : l'expression de la tension de la pile est calculée par un polynôme dont les variables sont les pressions partielles des espèces chimiques, le courant et la température [PIC98].

### 2.2.1 Modélisation fluidique

L'alimentation en gaz pour une pile à combustible se fait à l'aide de canaux montés en parallèle ou en spirale. Le nombre élevé de canaux ainsi que la géométrie parfois complexe de ces derniers rend le calcul des pertes de charges difficile. Pour simplifier la modélisation fluidique, on considère que les canaux de gaz (côtés anode et cathode) se comportent comme un seul canal. Les pertes de charges sont donc calculées entre l'entrée avec le couple de variable ( $P_e, D_e$ ) - où  $P_e$  est la pression d'entrée et  $D_e$  le débit d'entrée - et la sortie de la pile ( $P_s, D_s$ ), respectivement pression et débit de sortie (Figure 2.1).

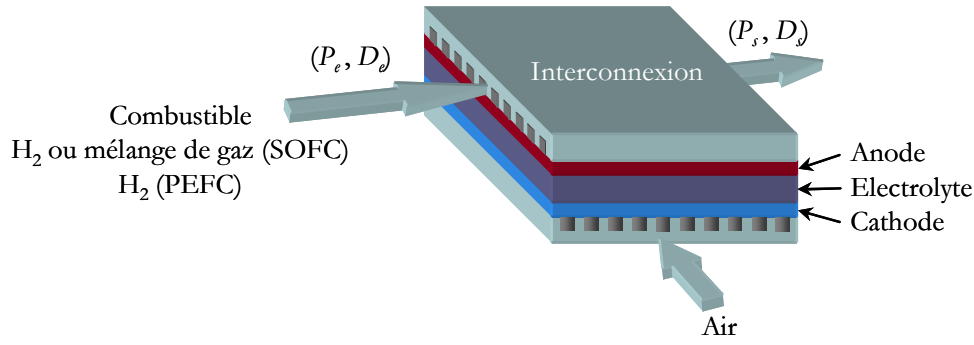


Figure 2.1 Schéma d'une pile à combustible

La modélisation fluide des canaux d'une pile à combustible s'appuie sur certaines hypothèses :

- H1 Les gaz qui circulent dans les canaux sont considérés idéaux.
- H2 On néglige toute dilatation de matériaux et on considère que le volume des canaux est constant.
- H3 Les pertes de charges sont linéaires avec le débit volumique des gaz qui circulent dans les canaux.
- H4 La production (ou la consommation) d'une espèce chimique à l'intérieur de la pile est considérée comme concentrée en un point et non distribuée spatialement.
- H5 La température au sein du volume (anode ou cathode) est uniforme.

Dans la suite, le choix a été fait d'exprimer les grandeurs fluidiques mesurées en mbar pour les pressions de gaz et en Nl/min pour les débits. La résistance fluide qui caractérise les pertes de charges subies par le gaz dans le canal, est calculée par l'expression (2.1) :

$$R_f = \frac{\Delta P}{D_v} \quad (2.1)$$

où,  $\Delta P$  est la différence de pression amont-aval dans le canal en mbar et  $D_v$  le débit volumique du fluide en Nl/min.

Une portion de canal de PàC (anode ou cathode) est alors modélisée par une simple résistance fluide (Figure 2.2).

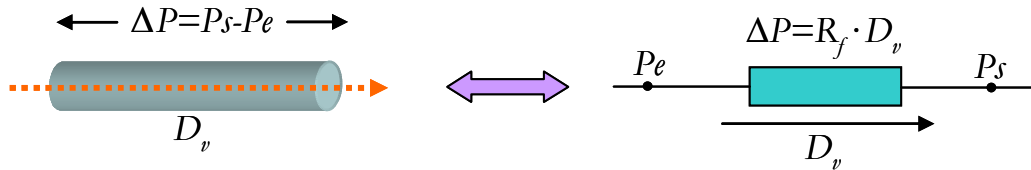


Figure 2.2 Résistance fluide

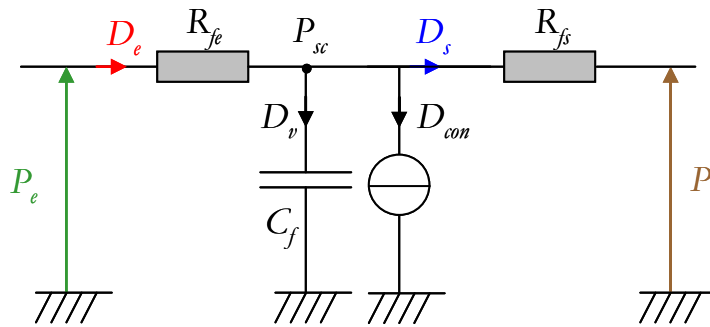
L'expression des potentiels d'électrode de Nernst de la pile nécessitent de connaître les pressions partielles des réactifs et des produits à l'interface électrode/électrolyte, sur les sites catalytiques à l'échelle microscopique. La modélisation développée ici se situe à une échelle macroscopique. Pour tenir compte de la variation de la pression partielle entre l'entrée de la pile et le lieu de la réaction d'une part et entre le lieu de la réaction et la sortie de la pile d'autre part, une discrétisation grossière a été adoptée. Deux résistances fluidiques sont utilisées pour la modélisation du canal. La première résistance modélise les pertes de charges entre l'entrée et le milieu du canal et la deuxième les pertes de charges entre le milieu et la sortie du canal. Le volume tampon de gaz dans les canaux est pris en considération. Ce volume est modélisé par une capacité fluidique qui est fonction du volume de canal et de la température. Cette capacité est calculée par l'expression (2.2) en appliquant la loi des gaz parfait :

$$C_f = \frac{V}{RT} \quad (2.2)$$

La détermination de la résistance et de la capacité fluidique permet de déterminer la constante de temps fluidique de chaque pile (PEFC ou SOFC) et aussi de connaître la dynamique de chaque pile, servant ainsi de base au développement d'une stratégie de gestion fluidique d'un système couplé de deux piles.

La réaction électrochimique modifie les débits de gaz dans la pile : elle appauvrit le mélange en réactifs et l'enrichit en produits. Une source de débit (similaire à une source de courant) modélise ce phénomène. La consommation des espèces chimiques est considérée comme une source positive, tandis que la production des espèces chimiques est négative. Cette source est fonction du courant débité par la pile et elle est calculée par la loi de Faraday.

Pour résumer, chaque canal est modélisé par un circuit électrique équivalent (Figure 2.3) avec deux résistances  $R_{fe}$  et  $R_{fs}$  pour modéliser les pertes de charges à l'entrée et la sortie du canal, une capacité  $C_f$  pour tenir compte du volume du canal et sa dynamique fluidique et une source  $D_{con}$  pour modéliser le flux des espèces chimiques (produit ou consommé).



- $D_e$  : Débit d'entrée du gaz (Nl/min)
- $D_s$  : Débit de sortie du gaz (Nl/min)
- $D_v$  : Débit de gaz dans le volume  $V$  (Nl/min)
- $D_{con}$  : Débit du gaz consommé (Nl/min)
- $P_e$  : Pression d'entrée du gaz (mbar)
- $P_s$  : Pression de sortie du gaz (mbar)
- $P_{sc}$  : Pression à l'électrode (sur les sites catalytiques) (mbar)
- $R_{fe}$  : Résistance fluidique d'entrée (mbar/Nl.min<sup>-1</sup>)
- $R_{fs}$  : Résistance fluidique de sortie (mbar/Nl.min<sup>-1</sup>)
- $C_f$  : Capacité fluidique (mbar<sup>-1</sup>)

Figure 2.3 Modèle fluidique d'un canal

## 2.2.2 Modélisation thermique

A haute température, les phénomènes thermiques sont importants et présentent des enjeux majeurs pour le fonctionnement de pile SOFC. Pour cette raison, un modèle qui tient compte des différents phénomènes thermiques au sein de la pile a été développé. A basse température, comme dans le cas d'une PEFC, la température est considérée constante.

Le modèle utilise la méthode nodale. Cette méthode a déjà été appliquée à la PEFC [DUM04]. L'utilisation de cette méthode fournit des résultats moins précis que les calculs par éléments finis (CFD) qui sont particulièrement utiles pour améliorer la conception de la cellule. Mais elle exige moins de données internes sur la géométrie et les matériaux de la pile. De plus elle est facile à mettre en application dans un modèle global à l'échelle macroscopique.

Le modèle thermique prend en compte les transferts de chaleur par conduction, convection, rayonnement et les transferts de masses. Basée sur une analogie thermique/électrique, cette méthode consiste à découper les volumes de la cellule en un nombre fini de volumes élémentaires isothermes. Sept volumes sont considérés : interconnexion côté anode, canal anodique, interface électrolyte/anode, électrolyte, interface électrolyte/cathode, canal cathodique et interconnexion côté cathode (Figure 2.4).

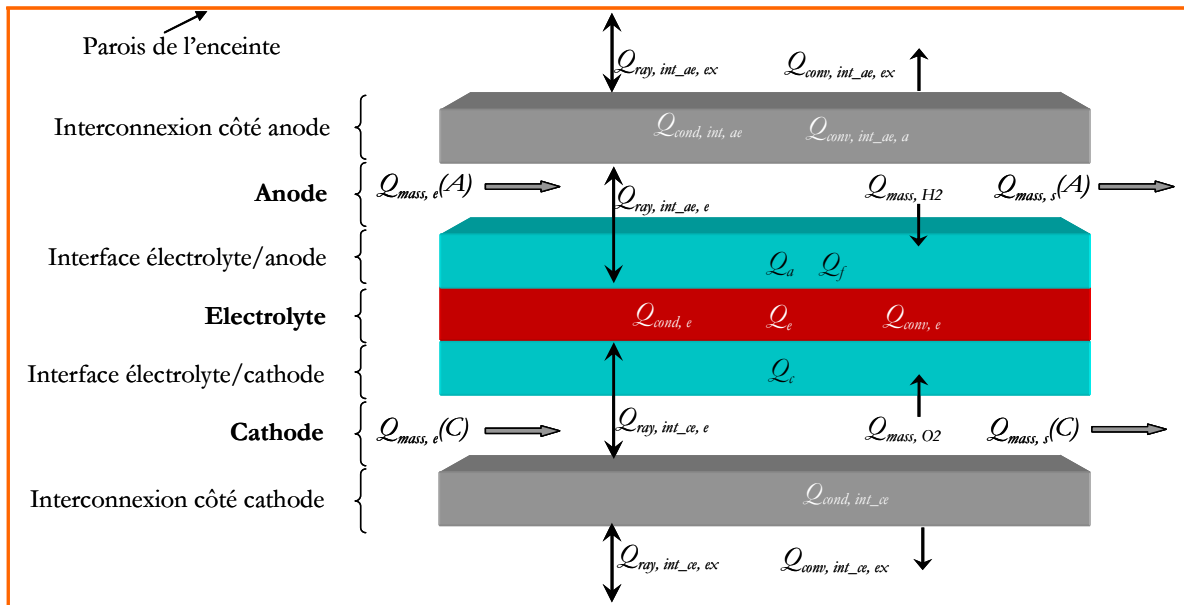


Figure 2.4 Synoptique des transferts et sources de chaleur dans une pile SOFC

A chacun de ces volumes est associé un nœud central pour lequel un bilan énergétique est réalisé en prenant en compte les échanges conductifs, convectifs, radiatifs et les transports de masses avec les nœuds voisins. Les sources de chaleur dans chaque volume sont intégrées.

La construction du réseau thermique équivalent nécessite quatre étapes principales [MAN99]:

- Le maillage : le maillage de la cellule constitue la première étape de la modélisation. Il nécessite de connaître l'ensemble des phénomènes thermiques agissant autour et au sein de la cellule. Chaque volume contient trois nœuds isothermes, un nœud au centre du volume et deux nœuds aux surfaces du volume.
- Les échanges thermiques : la deuxième étape de la modélisation consiste à relier les nœuds du maillage par des conductances thermiques modélisant les transferts de chaleur entre les nœuds du modèle. Ces conductances sont conductrices, convectives, radiatives ou même massiques. Ces conductances permettent de construire la matrice de conductance thermique  $[K]$ .

➤ Les sources de chaleur : La dernière étape consiste à introduire les sources de chaleur dans le réseau nodal. Les sources de chaleur prises en compte dans le modèle, sont les sources de chaleur dues à la variation d'entropie de la formation de l'eau, aux pertes d'activation des réactions d'oxydoréduction, aux pertes de concentration liées à la diffusion des espèces jusqu'aux sites catalytiques et aux pertes ohmiques. Les sources de chaleur forment le vecteur  $[Q]$ .

➤ Les capacités thermiques : les capacités thermiques massiques de chaque nœud forment une matrice diagonale  $[C_p]$ .

L'inconnue du problème étant le vecteur de température  $[T]$  donnant la température de chaque nœud de la modélisation, le système d'équations à résoudre est donné par l'expression (2.3). Il est non linéaire car les conductances et les sources dépendent de la température.

$$[C_p] \cdot \frac{d}{dt}[T] + [K] \cdot [T] = [Q] \quad (2.3)$$

La résolution du système d'équations non linéaires ainsi obtenu, permet de connaître la température de chaque nœud et les flux de chaleur échangés entre eux.

### 2.2.2.1 Calculs des résistances thermiques

Dans la modélisation, une résistance thermique est fonction des propriétés physiques du milieu (conductivité thermique, viscosité dynamique...) et de la géométrie. Chaque résistance thermique est calculée en fonction du type de transfert de chaleur. On distingue quatre types de transfert de chaleur dans la cellule [JAN05]:

#### **A- Conduction**

C'est le transfert de chaleur dans les milieux opaques (électrolyte, interconnexions). Ce transfert de chaleur se fait sans déplacement de matière, sous l'influence d'une différence de température. Le transfert de chaleur par conduction repose sur la théorie de Fourier : le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température :

$$Q_{ij\_cond} = \frac{\lambda \cdot S}{e} (T_i - T_j) \quad (2.4)$$

$$R_{ij\_cond} = \frac{e}{\lambda \cdot S} \quad (2.5)$$

où,  $Q_{ij\_cond}$  est le flux de chaleur transmis par conduction entre deux nœuds,  $R_{ij\_cond}$  la résistance thermique par conduction,  $(T_i - T_j)$  la différence de température entre deux nœuds adjacents  $i$  et  $j$ ,  $\lambda$  la conductivité thermique du milieu (W/m.K),  $S$  la surface de passage du flux de chaleur ( $m^2$ ) et  $e$  la distance entre deux nœuds (m)

#### **B- Convection**

C'est le transfert de chaleur entre un solide et un fluide. Ce transfert de chaleur se fait avec déplacement de matière. Le flux de chaleur et la résistance thermique par convection sont calculés par la loi de Newton :

$$Q_{ij\_conv} = h \cdot S \cdot (T_i - T_j) \quad (2.6)$$

$$R_{ij\_conv} = \frac{1}{h \cdot S} \quad (2.7)$$

avec,  $h$  coefficient de transfert de chaleur par convection (W/m<sup>2</sup>.K).

### C- Rayonnement

C'est un transfert de chaleur entre deux surfaces solides séparées par du vide ou un milieu transparent. Ce transfert de chaleur se fait par des ondes électromagnétiques. Le flux de chaleur et la résistance thermique par rayonnement sont calculés par les expressions (2.8)-(2.9) :

$$Q_{ij\_ray} = F_{ij} \cdot \sigma \cdot S \cdot (T_i^4 - T_j^4) \quad (2.8)$$

$$R_{ij\_ray} = \frac{1}{F_{ij} \cdot \sigma \cdot S \cdot (T_i + T_j)(T_i^2 + T_j^2)} \quad (2.9)$$

où  $F_{ij}$  est un nombre sans dimension appelé facteur de forme et  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,6703 \cdot 10^{-8}$  W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>). Le facteur de forme est calculé en fonction de la géométrie et de l'émissivité de chaque corps.

### D- Transfert de masse

Le transfert de chaleur provoqué par un écoulement fluidique entre deux volumes adjacents  $i$  et  $j$  est représenté par les expressions (2.10) et (2.11) :

$$Q_{ij\_mass} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_i - T_j) \quad (2.10)$$

$$R_{ij\_mass} = \frac{1}{\dot{m} \cdot c_p} \quad (2.11)$$

où  $\dot{m}$  est le débit massique du fluide qui transite entre le nœud  $i$  et  $j$  (kg/s) et  $c_p$  la chaleur spécifique massique (J/kg.K).

#### 2.2.2.2 Calculs des sources de chaleur

Les sources de chaleur au sein de la pile sont dues principalement à la variation d'entropie de la réaction de formation de l'eau et aux pertes ohmiques. Les chaleurs dues aux pertes d'activation et de concentration sont négligées. La chaleur dégagée par la variation de l'entropie est générée dans l'électrode (lieu de la réaction chimique). Le coefficient de transfert de chaleur entre le combustible et l'électrode est suffisamment élevé pour considérer que la chaleur dégagée est absorbée par l'électrode. En vertu de l'hypothèse que la chaleur produite dans les couches d'interconnexion est faible, la génération de chaleur est focalisée uniquement dans l'électrolyte et les interfaces : interface électrolyte/anode et interface électrolyte/cathode [PET03].

On considère que les sources de chaleur au sein de cellule SOFC sont au nœud central de chaque volume. Dans l'interface électrolyte/anode, la chaleur dégagée par la réaction est donnée par :

$$Q_f = \frac{I}{2F} \cdot T \cdot \Delta S \quad (2.12)$$

où  $T$  est la température de l'interface électrolyte/anode et  $\Delta S$  la variation d'entropie de la réaction de formation de l'eau. Cette quantité de chaleur est aussi calculée en fonction de l'enthalpie de formation d'eau, [SUD05] :

$$\mathcal{Q}_f = -\frac{I}{2F} \cdot \Delta H_{f,H_2O} - V \cdot I \quad (2.13)$$

$V$  est la tension d'une cellule et  $\Delta H_{f,H_2O}$  est la variation de l'enthalpie de formation d'eau. Cette variation de l'enthalpie est uniquement fonction de la température [KOH02] :

$$\Delta H_{f,H_2O} = -(240506 + 7.3835T) \text{ J / mol} \quad (2.14)$$

A courant non nul, les sources de chaleurs dues aux pertes ohmiques sont calculées via les expressions (2.15) - (2.17), [PET03] :

$$\mathcal{Q}_a = R_a \cdot I^2 \quad (2.15)$$

$$\mathcal{Q}_c = R_c \cdot I^2 \quad (2.16)$$

$$\mathcal{Q}_e = R_e \cdot I^2 \quad (2.17)$$

$\mathcal{Q}_a$ ,  $\mathcal{Q}_c$  et  $\mathcal{Q}_e$  sont respectivement les pertes ohmiques dans l'interface électrolyte/anode, dans l'interface électrolyte/cathode et dans l'électrolyte.

Dans le cas où la pile est alimentée en mélange de gaz ( $H_2+CO+CO_2+N_2$ ), une quantité de chaleur est rajoutée pour tenir compte de la réaction de gaz à l'eau ( $\mathcal{Q}_d$ ). Cette quantité est détaillée dans la partie (2.3.3).

### 2.2.2.3 Calculs des capacités thermiques massiques

La capacité thermique massique de chaque volume est calculée par la relation (2.18) :

$$Cp_k = \rho_k \cdot cp_k \cdot V_k \quad (2.18)$$

où  $Cp_k$  est la capacité thermique du nœud  $k$ ,  $\rho_k$  la masse volumique du matériau ou du gaz associé au nœud  $k$  (kg/m<sup>3</sup>),  $cp_k$  la chaleur spécifique du matériau ou du gaz associé au nœud  $k$  (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et  $V_k$  le volume associé au nœud  $k$  (m<sup>3</sup>). Le volume et les propriétés physiques de chaque ensemble sont donnés dans l'annexe A.1.

## 2.2.3 Modélisation électrique

La modélisation développée dans le cadre de ces travaux est dominée par les dynamiques thermiques et fluidiques. Une modélisation électrique quasi-statique est donc suffisante, dans la mesure où les variations de tensions électriques sont très rapides devant les évolutions de pression et de température.

Le potentiel réversible théorique de chaque cellule de pile est calculé par l'équation de Nernst. Cette tension est fonction de la température de fonctionnement et des pressions partielles des espèces chimiques. En réalité, le potentiel de la pile est modifié par trois autres sources d'irréversibilité : l'énergie d'activation de la réaction, les surtensions ohmiques et les surtensions liées à l'appauvrissement du milieu réactionnel (dites surtension de concentration). La tension de pile en charge est donc inférieure à la tension de Nernst. La courbe de polarisation (Figure 2.5) montre les trois zones des surtensions. Pour chacune de ces zones, il y a un type de surtension prépondérante par rapport aux autres. Dans la zone 1, à faible densité de courant, les surtensions d'activation sont les plus influentes. La zone 2, est une zone linéaire où les surtensions ohmiques sont prépondérantes. Pour la zone 3, à forte densité de courant, les surtensions de concentration sont les pertes majeures.

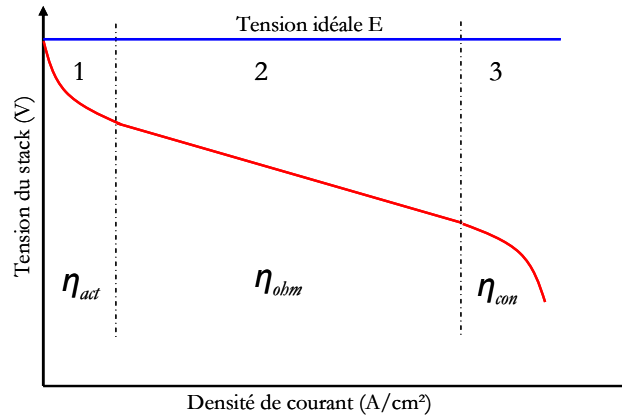


Figure 2.5 Courbe de polarisation théorique

Par conséquent, la tension de la pile est donnée par l'expression [PUK02], [SED04] :

$$U_{pile} = N_{cell} \cdot (E - \eta_{ohm} - \eta_{con} - \eta_{act}) \quad (2.19)$$

où  $U_{pile}$  est la tension de pile (V),  $N_{cell}$  le nombre de cellules,  $E$  le potentiel de Nernst et  $\eta_{ohm}$ ,  $\eta_{con}$ ,  $\eta_{act}$  respectivement les surtensions ohmiques, de concentration et d'activation.

Dans la littérature, on trouve des approches empiriques du calcul de la tension, en fonction du courant de la pile, de la température de fonctionnement et des pressions de gaz [PIC98]. Dans les travaux de J. C. Amphlett basés sur la modélisation de courbe de polarisation (I,V), les paramètres sont calés expérimentalement [AMP95a] et [AMP95b]. Dans certaines études basées sur un couplage de pile avec des convertisseurs, un modèle de tension est défini uniquement en fonction du courant et des paramètres qui sont calculés par régression sur les courbes de polarisation à différentes températures de fonctionnement [HAM01].

Cette méthode de calcul de la tension de pile exige une base de données importante de tests expérimentaux afin d'identifier les paramètres. L'expression (2.20) donne l'expression de la tension de la pile statique en fonction de la température, des pressions de gaz et du courant.

$$U_{pola} = U_0 + aT \ln P_{air} + bT \ln P_{H_2} + cT \ln I - rI \quad (2.20)$$

$U_{pola}$  est la tension de polarisation de la pile (V),  $I$  le courant débité par la pile (A),  $r$  la résistance de la pile (Ohm),  $U_0$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des coefficients à ajuster.

## 2.3 APPLICATION A LA MODELISATION DE LA SOFC

### 2.3.1 Introduction

Le modèle général de la pile SOFC est composé de trois sous-modèles : thermique, fluide et électrique. La figure 2.6, montre l'interaction des différents modèles. Le modèle électrique sert à calculer la tension de la pile. Il est basé sur l'équation de Nernst et le calcul des différentes surtensions. Basé sur une analogie électrique fluide, le modèle fluide sert à calculer les débits de gaz dans l'anode et la cathode et les pressions partielles des gaz au niveau des électrodes en rendant compte des pertes de charges dans les couches de diffusion. Le modèle thermique s'appuie sur une analogie thermique électrique. Seule une cellule SOFC a été modélisée et on considère que le comportement thermique d'une cellule est similaire à celle d'un stack. Les transferts thermiques par conduction, convection et rayonnement sont pris en compte. En raison de dynamiques très différentes, la modélisation se fait en deux étapes, la première étape est la modélisation thermique dont la dynamique est lente. Les températures calculées (anode, cathode, électrolyte...) sont introduites comme entrées des modèles fluide et électrique. La deuxième étape consiste à calculer les débits et les pressions partielles dont les constantes de temps sont plus rapides. Enfin, la tension de la pile est calculée par une expression quasi-statique.

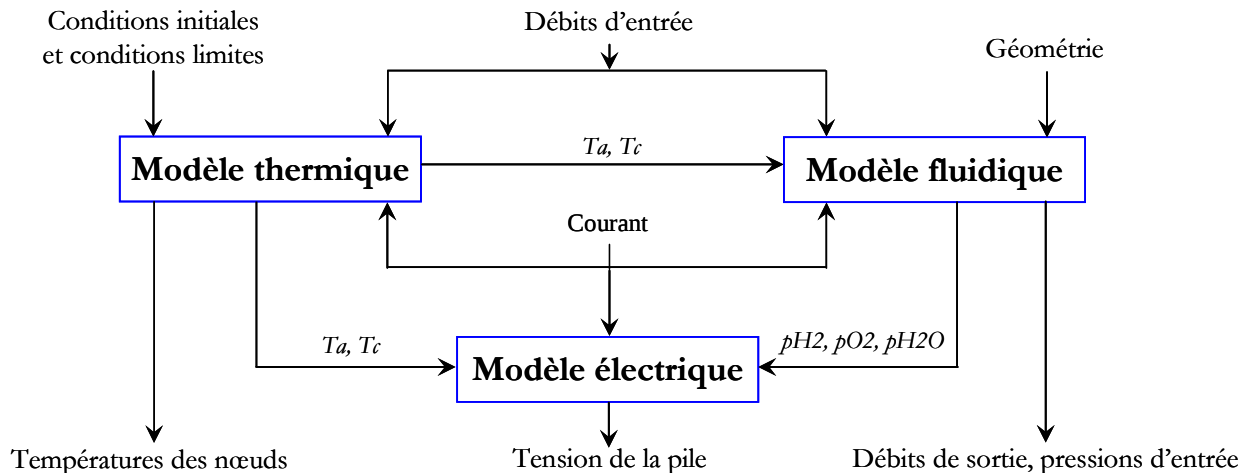


Figure 2.6 Schéma global de la modélisation de la SOFC

L'étude de la pile SOFC est divisée en deux parties selon le mode d'alimentation de l'anode, dans la première partie, l'anode est alimentée en hydrogène pur et dans la deuxième partie, l'anode est alimentée en mélange de gaz ( $H_2 + CO + CO_2 + N_2$ ).

### 2.3.2 Modèle fluide de la SOFC

La pile fonctionne en mode ouvert ce qui permet de considérer la pression totale en aval égale à la pression atmosphérique. La résistance  $R_{fe}$  modélise les pertes de charges à l'entrée de la pile tandis que la résistance  $R_{fs}$  modélise les pertes de charges à la sortie de la pile.

La capacité  $C_f$  modélise le volume tampon du gaz dans les canaux et introduit donc le comportement dynamique fluide avec deux constantes de temps  $\zeta_e = R_{fe} \cdot C_f$  (correspondant à l'évolution des grandeurs à l'entrée de la pile) et  $\zeta_s = R_{fs} \cdot C_f$  (correspondant à l'évolution des grandeurs à la sortie de la pile). Les débits d'hydrogène et d'oxygène consommés au sein de la pile sont fonction du courant électrique délivré par la pile  $I$  et sont calculés par les lois de Faraday :

A l'anode :

$$q_{H_2} = N_{cell} \cdot \frac{I}{2F} \quad (2.21)$$

A la cathode :

$$q_{O_2} = N_{cell} \cdot \frac{I}{4F} \quad (2.22)$$

avec,  $I$  le courant débité par la pile (A),  $F$  la constante de Faraday ( $F=96485.309 \text{ C.mol}^{-1}$ ) et  $N_{cell}$  le nombre de cellules.

### 2.3.2.1 Modèle fluide de l'anode (H<sub>2</sub>/Air)

L'anode est alimentée en hydrogène côté anode et en air côté cathode. L'hydrogène est faiblement humidifié (~3% d'eau en composition molaire). Le débit d'hydrogène est maintenu constant. Les pertes de charges anodiques sont de quelques millibars. Le mode d'alimentation est de type ouvert (pas d'organe en aval de la pile). En vertu des hypothèses H2 et H5, le volume de l'anode est considéré constant ( $V_a = \text{cte}$ ) et la température de l'anode est uniforme ( $T_a$ ). Afin d'appliquer la méthode de l'analogie électrique sur le canal de l'anode, l'hypothèse suivante est formulée :

- H6 On néglige les pertes de charges entre la sortie de gaz et l'environnement ambiant et on suppose que la pression à la sortie du gaz est proche de la pression atmosphérique

La figure 2.7 illustre le mode d'alimentation du canal de l'anode :

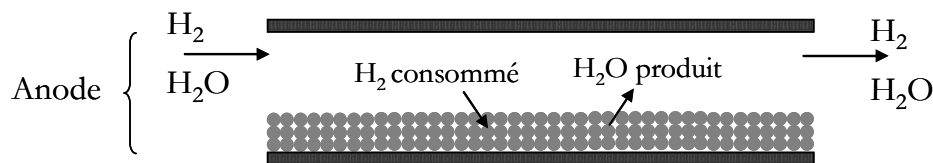


Figure 2.7 Le mode d'alimentation de l'anode (H<sub>2</sub>/Air)

Le calcul de la résistance fluide et de la capacité fluide du canal anodique est basé sur les expressions (2.1) et (2.2). La résistance fluide d'entrée anodique ( $R_{fe,anode}$ ) est calculée en fonction des pertes de charges à l'entrée anode et du débit d'entrée et la résistance fluide de sortie cathodique ( $R_{fs,anode}$ ) est calculée en fonction des pertes de charges de sortie anode et du débit de sortie. Le calcul et l'identification de ces résistances sont détaillés au chapitre 4.

La capacité fluidique est estimée en fonction de la température de l'anode ( $T_a$ ) et du volume de l'anode ( $V_a$ ).

Les pressions partielles et les débits de chaque espèce chimique sont calculés en trois points du canal : à l'entrée, au milieu et à la sortie. La conservation de masse est appliquée en chaque point :

*Calcul des pressions partielles d'hydrogène et de la vapeur d'eau :*

$$P_{e,anode} = p_{e,H_2} + p_{e,H_2O_{vap}} \quad (2.23)$$

$$P_{sc,anode} = p_{sc,H_2} + p_{sc,H_2O_{vap}} \quad (2.24)$$

$$P_{s,anode} = p_{s,H_2} + p_{s,H_2O_{vap}} = 1atm \quad (2.25)$$

*Calcul du débit molaire :*

$$D_{e,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ H_2O \end{bmatrix} = D_{v,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ H_2O \end{bmatrix} + D_{con,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ H_2O \end{bmatrix} + D_{s,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ H_2O \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

$$D_{v,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ H_2O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{V_a}{R \cdot T_a} \cdot \frac{dp_{sc,H_2}}{dt} \\ \frac{V_a}{R \cdot T_a} \cdot \frac{dp_{sc,H_2O}}{dt} \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

$$D_{con,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ H_2O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +q_{H_2} \\ -q_{H_2} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

où,  $V_a$  et  $T_a$  sont respectivement le volume et la température de l'anode.

### 2.3.2.2 Modèle fluidique de l'anode ( $H_2 + CO + CO_2 + N_2$ /Air)

Dans le cadre du projet FELICITAS, des résultats expérimentaux d'un reformeur développé par AVL sont donnés par proportion molaire des gaz à une température donnée ( $T=800^\circ C$ ,  $x_{CO}=14.6$ ,  $x_{H_2}=16$ ,  $x_{CO_2}=9$ ,  $x_{N_2}=51.2$  et  $x_{H_2O}=9.2$ ) :

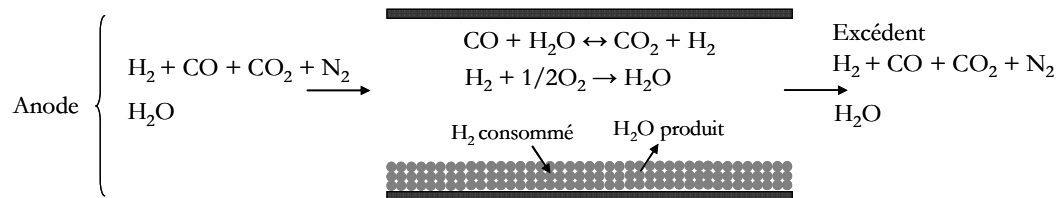
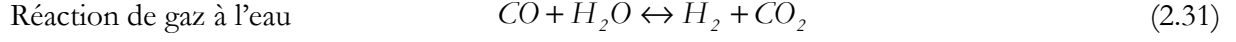
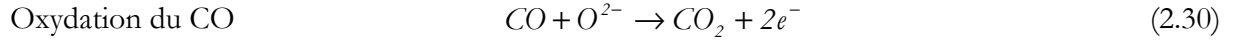
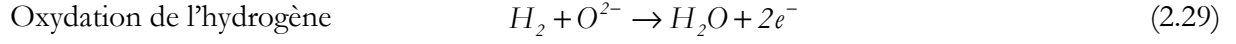


Figure 2.8 Alimentation en mélange de gaz

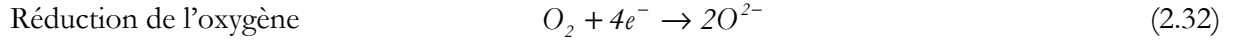
La procédure de mise en place du mélange de gaz et la modification du banc de test pour ce mélange sont détaillées dans le chapitre 3.

Les réactions chimiques qui auront lieu dans les sites catalytiques sont :

Anode :



Cathode :



Réaction globale :



On néglige la déposition du carbone décrite par la réaction de Boudouard ( $CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$ ) car on suppose la température de réaction suffisamment élevée. Cette réaction n'est pas prise en compte dans la modélisation.

La réaction d'oxydation du CO (2.30) est possible, mais la présence du Nickel dans l'anode rend cette réaction très lente par rapport aux réactions (2.29) et (2.31). On ne prend en compte que ces deux réactions dans les sites catalytiques de l'anode [COS01] [BOV05].

Pour le calcul des pressions partielles des espèces chimiques, seules la réaction de gaz à l'eau (2.31) et la réaction globale (2.33) sont prises en considération.

On considère  $y$  (mol/s), le débit molaire de CO qui rentre dans la réaction de gaz à l'eau (*Water Gas shift – WGS*) (2.31). Le débit total de gaz reste inchangé et les débits molaires des gaz consommés au sein de la pile sont calculés par l'expression (2.34) :

$$D_{con,molaire} \begin{bmatrix} H_2 \\ CO \\ CO_2 \\ N_2 \\ H_2O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +q_{H_2} - y \\ +y \\ -y \\ 0 \\ -q_{H_2} + y \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

où,  $q_{H_2}$  est calculée par l'expression (2.21).

Les pressions partielles des espèces chimiques sont liées entre elles par une constante d'équilibre appelé  $K_s$  de la réaction (2.31). La constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau est donnée par l'expression (2.35) :

$$K_s = \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \quad (2.35)$$

où  $p_i$  est la pression partielle de l'espèce  $i$ .

Dans la littérature, certaines études expérimentales sur la réaction de gaz à l'eau à l'équilibre dans un environnement anodique (Ni/Zirconia) de la SOFC, donnent cette constante en fonction de la température [AHM01] [SEL02] [LU04]. Un polynôme d'ordre quatre de la température permet de calculer cette constante  $K_s$ :

$$\text{Log}(K_s) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (2.36)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  sont des coefficients donnés dans le tableau 2.2 :

Tableau 2.3 Coefficients de la constante d'équilibre  $K_s$

| Coefficient | Valeur                      |
|-------------|-----------------------------|
| A           | 13.20972353                 |
| B           | $-3.91500691 \cdot 10^{-2}$ |
| C           | $4.63742414 \cdot 10^{-5}$  |
| D           | $-2.57479 \cdot 10^{-8}$    |
| E           | $5.47 \cdot 10^{-12}$       |

En vertu des expressions (2.34) et (2.35), la constante d'équilibre peut être écrite en fonction de  $y$  :

$$K_s = \frac{(D_{e,molaire(H_2)} - q_{H_2} + y)(D_{e,molaire(CO_2)} + y)}{(D_{e,molaire(CO)} - y)(D_{e,molaire(H_2O)} + q_{H_2} - y)} \quad (2.37)$$

où  $D_{e,molaire(i)}$  est le débit molaire d'entrée de l'espèce  $i$ .

Dans les conditions d'opération de la SOFC, on connaît la température de fonctionnement et le courant débité. La constante d'équilibre de la réaction de gaz à l'eau est calculée en fonction de la température (Figure 2.9) dans la plage de température de fonctionnement. Cette valeur de  $K_s$  nous permet de faire une approximation de la quantité de  $y$  (CO) (expression (2.37)) et ensuite de calculer les quantités consommées de chaque espèce chimique. Le modèle fluide de la SOFC en mélange de gaz reste inchangé par rapport à la SOFC alimentée en hydrogène pur. Seuls des calculs analytiques (calcul de  $K_s$ , calcul de  $y$ ) ont été rajoutés afin de prendre en compte l'influence de la réaction de gaz à l'eau dans les sites catalytiques de l'anode et les quantités réelles de chaque espèce.

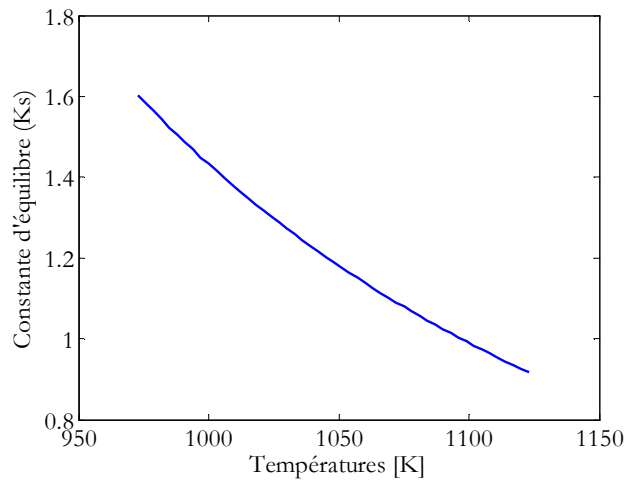


Figure 2.9 La constante d'équilibre en fonction de la température

### 2.3.2.3 Modèle fluidique de la cathode (H<sub>2</sub>/Air)

La cathode est alimentée par l'air sec en mode ouvert, ce qui permet de considérer que la pression totale à la sortie de la cathode est proche de la pression atmosphérique. En vertu des hypothèses (H1 – H6), le volume de la cathode est constant ( $V_c$ ) et la température au sein de ce volume est uniforme et égale à  $T_c$ .

On considère que l'air se compose de 79% d'azote et de 21% d'oxygène. La figure 2.10 illustre ce mode d'alimentation :

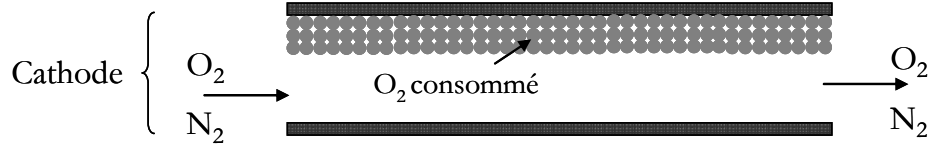


Figure 2.10 Le mode d'alimentation de la cathode (H<sub>2</sub>/Air)

Le modèle fluidique de la cathode est similaire au modèle fluidique de l'anode. Les résistances et la capacité fluidique sont calculées de la même façon.

*Calcul des pressions partielles d'azote et d'oxygène*

$$P_{e,cathode} = p_{e,O_2} + p_{e,N_2} \quad (2.38)$$

$$P_{sc,cathode} = p_{sc,O_2} + p_{sc,N_2} \quad (2.39)$$

$$P_{s,cathode} = p_{s,O_2} + p_{s,N_2} = 1atm \quad (2.40)$$

*Calcul des débits molaires*

$$D_{e,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} = D_{v,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} + D_{con,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} + D_{s,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

$$D_{v,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{V_c}{R \cdot T_c} \cdot \frac{dp_{sc,O_2}}{dt} \\ \frac{V_c}{R \cdot T_c} \cdot \frac{dp_{sc,N_2}}{dt} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

$$D_{con,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +q_{O_2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

$q_{O_2}$  est calculé par l'expression (2.22),  $V_c$  et  $T_c$  sont respectivement le volume et la température de la cathode.

### 2.3.2.4 Modèle fluidique de la cathode (H<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>/Air)

La modélisation fluidique de la cathode dans le cas du mélange de gaz reste inchangée sauf pour le calcul de la consommation d'oxygène. L'oxygène consommé est équivalent au nombre de moles d'hydrogène qui rentre dans la réaction globale (2.33). Cette quantité est égale à  $(q_{H_2} \gamma)/2$ . Le débit molaire consommé est alors donné par l'expression :

$$D_{con,molaire} \begin{bmatrix} O_2 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +\frac{q_{H_2} - y}{2} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +q_{O_2} - \frac{y}{2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

### 2.3.3 Modèle thermique de la SOFC

On se limite à une cellule SOFC pour étudier l'ensemble des transferts de chaleur au sein de la cellule. Les transferts de chaleur par conduction, convection, rayonnement et transport de masse sont pris en compte par le modèle. Chaque volume est représenté par un circuit équivalent (résistance, capacité et source de chaleur). Ce modèle est un pseudo-2D et les hypothèses suivantes sont appliquées :

- H7 La pile est alimentée en co-courant (Co-flow) (les gaz d'alimentation ont la même direction)
- H8 On n'étudie que les transferts de chaleur selon les axes x et z (2D)
- H9 Les sources de chaleur par pertes ohmiques sont principalement dans l'électrolyte et les interfaces électrolyte/anode et électrolyte/cathode
- H10 La chaleur libérée par la réaction de formation d'eau et de la réaction de gaz à l'eau est considérée dans l'interface électrolyte/anode
- H11 La température de surface intérieure du four est proche de la température de l'environnement qui entoure la pile ( $T_{ex} = T_{iFour}$ )

Dans le cas du mélange de gaz, une quantité de chaleur dégagée par la réaction de gaz à l'eau (2.31) est introduite dans l'interface électrolyte/anode. Cette quantité est donnée par l'expression [CHA202] [LU04] :

$$\mathcal{Q}_s = y(h_{CO_2} + h_{H_2} - h_{CO} - h_{H_2O}) \quad (2.45)$$

avec  $h_i$  l'enthalpie de l'espèce  $i$ .

L'application du principe de modélisation par analogie électrique dans une cellule SOFC permet de réaliser le circuit électrique équivalent d'une cellule (Figure 2.11).

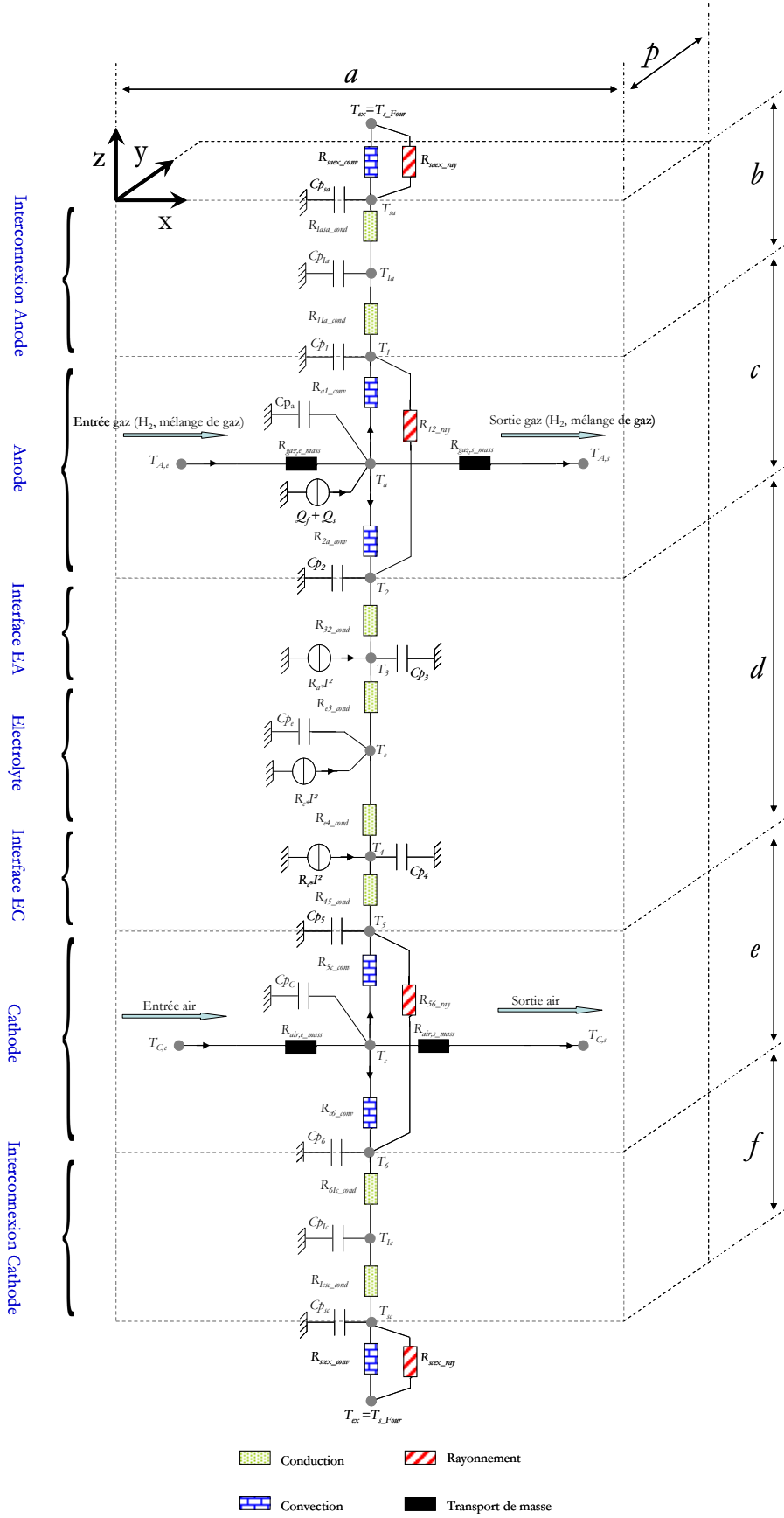


Figure 2.11 Modèle thermique d'une cellule SOFC

A chaque nœud du volume, le bilan d'énergie est établi.

### 2.3.3.1 Le volume d'interconnexion côté anode

L'interconnexion utilisée dans les stack HTCeramix utilisés pour la validation expérimentale est un alliage dont la conductivité thermique est de l'ordre de 19.4 W/m.K. À l'intérieur du matériau, on distingue deux résistances thermiques par conduction  $R_{Iasa\_cond}$  et  $R_{I1a\_cond}$ . Les deux résistances thermiques sont calculées en fonction de la géométrie du volume et de la conductivité thermique du matériau de l'interconnexion (2.5). Les hypothèses suivantes sont posées :

- H12 Seules les parois supérieure et inférieure sont considérées (l'épaisseur est négligeable par rapport à la dimension des surfaces supérieure et inférieure)
- H13 Le transfert de chaleur par rayonnement entre les parois et le fluide est considéré comme négligeable

La résistance thermique par convection entre la paroi supérieure et le fluide autour la pile  $R_{saex\_conv}$ , est calculée par l'expression (2.7). Le coefficient de transfert par convection  $h$  est estimé en convection libre (voir Annexe A.2).

La résistance thermique par convection entre la paroi inférieure et le gaz qui circule dans l'anode  $R_{a1\_conv}$ , est calculée par la même expression. Le coefficient de transfert de chaleur  $h$  dans cette résistance est obtenue en convection forcée (voir Annexe A.2).

La résistance thermique par rayonnement entre la paroi supérieure et la paroi du four  $R_{saex\_ray}$ , et la résistance thermique par rayonnement entre la paroi inférieure et la paroi de l'électrolyte  $R_{I2\_ray}$  sont calculées par l'expression (2.9).

Les capacités thermiques  $Cp_{sa}$ ,  $Cp_{Ia}$  et  $Cp_{I1}$  sont obtenues avec l'expression (2.18). Le bilan dans chaque nœud est donné par (2.46) - (2.48) :

Nœud ( $T_{sa}$ ) :

$$\frac{(T_{sa} - T_{Ia})}{R_{Iasa\_cond}} + \frac{(T_{sa} - T_{ex})}{R_{saex\_conv}} + \frac{(T_{sa} - T_{ex})}{R_{saex\_ray}} + Cp_{sa} \frac{dT_{sa}}{dt} = 0 \quad (2.46)$$

Nœud ( $T_{Ia}$ ) :

$$\frac{(T_{Ia} - T_{sa})}{R_{Iasa\_cond}} + \frac{(T_{Ia} - T_{I1})}{R_{I1a\_cond}} + Cp_{Ia} \frac{dT_{Ia}}{dt} = 0 \quad (2.47)$$

Nœud ( $T_{I1}$ ) :

$$\frac{(T_{I1} - T_{Ia})}{R_{I1a\_cond}} + \frac{(T_{I1} - T_a)}{R_{a1\_conv}} + \frac{(T_{I1} - T_2)}{R_{I2\_ray}} + Cp_{I1} \frac{dT_{I1}}{dt} = 0 \quad (2.48)$$

### 2.3.3.2 Le volume de l'anode

Les résistances thermiques par transfert de masse dues à l'écoulement du gaz ( $H_2$  ou mélange de gaz) dans l'anode sont :  $R_{gaz,e\_mass}$  et  $R_{gaz,s\_mass}$ . Ces deux résistances tiennent compte de la quantité de gaz qui rentre dans le canal ainsi que de la quantité qui réagit dans les sites catalytiques. Elles sont calculées par l'expression (2.11).

La résistance thermique par convection entre le gaz qui circule dans l'anode et la surface de l'interconnexion côté anode  $R_{a1\_conv}$  et la résistance thermique par convection entre le gaz et la surface de l'électrolyte  $R_{2a\_conv}$  sont établies en convection forcée. Le bilan énergétique au nœud ( $T_a$ ) conduit à :

$$\frac{(T_a - T_1)}{R_{a1\_conv}} + \frac{(T_a - T_2)}{R_{2a\_conv}} + \frac{(T_a - T_{A,e})}{R_{gaz,e\_mass}} + \frac{(T_a - T_{A,s})}{R_{gaz,s\_mass}} + Cp_a \frac{dT_a}{dt} = Q_f + Q_s \quad (2.49)$$

### 2.3.3.3 Le volume de l'électrolyte

Les résistances thermiques par convection dans le volume sont  $R_{2a\_conv}$  et  $R_{5c\_conv}$  (entre l'air qui circule dans la cathode et la surface de l'électrolyte). Ces deux résistances sont calculées en convection forcée. Les résistances thermiques par conduction sont fonctions de la géométrie et des propriétés physiques de l'électrolyte :  $R_{32\_cond}$ ,  $R_{e3\_cond}$ ,  $R_{e4\_cond}$  et  $R_{45\_cond}$ .

Les sources de chaleurs considérées sont les pertes ohmiques et la chaleur de la réaction globale dans l'interface électrolyte/anode et de la réaction de gaz à l'eau.

Nœud ( $T_2$ ) :

$$\frac{(T_2 - T_a)}{R_{2a\_conv}} + \frac{(T_2 - T_3)}{R_{32\_cond}} + Cp_2 \frac{dT_2}{dt} = 0 \quad (2.50)$$

Nœud ( $T_3$ ) :

$$\frac{(T_3 - T_2)}{R_{32\_cond}} + \frac{(T_3 - T_e)}{R_{e3\_cond}} + Cp_3 \frac{dT_3}{dt} = R_a \cdot I^2 \quad (2.51)$$

Nœud ( $T_e$ ) :

$$\frac{(T_e - T_3)}{R_{e3\_cond}} + \frac{(T_e - T_4)}{R_{e4\_cond}} + Cp_e \frac{dT_e}{dt} = R_e \cdot I^2 \quad (2.52)$$

Nœud ( $T_4$ ) :

$$\frac{(T_4 - T_e)}{R_{e4\_cond}} + \frac{(T_4 - T_5)}{R_{45\_cond}} + Cp_4 \frac{dT_4}{dt} = R_c \cdot I^2 \quad (2.53)$$

Nœud ( $T_5$ ) :

$$\frac{(T_5 - T_4)}{R_{45\_cond}} + \frac{(T_5 - T_c)}{R_{5c\_conv}} + \frac{(T_5 - T_6)}{R_{56\_ray}} + Cp_5 \frac{dT_5}{dt} = 0 \quad (2.54)$$

### 2.3.3.4 Le volume de la cathode

Le nœud  $T_c$  est équivalent au nœud  $T_a$  et le bilan énergétique s'écrit :

$$\frac{(T_c - T_5)}{R_{5c\_conv}} + \frac{(T_c - T_6)}{R_{c6\_conv}} + \frac{(T_c - T_{C,e})}{R_{air,e\_mass}} + \frac{(T_c - T_{C,s})}{R_{air,s\_mass}} + C_{p_c} \frac{dT_c}{dt} = 0 \quad (2.55)$$

### 2.3.3.5 Le volume de l'interconnexion côté cathode

L'interconnexion côté cathode est symétrique à l'interconnexion côté anode :

Nœud ( $T_6$ ) :

$$\frac{(T_6 - T_c)}{R_{c6\_conv}} + \frac{(T_6 - T_{Ic})}{R_{6Ic\_cond}} + \frac{(T_6 - T_5)}{R_{56\_ray}} + C_{p_6} \frac{dT_6}{dt} = 0 \quad (2.56)$$

Nœud ( $T_{Ic}$ ) :

$$\frac{(T_{Ic} - T_6)}{R_{6Ic\_cond}} + \frac{(T_{Ic} - T_{sc})}{R_{Icsc\_cond}} + C_{p_{Ic}} \frac{dT_{Ic}}{dt} = 0 \quad (2.57)$$

Nœud ( $T_{sc}$ ) :

$$\frac{(T_{sc} - T_{Ic})}{R_{Icsc\_cond}} + \frac{(T_{sc} - T_{ex})}{R_{scex\_conv}} + \frac{(T_{sc} - T_{ex})}{R_{scex\_ray}} + C_{p_{sc}} \frac{dT_{sc}}{dt} = 0 \quad (2.58)$$

Le système des équations ((2.46) - (2.58)) peut s'écrire sous la forme (2.3), avec  $[T]$  le vecteur de température,  $[K]$  une matrice qui représente l'ensemble des résistances thermique,  $[C_p]$  une matrice diagonale des capacités thermiques des différents volumes dans la cellule et  $[Q]$  le vecteur des sources de chaleur dans chaque volume.

### 2.3.3.6 Méthode de résolution

L'objectif est de résoudre le système d'équations (2.3). Le programme développé sous Matlab<sup>®</sup> sert à résoudre ce système d'équations et à calculer le nouveau vecteur de températures. Le programme de résolution comporte trois phases. Dans un premier temps, les données sont lues dans les fichiers d'entrée. Dans un deuxième temps, les matrices sont calculées à l'instant  $t$ . Puis dans la troisième phase, à chaque pas de temps, un vecteur de température est généré. Dans la matrice des conductances, les termes de conduction sont constants par rapport au temps et ils sont calculés et stockés. Les termes de rayonnement et de convection sont calculés à chaque pas de temps. Le coefficient de transfert thermique  $h$  est calculé par l'expression (2.59).

$$h = Nu \cdot \frac{\lambda}{D_b} \quad (2.59)$$

$\lambda$  est la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $D_h$  le diamètre hydraulique de la conduite (m) et  $Nu$  le nombre de Nusselt calculé en fonction de la géométrie et du type d'écoulement (voir annexe A.3). A chaque itération, un vecteur de température est généré jusqu'à la convergence des valeurs ( $\approx 1^\circ\text{C}$ ). L'organigramme de la figure 2.12 illustre les étapes de calcul du vecteur de la température. Les corrélations appliquées pour calculer les nombres adimensionnels (Reynolds, Prandtl...) et les facteurs de formes dans le cas du rayonnement sont présentés dans l'annexe A.4.

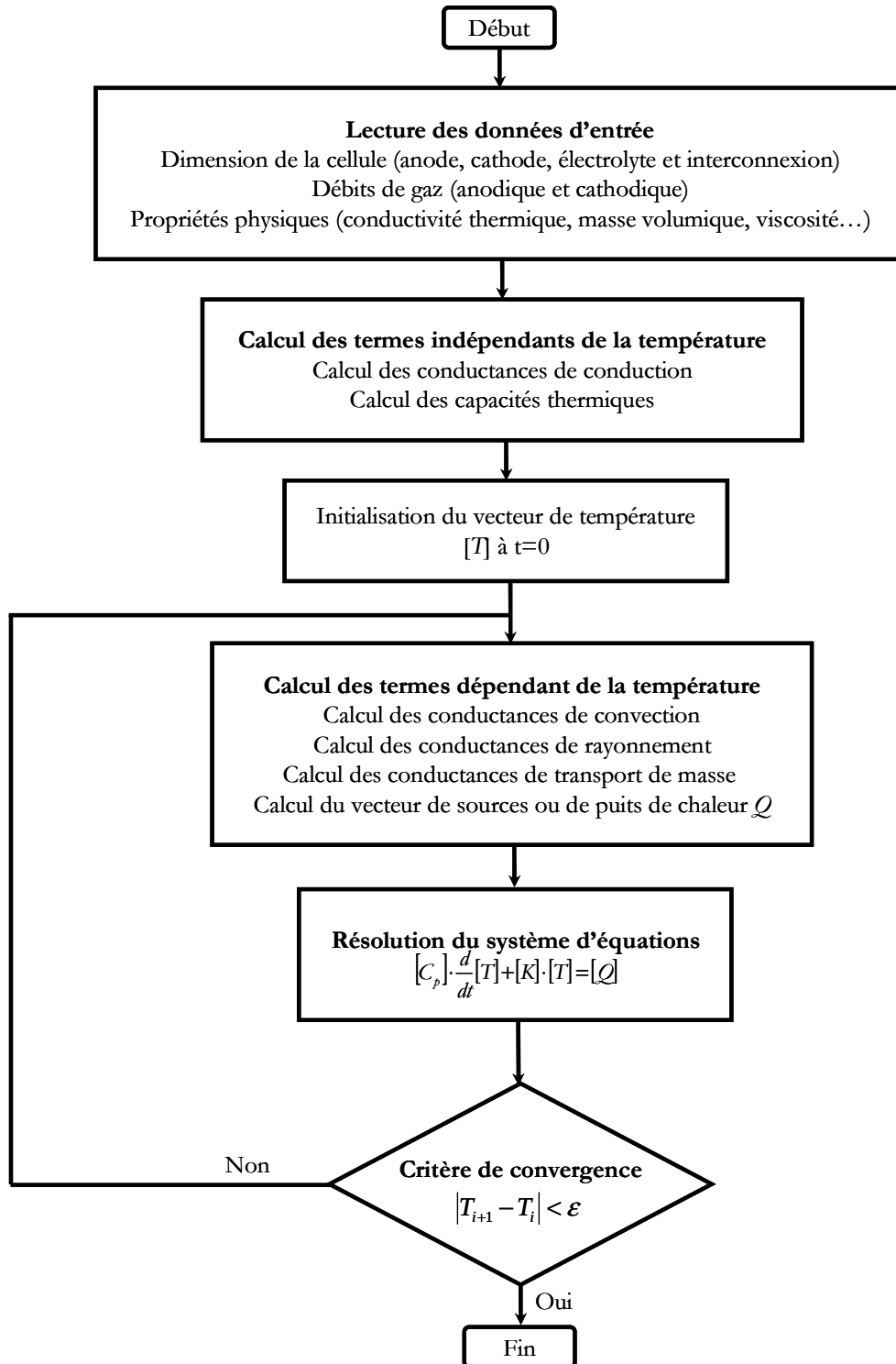


Figure 2.12 Organigramme du calcul de températures

### 2.3.4 Modèle électrique de la SOFC

La variation de l'énergie libre de Gibbs standard est uniquement fonction de la température. Le terme  $-\Delta G_0(T)/2F$  est alors donné sous forme polynomiale de la température. Certains auteurs [ANO00] [SIN03] [SUD05] réduisent cette fonction à une fonction linéaire du premier degré en fonction de la température :

$$-\frac{\Delta G_0(T)}{2F} = 1.273 - 2.7645 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (2.60)$$

La tension réversible est modifiée par trois sources d'irréversibilité (surtension) : surtension ohmique, surtension d'activation et surtension de concentration (2.19).

#### 2.3.4.1 Les surtensions ohmiques

Les surtensions ohmiques sont dues d'une part à la résistance de contact des différentes couches de la pile et d'autre part à la résistance que rencontrent les particules chargées, les ions  $O^{2-}$  dans l'électrolyte et les électrons  $e^-$  dans les électrodes, les plaques d'amenée des gaz et les connexions. D'après la loi d'Ohm, les pertes ohmiques sont données par l'expression suivante :

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} \cdot I \quad (2.61)$$

où,  $R_{ohm}$  est la résistance ohmique totale et  $I$  est le courant débité par la pile.

La résistance ohmique est la somme des quatre résistances :

$$R_{ohm} = R_e + R_a + R_c + R_{contact} \quad (2.62)$$

$R_e$  est la résistance au flux d'ions  $O^{2-}$  dans l'électrolyte,  $R_a$ ,  $R_c$  sont les résistances au flux d'électrons  $e^-$  dans l'anode et la cathode et  $R_{contact}$  est la résistance de contact des composants de la pile. On considère que les contacts entre les conducteurs ioniques et électroniques sont parfaits et l'hypothèse suivante est appliquée :

- H14 La résistance de contact est négligeable devant la résistance ionique de l'électrolyte et les résistances électroniques de l'anode et de la cathode

Les résistances  $R_e$ ,  $R_a$  et  $R_c$  sont calculées en utilisant la seconde loi d'Ohm :

$$R_i = \frac{\rho_i \delta_i}{A_i} \quad (2.63)$$

où  $\delta_i$  est l'épaisseur du composant  $i$  (m),  $A_i$  la surface ( $m^2$ ) et  $\rho_i$  la résistivité ( $\Omega m$ ) qui dépend uniquement de la température [PEI03]. La résistivité ionique de l'électrolyte et électronique des électrodes est donnée par le tableau 2.3 :

Tableau 2.4 La résistivité électrique et ionique des composants de la SOFC [PEI03]

|             | Résistivité électrique ou ionique ( $\Omega\text{cm}$ )                   |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Anode       | $0.00298 \exp\left(\frac{-1392}{T}\right)$                                |
| Cathode     | $0.008114 \exp\left(\frac{500}{T}\right)$                                 |
| Electrolyte | $10.0 \exp\left(10092\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1273.15}\right)\right)$ |

Dans la plupart des SOFC, les pertes ohmiques sont dues principalement à l'électrolyte qui possède une résistivité ionique plus grande que la résistivité électrique de l'anode et de la cathode. Par exemple la résistivité ionique du YSM (électrolyte) à 800°C est d'environ 50 $\Omega\text{cm}$ , la résistivité électrique du LSM (cathode) est de l'ordre de 10<sup>-2</sup> $\Omega\text{cm}$  et la résistivité de Ni + YSZ (anode) est de l'ordre de 10<sup>-4</sup> $\Omega\text{cm}$  [SIN03].

Ces pertes peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte ou on améliorant sa conductivité ionique.

La résistance ohmique  $R_{ohm}$  est fonction des résistivités des matériaux de l'anode, cathode et électrolyte. Par manque de données sur les résistivités ionique et électrique des matériaux utilisés par le fabricant (confidentialité), cette résistance est calculée empiriquement en fonction de la température, (2.64) :

$$R_{ohm} = A \cdot \exp(B \cdot T) \quad (2.64)$$

où  $T$  est la température du stack et  $A$ ,  $B$  des coefficients calculés dans la zone linéaire de la courbe de polarisation. La figure 2.13, montre la comparaison entre la résistance ohmique empirique du stack S-design (3-cellules) et la résistance calculée analytiquement en ne tenant compte que de la résistivité de l'électrolyte [PEI03].

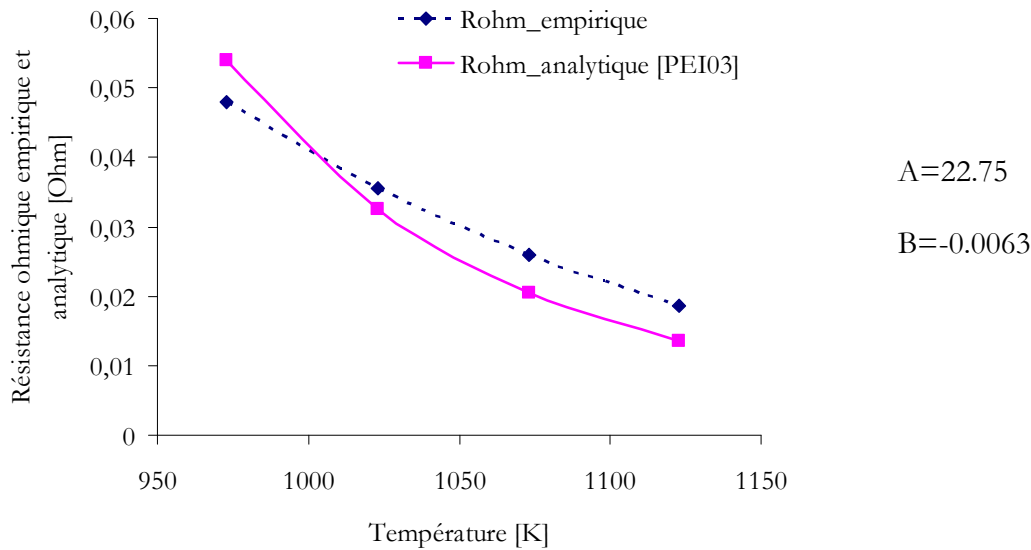


Figure 2.13 Comparaison entre les résistances ohmiques empirique et analytique

L'écart entre la résistance ohmique empirique et la résistance ohmique analytique calculée uniquement par la résistivité de l'électrolyte (Figure 2.14) ne dépasse pas 6 mΩ. Dans un intervalle de température de fonctionnement idéal de la pile (autour de 750°C), la résistance empirique est légèrement supérieure à la résistance analytique. Ce léger écart entre les deux résistances est due principalement aux autres résistances qui ne sont pas prises en compte dans le calcul de la résistance analytique (résistance de contact, résistances d'électrodes) et aussi aux conditions de test expérimental (choix de température de fonctionnement).

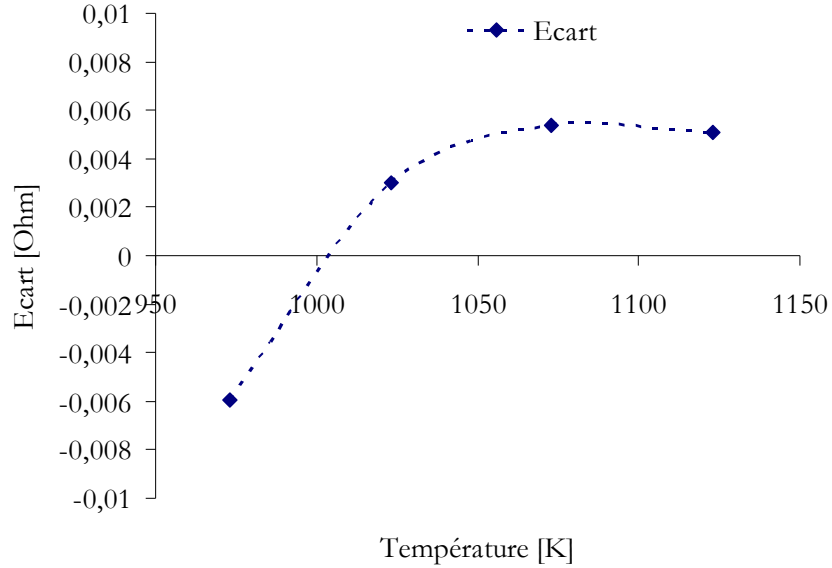


Figure 2.14 Ecart entre les résistances ohmiques empirique et analytique

#### 2.3.4.2 Les surtensions d'activation

Les surtensions d'activation sont dues principalement aux cinétiques des réactions chimiques, la réaction de l'hydrogène étant rapide, tandis que celle de l'oxygène est plus lente. Donc, à faible densité de courant, ce sont les transferts de charge lents à la cathode qui dominent. L'expression (2.65), permet de calculer les pertes d'activation [CHA01], [SED04], [CHN06] :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (2.65)$$

où,  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge,  $i$  la densité de courant et  $i_0$  la densité de courant d'échange.

Dans la littérature le coefficient  $\alpha$  est en général égal à 0.5 [AGU04], [NOR05], [Wan07]. Pour s'approcher au maximum des résultats expérimentaux à faible courant, certains auteurs varient cette valeur entre 0.3 et 0.6 [CHI04].

La densité de courant d'échange  $i_0$  est équivalente au flux d'électrons dans l'interface électrolyte/électrode à circuit ouvert. Cette densité de courant est fonction des matériaux de la cellule, de la fabrication et de la température. A des températures de fonctionnement élevées, la réaction dans l'électrode est rapide et les surtensions d'activation sont faibles. Toutefois, quand la température chute, les surtensions d'activation deviennent importantes.

Cette densité de courant d'échange est calculée sous la forme exponentielle de plusieurs paramètres : l'énergie d'activation de chaque électrode, la température et des constantes pré-exponentielles [LAR05]. Les valeurs de ces paramètres sont difficiles à obtenir à partir de la littérature et la voie expérimentale est utilisée. Afin de faire des interpolations expérimentales pour le calcul des surtensions d'activation, l'expression de Tafel (2.66) est utilisée [SED04] :

$$\eta_{act} = a \ln(i) + b \quad (2.66)$$

où  $a = RT/anF$  et  $b = (RT/anF)\ln(i_0)$  sont des fonctions de la température ; elles sont calculées empiriquement à faible densité de courant.

### 2.3.4.3 Les surtensions de concentration

A des densités de courant élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la principale cause de la chute de la tension. L'expression (2.67) permet de calculer ces surtensions [SED04], [JIA06]:

$$\eta_{con} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 + \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.67)$$

où  $i_L$  est la densité de courant limite. Cette densité de courant limite est inversement proportionnelle à la température de fonctionnement. Le courant limite augmente quand la température de fonctionnement diminue.

## 2.4 APPLICATION A LA MODELISATION DE LA PEFC

---

### 2.4.1 Introduction

Le modèle général de la pile PEFC est composé de deux modèles : fluide et électrique. Le modèle fluide de la PEFC est basé sur la même méthode que celle appliquée pour la SOFC. Chaque canal est modélisé par un circuit électrique équivalent. Le modèle électrique est basé sur une approche semi-empirique. La température est maintenue constante et elle est considérée comme une entrée du modèle global.

Deux modes ont été étudiés : le premier est un mode ouvert où la tension de la pile est calculée par une équation quasi-statique en fonction des pressions partielles de gaz et du courant. Le deuxième correspond au mode fermé (application transport), où la chute de tension due à l'accumulation de l'eau et d'azote est modélisée par une fonction exponentielle du courant.

Cette méthode de modélisation a été appliquée pour un générateur PEFC [CHN05], où les éléments du générateur ont été modélisés par analogie électrique. L'identification et la validation sont basées sur des tests expérimentaux sur un banc 1kW développé au sein du laboratoire.

### 2.4.2 Modèle fluide de la PEFC

La même méthode de modélisation par analogie électrique est appliquée pour la PEFC. Chaque canal est modélisé par un circuit électrique équivalent. Les figures 2.15 et 2.16 montrent les résultats de tests réalisés sur une pile PEFC à trois cellules du constructeur ZSW. Les figures représentent des échelons de débit d'air et d'hydrogène ainsi que leur réponse à la sortie.

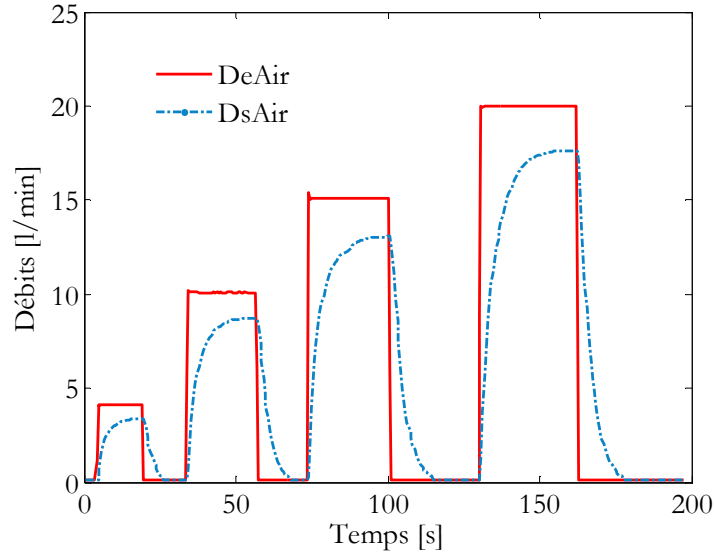


Figure 2.15 Débit expérimental d'air

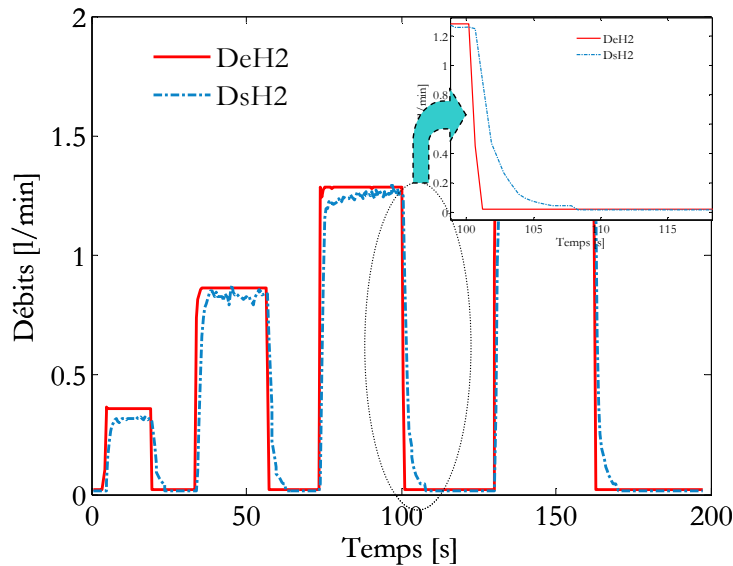


Figure 2.16 Débit expérimental d'hydrogène

Expérimentalement la réponse fluide des canaux de gaz de la PEFC (anode et cathode) est similaire à celle des canaux de la SOFC donnée par la figure 2.3. La cathode est alimentée en air (21% O<sub>2</sub> + 79%N<sub>2</sub>) et l'anode est alimenté en hydrogène pur ou en mélange de gaz (H<sub>2</sub>+ N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>).

Les débits molaires d'hydrogène et d'oxygène consommés par les réactions chimiques sont calculés par les expressions (2.21) et (2.22). Les hypothèses H1-H5 ont été appliquées pour simplifier la modélisation.

### 2.4.3 Modèle fluidique du générateur à PEFC

La méthode de modélisation a été appliquée pour un générateur PEFC, où chaque élément du générateur (électrovanne, détendeur...) est modélisé par un circuit électrique équivalent. Une base de données des éléments sous Matlab Simulink a été créée afin de faciliter la modélisation et la comparaison entre les différentes structures (générateur ou banc). Un modèle fluidique complet a été développé sur la base d'une structure de générateur.

#### 2.4.3.1 Structure du générateur adopté

Le générateur PEFC embarqué doit répondre à plusieurs exigences : la fiabilité, le faible coût, la compacité, le faible poids et la durabilité. Le générateur doit avoir un minimum d'actionneurs et de capteurs et garantir une bonne gestion de combustible. La figure 2.17 est un exemple de structure adoptée pour le générateur PEFC embarqué. L'hydrogène est stocké dans un réservoir sous pression. Un détendeur de pression limite la pression jusqu'à 1500mbar absolue. Dans les applications automobiles, l'alimentation de l'anode se fait en mode fermé (électrovanne de sortie fermée). Ce mode d'alimentation provoque l'accumulation de l'azote et de l'eau dans les sites anodiques et la tension de la pile chute en fonction du temps. A un seuil minimum de tension de cellule (480mv), une purge côté anode est réalisée en ouvrant l'électrovanne de sortie. L'évacuation de l'azote et d'eau permet d'améliorer la tension de la pile. Pendant les purges, l'électrovanne de sortie est ouverte pendant quelques secondes puis elle se ferme jusqu'à la prochaine purge. La période des purges est fonction du courant débité par la pile et à courant important, la période de purge devient très rapide. Le côté cathode est alimenté par de l'air fourni par un compresseur et saturé par un humidificateur.

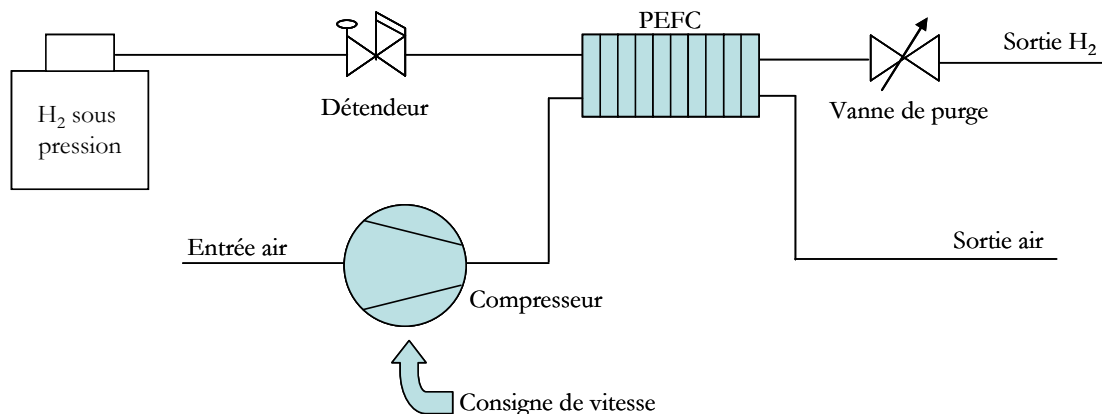


Figure 2.17 Schéma simplifié du générateur PEFC embarqué

L'étude d'une telle structure permet de mieux cerner l'incidence des actionneurs et des auxiliaires sur le bon fonctionnement d'un générateur PEFC [CHN04]. La simulation globale du générateur permet de connaître la consommation des auxiliaires (essentiellement le compresseur d'air) et le rendement global du système.

### 2.4.3.2 Modèle fluide du générateur

Pour simplifier la modélisation fluide des lignes de gaz, un circuit RC simple a été adopté pour modéliser les éléments du générateur tels que le détendeur, l'électrovanne, l'humidificateur ou simplement une canalisation de gaz, avec une résistance qui modélise les pertes de charges et une capacité qui modélise le volume de chaque élément. Pour des éléments qui doivent contenir des actions sur un débit ou une pression (Ex : régulateur de débit ou de pression), une résistance ou une tension variable a été rajoutée en série avec le circuit RC.

Le banc de test qui a été utilisé pour identifier et valider le modèle, n'est pas alimenté directement par un compresseur. Un réservoir d'air en amont de la pile est utilisé dans ce cas. Le débit d'air est contrôlé par un régulateur de débit qui possède une dynamique rapide par rapport au moto-compresseur. Les deux modèles retenus pour la ligne d'air et d'hydrogène sont présentés dans les figures 2.17 et 2.18 [CHN04].

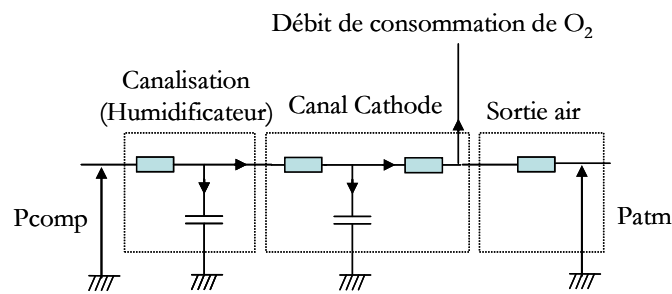


Figure 2.18 Modèle électrique de la ligne d'air

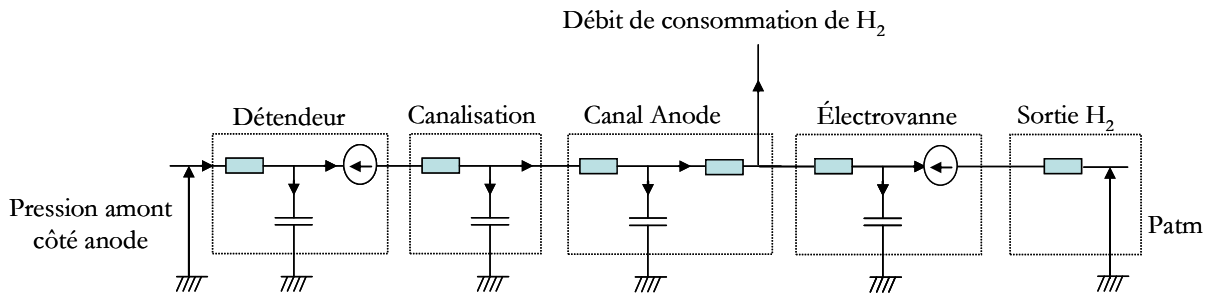


Figure 2.19 Modèle électrique de la ligne d'hydrogène

L'identification de chaque élément de la ligne d'air et de la ligne d'hydrogène est basée sur des calculs statiques et dynamiques. Les résistances sont calculées en statique. Les capacités peuvent être calculées en dynamique comme en électricité, en identifiant la constante de temps RC de chaque élément et en connaissant le volume de chaque élément. L'identification et la validation seront traitées dans le chapitre 4.

### 2.4.4 Modèle électrique de la PEFC

La modélisation électrique de la PEFC est basée sur l'équation (2.20). Cette méthode de calcul de la tension exige un nombre considérable d'essais expérimentaux afin d'ajuster les paramètres du modèle. Cette méthode donne la caractéristique statique courant-tension de la pile qui est en mode ouvert avec des facteurs de stœchiométrie constants. Les pressions partielles de gaz sont calculées par le modèle fluide.

Pour  $I=0A$ , la valeur  $U_0$  est déterminée par extrapolation des courbes expérimentales. Sur la zone linéaire des courbes de polarisations, les pertes ohmiques ( $rI$ ) sont prépondérantes par rapport aux autres termes. Le paramètre  $r$  est déterminé par régression linéaire sur cette zone. Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  ont été déterminés par la résolution d'un système de trois équations à partir de trois valeurs différentes de courant. La figure 2.20 montre la méthode appliquée pour calculer ces paramètres. Le système à résoudre est formé de trois équations à trois inconnues. La température dans le modèle est maintenue constante.

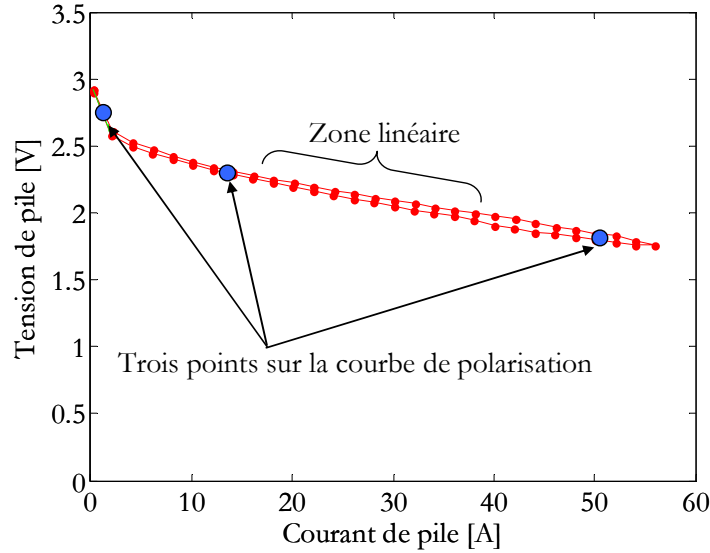


Figure 2.20 Méthode analytique de calcul des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sur la courbe de polarisation

Afin de prendre en considération le phénomène de purges en mode fermé, on considère que la chute de la tension est une fonction exponentielle du temps [AMP95a]. La chute de tension (en mode fermé) est modélisée par une fonction exponentielle donnée par l'expression (2.68).

$$\delta u(t, I) = d(\hat{I}) + e(\hat{I}) \cdot \exp(-f(\hat{I}) \cdot t) \quad (2.68)$$

où,  $\hat{I}$  est la valeur moyenne du courant de fonctionnement de la pile, les constantes  $d$ ,  $e$  et  $f$  sont à ajuster. En mode fermé, la tension de la pile est le produit de la tension  $U_{pol}$  et de  $\delta u(t, I)$  :

$$U_{pile} = U_{pol} \cdot \delta u(t, I) \quad (2.69)$$

Cette méthode de calcul de la tension a été validée pour plusieurs courants de charge en mode fermé et aussi sur un profil de courant appliqué dans les applications transports.

## 2.5 CONCLUSION

---

Ce chapitre présente les principes de modélisation appliqués aux deux types de pile : PEFC (basse température) et SOFC (haute température). La modélisation de la SOFC est basée sur un couplage de trois modèles (thermique, fluide et électrique). Les phénomènes thermiques par conduction, convection, rayonnement et transport de masse sont pris en compte dans la modélisation. Les pertes de charges dans les canaux de la pile ont été traduites en utilisant une analogie électrique fluide ; un circuit à deux résistances, une capacité et une source de courant a été développé. La résistance représente les pertes de charges et la capacité le volume tampon de chaque canal ; la source de courant représente la consommation et la production des espèces chimiques au sein de la pile. La modélisation électrique est basée sur l'équation de Nernst et les différentes surtensions (ohmique, activation et concentration). En mélange de gaz ( $H_2 + CO + CO_2 + N_2$ ) la quantité réelle d'hydrogène qui entre en réaction dans l'anode est prise en compte grâce au calcul de la constante d'équilibre de la réaction du gaz. La chaleur dégagée par cette réaction est calculée également.

La modélisation de la PEFC est basée sur un couplage de deux modèles (fluide et électrique). Les phénomènes thermiques ne sont pas étudiés, la température est considérée constante. Le modèle fluide est basé sur la même analogie que celle appliquée à la pile SOFC et un circuit électrique équivalent a été développé. La méthode de modélisation a été appliquée pour un générateur PEFC. Une structure simplifiée du générateur PEFC a été adoptée pour étudier le rendement du système global et en particulier la puissance consommée par les auxiliaires (essentiellement le moto-compresseur). Chaque élément du générateur a été modélisé par un circuit équivalent et une base de données a été créée.

Le modèle électrique de la PEFC est semi-empirique, la tension de pile en mode ouvert est basée sur le modèle PICOT et les paramètres sont calculés expérimentalement. En mode fermé, une fonction exponentielle a été développée afin de modéliser la chute de tension qui est due à l'accumulation de l'azote de l'eau dans les sites catalytiques de l'anode.



# Chapitre 3

## Présentation des moyens d'essais et caractérisation expérimentale

## Présentation des moyens d'essais et caractérisation expérimentale

### 3.1 INTRODUCTION

---

La partie expérimentation est une étape primordiale pour comprendre le fonctionnement de chaque pile. Les tests expérimentaux permettent d'une part d'identifier les paramètres de la modélisation et d'autre part de valider les modèles. Le but de ce chapitre est de présenter les moyens d'essais et la caractérisation des deux types de pile. La première partie est consacrée au banc de test d'une pile SOFC de faible puissance et aux caractéristiques des stacks testés. La deuxième partie présente les moyens d'essais et la caractérisation de la PEFC.

La conception et la réalisation d'un banc de test SOFC est une nouvelle expérience au sein du laboratoire. Cette opération nous a permis de mieux comprendre le fonctionnement et la mise en route de ce type de pile. La conception et la réalisation du banc a été faite avec l'aide de Fabien Harel (ingénieur INRETS). Le banc de test développé est conçu pour des piles de puissance pouvant aller jusqu'à 1kW. La collaboration avec la société Suisse HTceramix (Yverdon-les-Bains) nous a permis de tester des piles de conceptions différentes. Les piles ont été testées en respectant les consignes données par le constructeur. Les campagnes de tests ont été menées dans différentes conditions de fonctionnement : statique, dynamique, courant stabilisé, variation de température de fonctionnement. Des tests ont également été réalisés en mélange de gaz.

L'identification des éléments du générateur à PEFC est basée sur des essais réalisés sur un banc de test d'une puissance inférieur à 1kW, développé au sein de L2ES [HAR03]. Une présentation du banc de test et la caractéristique du stack seront détaillées.

La caractérisation des piles consiste en des courbes de polarisation, de puissance et de spectres d'impédance. Différents profils de charge ont été appliqués : courant stabilisé et profil de type transport.

## 3.2 PRESENTATION DU BANC DE TEST SOFC

Le banc de test développé a pour objectif de tester des SOFCs jusqu'à 2kW. Le choix du fournisseur de stacks s'est orienté vers la société Suisse HTceramix. Ce constructeur développe des piles à haute performance avec une petite surface active (50cm<sup>2</sup>). Sa proximité géographique et les expériences déjà réalisées à l'EPFL ont été déterminantes dans ce choix.

Le banc de test doit garantir le bon fonctionnement de la pile et aussi respecter les consignes du constructeur du stack.

Les figures 3.1 et 3.2 montrent le banc de test SOFC 2kW développé dans ses deux configurations selon la pile testée (R-design ou S-design).



Figure 3.1 Banc de test SOFC (configuration R-design)

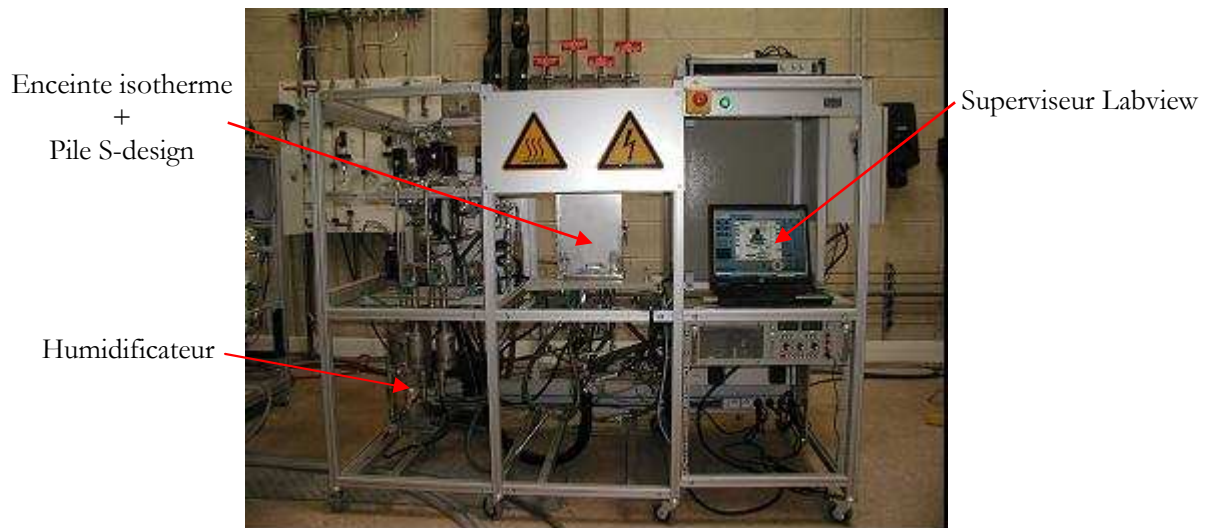


Figure 3.2 Banc de test SOFC (configuration S-design)

### 3.2.1 Synoptique simplifié du banc de test

Le banc est piloté d'une manière automatisée à l'aide d'un logiciel développé sous Labview (superviseur). Ce superviseur permet l'application des actions de l'opérateur (en mode manuel ou automatique), le stockage des données à chaque instant dans un fichier (consignes + mesures) et la gestion des sécurités du banc. Les auxiliaires représentent l'ensemble des capteurs et actionneurs sur le banc. Les valeurs mesurées par les capteurs (tension, courant, débit, pression, température) sont envoyées vers la carte d'acquisition pour le traitement et ensuite stockées dans un fichier. Les consignes sont envoyées aux actionneurs (régulateur de débit, électrovanne, relais...). La pile est directement connectée à la charge et le tout est piloté par le superviseur. La figure 3.3 illustre le synoptique global du banc de test dont les composants sont : le superviseur développé avec Labview qui pilote le banc, les auxiliaires (électrovanne, régulateur de débit, humidificateur...), le stack à tester et la charge électronique. Quelques composants utilisés dans le banc de test sont donnés dans l'annexe A.5.

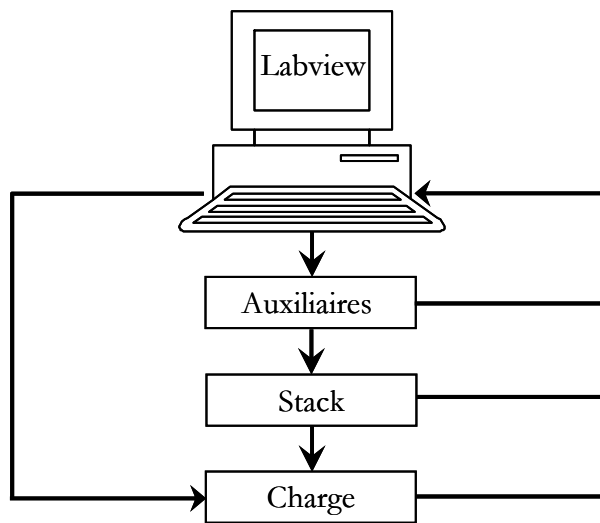


Figure 3.3 synoptique global du banc de test SOFC

### 3.2.2 Synoptique détaillé du banc de test

Le synoptique détaillé du banc de test est donné par la figure 3.4. Plusieurs entrées de gaz sont disponibles côté anode et côté cathode. L'anode peut être alimentée en hydrogène pur, en hydrogène dilué dans de l'azote ou en mélange de gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ). Des lignes d'air et d'air mixte (air +  $N_2$ ) sont mises en place dans le banc. Seul l'air pur est utilisé pour les tests.

Le circuit d'eau (électrovanne, détendeur, humidificateur) sert à humidifier le gaz anodique. Le gaz est humidifié par un bouilleur (solution simple et facile à piloter). La résistance chauffante RC1 permet d'augmenter ou de diminuer la température de l'humidificateur. Une régulation de la température de rosée est réalisée (PI simple) entre la mesure de température qui provient d'un capteur plongé dans l'humidificateur et la consigne donnée par l'utilisateur. Les régulateurs de débit servent à envoyer à la pile le débit nécessaire de chaque gaz.

Pour éviter la condensation et la chute de la température de rosée en amont de la pile, une deuxième résistance chauffante RC2 de traçage de la ligne est placée afin de garder le point de rosée.

L'alimentation en mélange de gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O_{\text{vapeur}}$ ) permet de simuler un reformeur en amont de la pile. Afin de ne pas multiplier les arrivées de gaz et les régulateurs de débit correspondants, le choix a été fait d'utiliser une bouteille de mélange ( $CO$  et  $CO_2$ ) et les lignes  $H_2$  et ( $H_2$ ,  $N_2$ ). La vapeur d'eau est introduite en humidifiant le mélange ( $H_2$ ,  $N_2$ ) après l'électrovanne EV3. Le mélange ( $CO$ ,  $CO_2$ ) est ajouté après le bouilleur via un mélangeur de format T. en effet, le  $CO$  et le  $CO_2$  étant solubles dans l'eau, il faut éviter le contact de ces deux gaz avec de l'eau liquide ; ce point est particulièrement critique pour le  $CO$ .

En aval de la pile, des indicateurs de débit de sortie sont montés en série avec un condenseur pour mesurer les débits de sortie. Des capteurs de température sont placés avant et après le condenseur. Ce circuit a été mis en place mais les premiers tests ont montré que les pertes de charges entre l'entrée et la sortie de la pile augmentaient (quelques millibars). Cela engendrait des problèmes d'étanchéité et des fuites de gaz, d'où une baisse des performances de la pile. Pour éviter ce problème, la sortie de la pile est mise directement en air ambiant.

La charge électronique montée sur le banc est une charge de 2kW (Dynaload) pilotée soit en manuel, soit en automatique directement par le superviseur.

Des mesures de courant, tensions, pressions, débits et températures sont envoyées au superviseur Labview. Ces mesures sont stockées dans un fichier et le temps de mesure est défini par l'utilisateur.

La gestion des sécurités est gérée également par le superviseur. Elle concerne les problèmes de détection de débits de gaz, de chute de tensions, de niveau températures ou de courant.

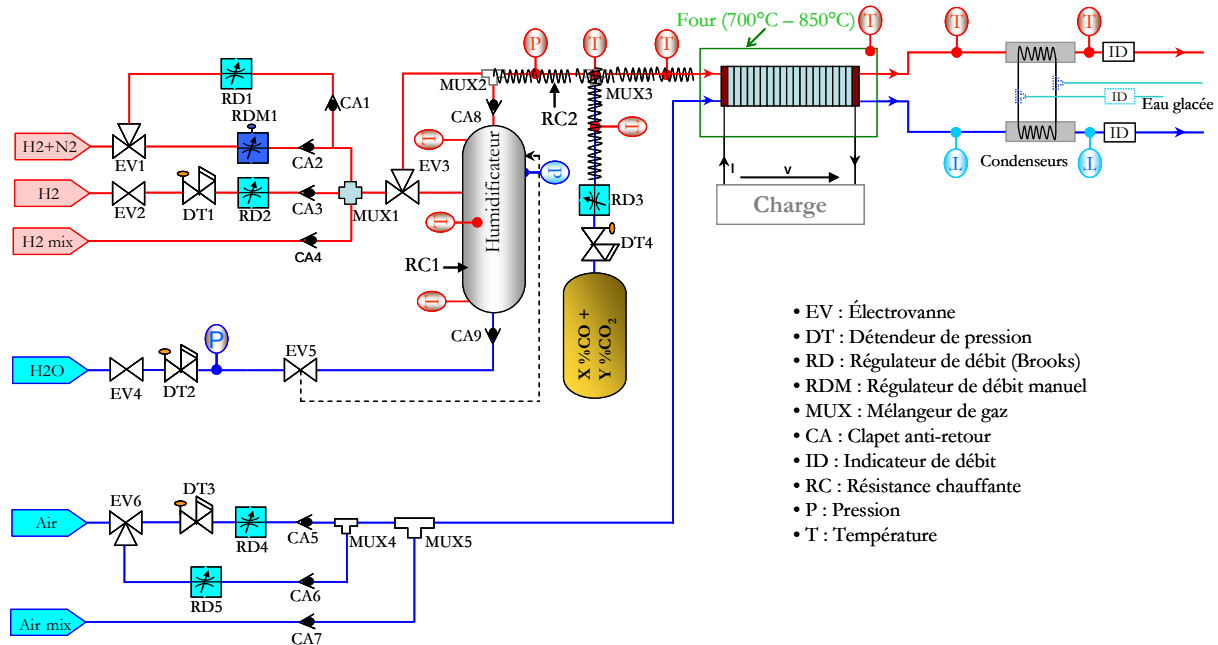


Figure 3.4 Synoptique détaillé du banc de test SOFC

### 3.2.3 Caractéristiques du superviseur Labview

Le logiciel de pilotage du banc d'essais permet de visualiser l'ensemble des paramètres de la pile en temps réel et de veiller à son bon fonctionnement. Avant chaque test, on règle les paramètres de la pile, de l'enregistrement et des différents paramètres de chaque mode (mise en place de gaz, arrêt de gaz, courbe de polarisation automatique...). La figure 3.5 montre la face avant de l'écran de contrôle.

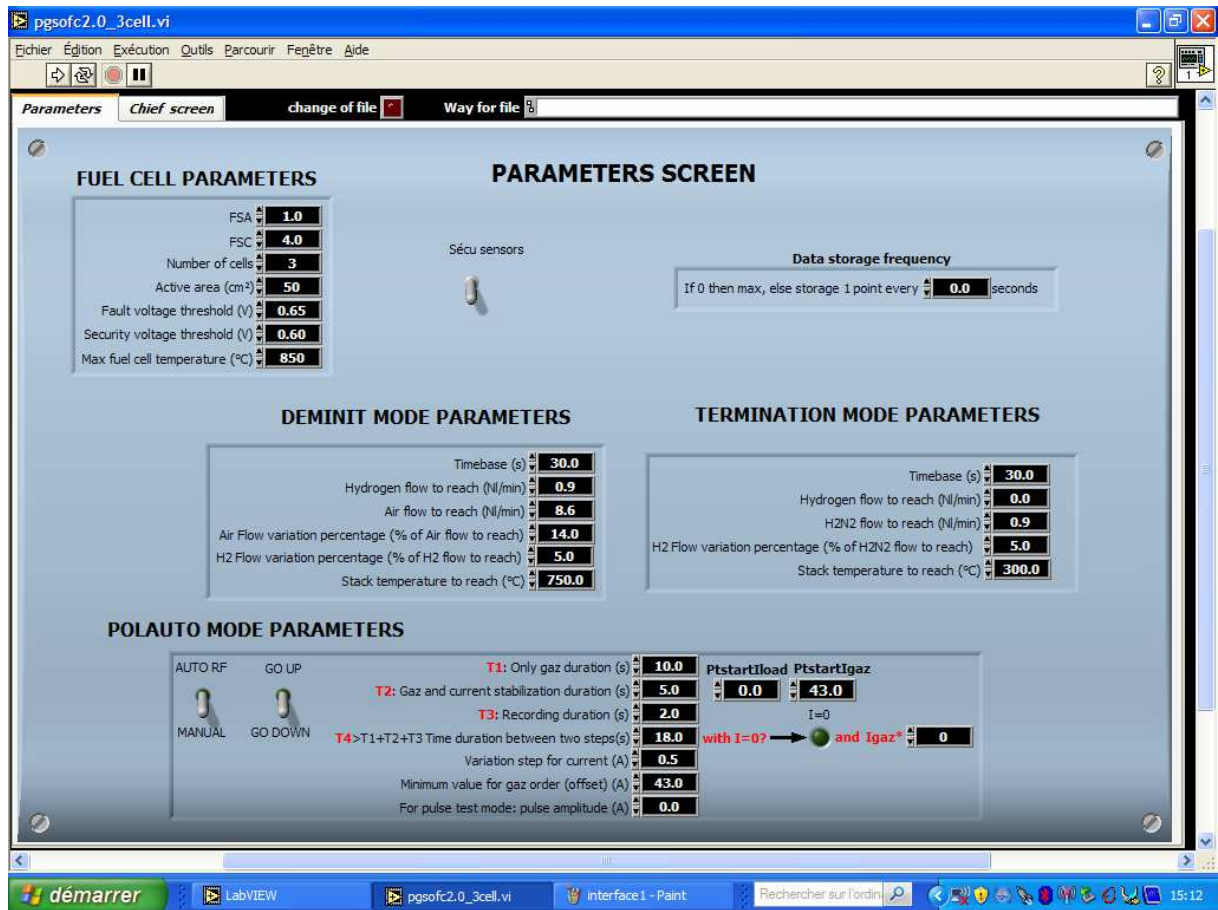


Figure 3.5 Face avant du programme "parameters screen"

Les paramètres à définir pour chaque pile sont : les facteurs de sur stœchiométrie côté anode et cathode, le nombre de cellules, la surface active, la tension minimale, la tension de sécurité (et la température maximale (définis au paragraphe 3.2.4). Les trois derniers paramètres sont donnés par le constructeur afin de garantir le bon fonctionnement du stack et augmenter ainsi sa durée de vie. Les processus de démarrage et d'arrêt de la pile sont automatisés. Le démarrage et l'arrêt de la pile doivent respecter les recommandations de la société HTceramix. Au démarrage, on augmente le débit nominal d'air par palier de 14% et le débit de gaz anodique par paliers de 5% toutes les 30 secondes avec une rampe de température de 100°C/heure. Pour arrêter la pile, on diminue progressivement les débits de gaz à partir de 300°C. A cette température, on diminue les gaz de 5% du débit nominal toutes les 30 secondes. Le contrôle de la température du stack est assuré par le pilotage de deux résistances chauffantes plongées dans une enceinte isotherme qui contient la pile (configuration S-design) ou par le pilotage d'un four (configuration R-design) dont la régulation est indépendante.

L'automatisation de la courbe de polarisation respecte aussi les recommandations du constructeur. Le pas de courant est de 0,5A avec un temps de stabilisation de 18 secondes. La courbe de polarisation automatique est effectuée une fois que la tension en circuit ouvert (OCV) est stabilisée sous les conditions de fonctionnement choisies. Les débits de gaz et la température de consigne de four sont maintenus constants. Le courant est augmenté jusqu'à ce que le potentiel de l'une des cellules atteigne un seuil de défaut. Puis le courant diminue avec le même pas jusqu'à la valeur zéro. Cette courbe de polarisation peut également être réalisée manuellement par pas montants de 0,5A sur le courant jusqu'à ce que le seuil de défaut soit atteint puis on descend avec le même pas.

La figure 3.6 illustre la face avant de l'écran pour le programme principal. Les paramètres sont visualisés (tensions, courant, débits, pressions). Cette interface permet de piloter les différents paramètres de la pile :

$I_{gaz}^*$  = consigne des débits de gaz à la stœchiométrie voulue

$I_{load}^*$  = Courant de charge en mode automatique (A)

$I^*$  = Courant de charge en mode manuel (A)

$T_{four}^*$  = Température de consigne du four (°C)

$CO/CO_2^*$  = Débit de gaz (CO+CO<sub>2</sub>) (Nl/min)

$DeH_2^*$  = Débit d'hydrogène (Nl/min)

$DeH_2N_2^*$  = Débit de gaz 95%N<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub> (Nl/min)

$D_2Air^*$  = Débit d'air (Nl/min)

$T^{°}bou^*$  = Température de consigne de l'eau du bouilleur (°C) (RC1)

$T^{°}H_2^*$  = Température de consigne de la résistance chauffante à l'entrée de la pile (°C) (RC2)

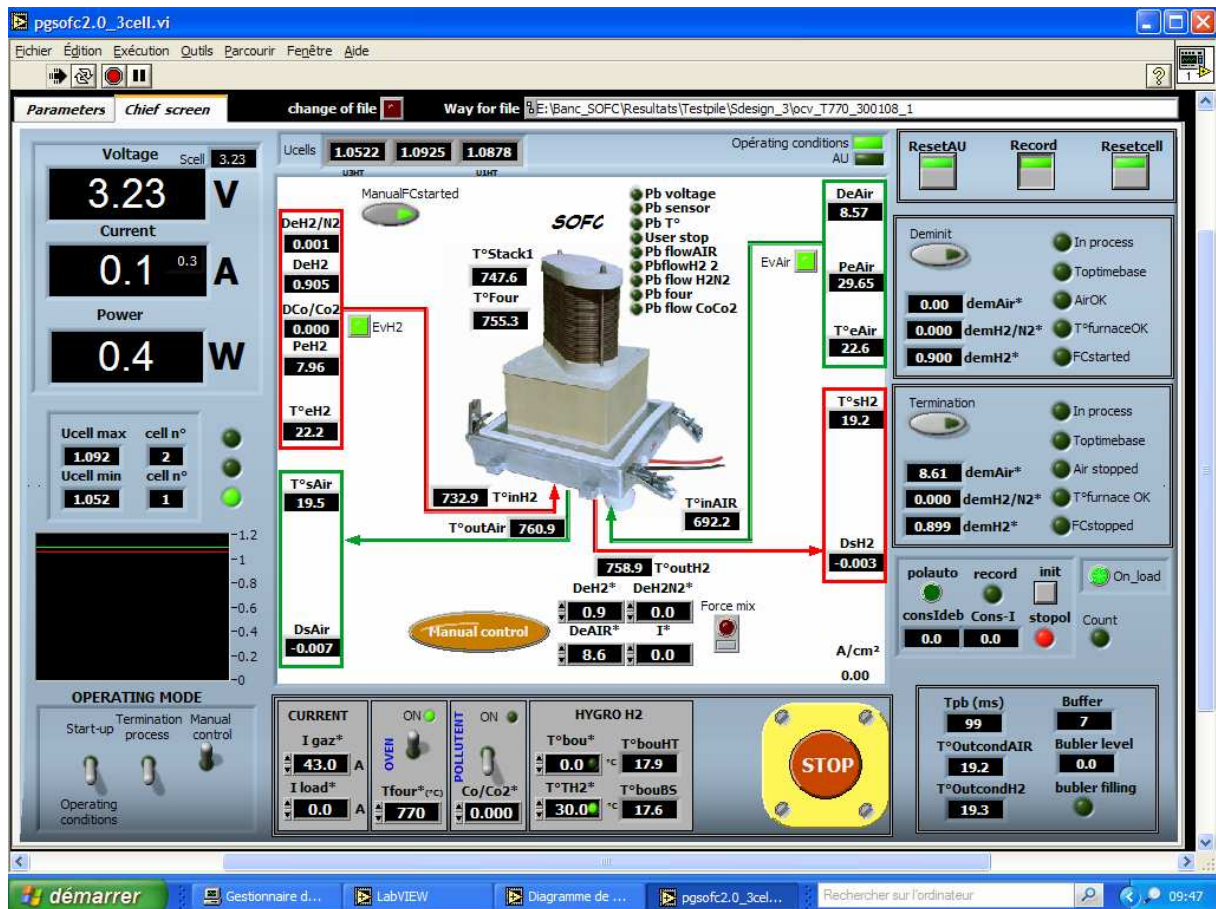


Figure 3.6 Face avant du programme principal

### 3.2.4 Gestion de la sécurité

La gestion de défaut sur le banc est faite soit de façon manuelle soit en automatique. En cas de problème détecté par l'opérateur sur le banc, le bouton « STOP » sur l'interface permet le passage en gaz de sécurité (95%N<sub>2</sub> + 5%H<sub>2</sub> recommandé par HTCeramix) et la déconnection de la charge. En effet, il est impératif de ne jamais risquer la présence d'oxygène dans le circuit anodique au-delà de 350°C. En effet ceci aboutit à la réoxydation du cermet de l'anode. Le risque est alors d'avoir une augmentation du volume de l'anode qui engendre des contraintes mécaniques amenant à la destruction irréversible du cermet.

La circulation d'un gaz réducteur permet de prévenir ce risque. La forte dilution limite le risque lié à l'hydrogène en fonctionnement dégradé.

Des seuils d'alertes ont été donnés sur certains capteurs. Certains seuils ont été définis par défaut, mais peuvent être modifiés par l'utilisateur en fonction des spécifications du fournisseur de la pile. On distingue quatre types de seuil :

- 1- Seuil de tension : un seuil de tension a été fixé à 600mV par cellule. Ce seuil ne déclenche qu'une alarme visuelle (c'est la tension minimale). Par contre, pendant la courbe de polarisation automatique, ce seuil une fois atteint, la consigne de courant diminue et la mesure de la branche descendante de la courbe de polarisation commence. Un autre seuil, dit « tension de sécurité » a été fixé à 500mV qui déconnecte automatiquement la charge.
- 2- Seuil de débit : si la mesure de débit du carburant ou de l'air montre une valeur anormale (cas de problème des bouteilles de gaz ou sur la ligne de gaz) durant un temps bien défini, la conduite de gaz est automatiquement transférée vers la ligne de sécurité, contrôlée par le régulateur de débit manuel RDM1.
- 3- Seuil de température : si la température de la pile atteint une valeur maximale de fonctionnement, on coupe la charge électronique et on force le passage du gaz de sécurité.
- 4- Seuil de courant : si la valeur de courant maximal est atteinte, la charge électronique est limitée.

### 3.2.5 Caractéristiques des piles testées

Les piles testées sur le banc sont fabriquées par la société HTceramix. Elles sont basées sur une technologie appelé SOFConnex<sup>TM</sup>. La circulation des gaz est assurée par l'interconnexion en métal qui en même temps, sert de collecteur du courant électrique. L'utilisation de cette technologie a pour objectif d'augmenter le nombre de cycles thermiques de la pile et par conséquent sa durée de vie. Les piles peuvent être alimentées par l'hydrogène pur ou par un mélange de gaz. La température de fonctionnement se situe entre 700°C et 850°C.

Deux types de piles ont été testés sur le banc : R-design et S-design, reposant sur des conceptions différentes. La première pile est une technologie basée sur l'alimentation de gaz en contre-courant avec des interconnexions en métal. A la sortie, les gaz sont en échappement libre et donc l'hydrogène subit une combustion non contrôlée avec l'air présent dans l'environnement du four. Ce type de cellule a été conçu pour réaliser des empilements de faible puissance. Deux stacks R-design ont été testés, le premier comportait trois cellules et le deuxième cinq cellules. La figure 3.7 montre un stack R-design de cinq cellules.

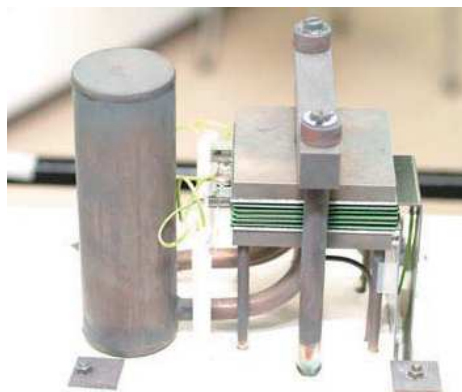


Figure 3.7 Stack R-design de 5 cellules

La deuxième pile S-design est basée sur une technologie de l'alimentation en gaz en co-courant. Les gaz de sortie de la pile sont collectés et les effluents rejetés à l'extérieur du four. Cette technologie a été développée pour construire des stacks d'une puissance de l'ordre de 1 kW, avec des empilements d'une vingtaine de cellules. Le choix s'est porté sur le test de petits empilements reposant sur cette technologie afin de disposer de mesures sur les gaz en sortie de pile (pressions, débits, température) et même de pouvoir procéder à l'analyse de la composition des gaz dans le cas d'alimentation par un combustible reprenant la composition à la sortie d'un reformeur. Deux configurations de piles S-design ont été testées, une pile à trois cellules et une autre à six cellules. La figure 3.8 montre un stack S-design testé au laboratoire, comportant trois cellules.

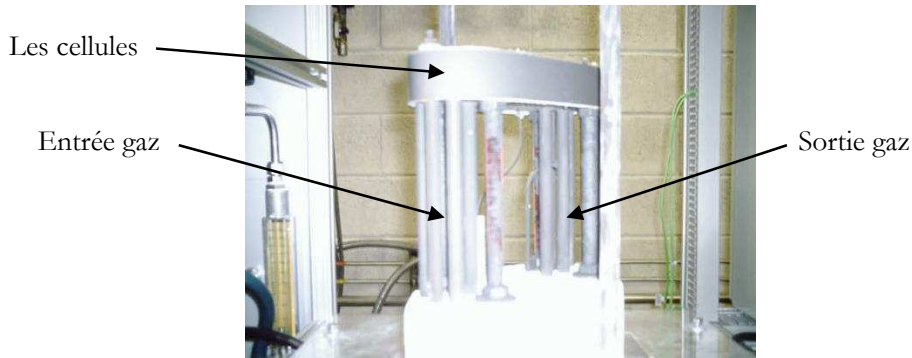


Figure 3.8 Stack S-design de 3 cellules

Dans la configuration R-design, la température de stack est maintenue constante durant les tests grâce au four piloté séparément à l'aide d'un régulateur externe où on fixe la consigne de température et la rampe de montée en température. Dans le cas de la configuration S-design, des résistances chauffantes plongées dans l'enceinte isotherme sont pilotées par le logiciel du banc. Sur le stack R-design, trois températures sont mesurées grâce aux trois capteurs :  $T_{Air\ in}$  (température d'entrée air),  $TH2\ in$  (température d'entrée de carburant) et  $T_{stack1}$  (température de l'interconnexion proche de température du stack). Cette configuration ne donne pas les températures de sortie gaz.

Sur le stack S-design, cinq capteurs de températures sont implantés :  $T_{stack1}$  est monté sur la première interconnexion.  $T_{Air\ in}$  et  $T_{Air\ out}$  indiquent respectivement les températures à l'entrée et à la sortie de l'air,  $TH2\ in$  et  $TH2\ out$  pour les températures d'entrée et de sortie du carburant. La température du four est donnée par un thermocouple plongé à l'intérieur de l'enceinte isotherme. La figure 3.9 montre l'emplacement des capteurs de température sur un stack de trois cellules :

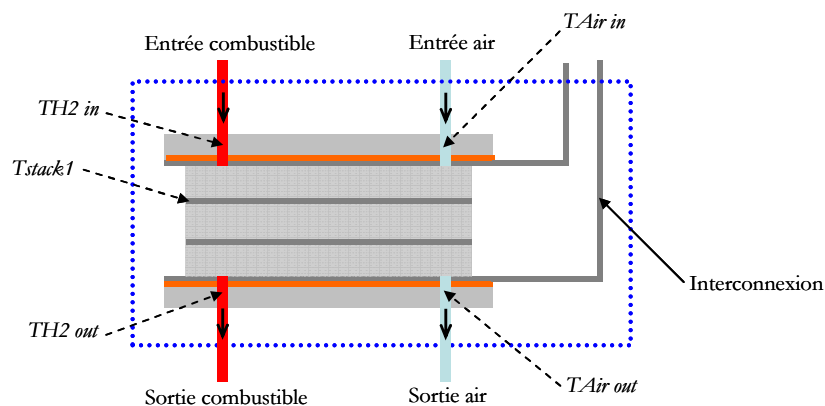


Figure 3.9 Emplacement des capteurs de température

Sur chaque stack, des connecteurs de tension donnent les valeurs de tension de chaque cellule et la tension globale du stack.

Les conditions d'opération de chaque stack sont mentionnées dans le tableau 3.1 et 3.2 :

Tableau 3.1 Conditions d'opération du stack R-design

|                                             |                            |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| Nombre de cellules                          | 3 cellules                 |
| Surface active                              | 50 cm <sup>2</sup>         |
| Température idéale de fonctionnement        | 750°C                      |
| Température maximale de fonctionnement      | 830°C                      |
| Configuration et mode d'alimentation en gaz | Counter-flow               |
| Débit air                                   | 4,3 NI/min ( $\lambda=2$ ) |
| Débit hydrogène                             | 0,9 NI/min                 |
| Pertes de charge maximum côté cathode       | 20 mbar                    |
| Pertes de charge maximum côté anode         | 10 mbar                    |
| Tension minimale de cellule                 | 600mV                      |

Tableau 3.2 Conditions d'opération du stack S-design

|                                             |                                                                                  |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Nombre de cellules                          | 3 cellules<br>6 cellules                                                         |
| Température idéale de fonctionnement        | 750°C                                                                            |
| Température maximale de fonctionnement      | 830°C                                                                            |
| Configuration et mode d'alimentation en gaz | Co-courant                                                                       |
| Débit air                                   | 3 cellules : 8,6NI/min ( $\lambda=4$ )<br>6 cellules : 8,1NI/min ( $\lambda=2$ ) |
| Débit hydrogène                             | 3 cellules : 0,9NI/min<br>6 cellules : 1,8NI/min                                 |
| Pertes de charge maximum côté cathode       | 20 mbar                                                                          |
| Pertes de charge maximum côté anode         | 10 mbar                                                                          |
| Tension minimale de cellule                 | 600mV                                                                            |

### 3.3 PRÉSENTATION DU BANC DE TEST PEFC

---

Un banc de test de 1kW développé par Fabien Harel, est utilisé au cours de cette étude [HAR03]. La figure 3.10 montre ce banc de test sur lequel se trouve un stack de 20 cellules du constructeur ZSW (Zentrum für Sonnenergie-und Wasserstoff-Forschung, ZSW, Ulm, Allemagne).



Figure 3.10 Banc de test PEFC

Comme dans le cas du banc de test SOFC, le banc de test PEFC est piloté par un superviseur développé avec Labview. La pile est alimentée par de l'hydrogène côté anode et de l'air humide côté cathode. Les consignes de températures, débits, pressions, hygrométrie, puissance sont données par l'opérateur et les données de chaque test sont stockées dans un fichier. Plusieurs capteurs (température, débit, pression...) et actionneurs sont intégrés au banc afin de permettre des caractérisations précises des piles.

Une gestion spécifique des sécurités est également implantée sur ce banc. Elle concerne notamment pour ce type de pile un contrôle strict de différences de pression anode/cathode pour l'intégrité des membranes.

Les tests expérimentaux qui ont été réalisés pour l'identification et la validation des modèles PEFC ont été faits sur un stack ZSW de 3 cellules (voir figure 3.11)

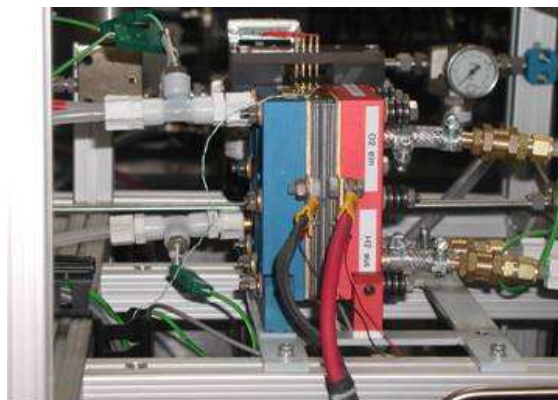


Figure 3.11 Stack ZSW (3 cellules - 100cm<sup>2</sup>)

De nombreux tests ont été réalisés sur le banc : variation de débit de gaz, courbe de polarisation, courant stabilisé ( $I=40A$ ,  $45A$ ,  $50A$ ). Le logiciel de pilotage du banc et les caractéristiques dynamiques de la charge nous ont également permis de réaliser des tests avec des profils de courant compatibles avec les applications transport (exemple : J227 élaboré par l'INRETS).

En ce qui concerne la gestion des flux des réactifs (air, hydrogène), deux modes d'alimentation de gaz ont été adoptés : le mode ouvert et le mode fermé.

### 3.3.1 Mode ouvert

Les fluides gazeux (air et hydrogène) entrant dans la pile traversent les différents canaux, l'excédent de la réaction chimique est rejeté à l'atmosphère (voir figure 3.12).

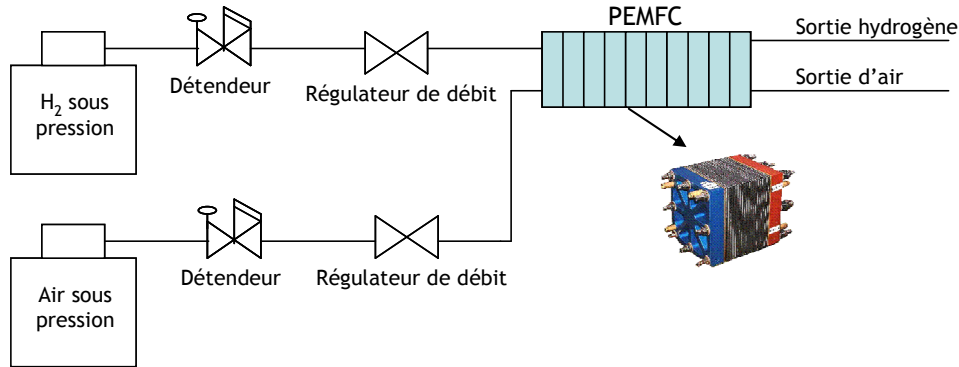


Figure 3.12 Schéma simplifié du banc de test en mode ouvert

➤ *Avantage :*

Contrôle précis des quantités de gaz envoyées vers la pile à l'aide des régulateurs de débit placé en amont.

➤ *Inconvénient de cette configuration :*

Dans les compartiments anodiques et cathodiques, les extrémités aval des canaux sont proches de la pression atmosphérique ce qui diminue le rendement en tension de la pile.

### 3.3.2 Mode fermé

Le circuit d'hydrogène est fermé, donc tout l'hydrogène entrant dans la pile est consommé. Ce mode nécessite une gestion précise du débit d'hydrogène pour satisfaire la demande en courant. Le circuit d'air est en mode ouvert (voir figure 3.13).

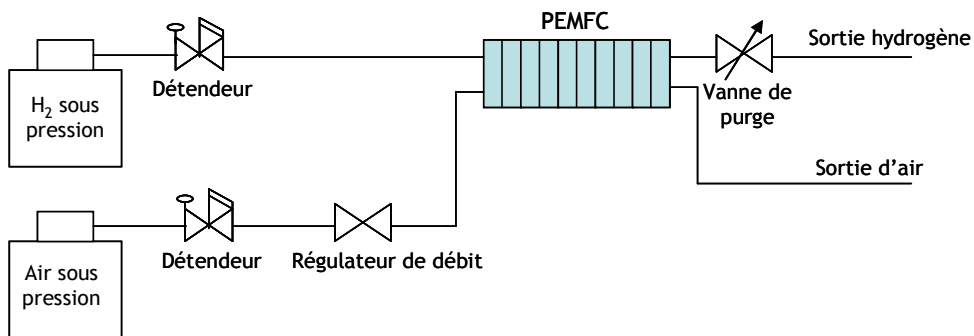


Figure 3.13 Schéma simplifié du banc de test en mode fermé

➤ *Avantage :*

Bonne utilisation de l'hydrogène.

Compartiment anode sous pression : volume tampon d'H<sub>2</sub> présent au sein de la PàC.

➤ *Inconvénient de cette configuration :*

L'accumulation d'azote et d'eau au niveau des compartiments anodiques, provoque une baisse des tensions des cellules, ce qui rend les purges nécessaires.

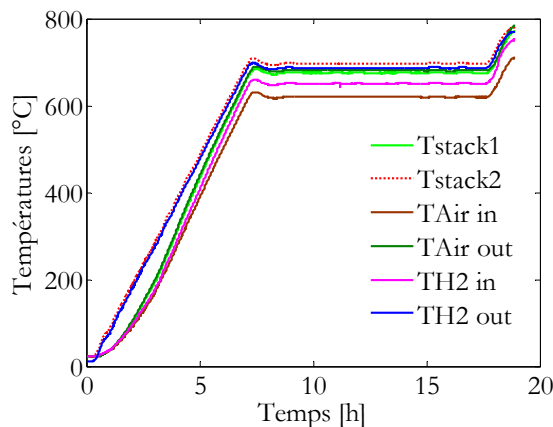
### 3.4 CARACTERISATION DE LA SOFC EN HYDROGENE PUR

Les tests expérimentaux ont été faits à débit constant (voir tableau 3.1 et 3.2). La montée en température du stack R-design est contrôlée par un régulateur externe et pour le S-design, le contrôle de la température se fait à l'aide du logiciel de contrôle. Au démarrage, les recommandations de HTceramix sont respectées. Pour chaque stack, des tests à circuit ouvert, des relevés de courbes de polarisation, des mesures à courant stabilisé et des relevés de spectres d'impédances ont été réalisés. Pour ne pas accélérer le processus de vieillissement des piles, des tests en profil dynamique de courant ont été réalisés à la fin de vie de chaque pile.

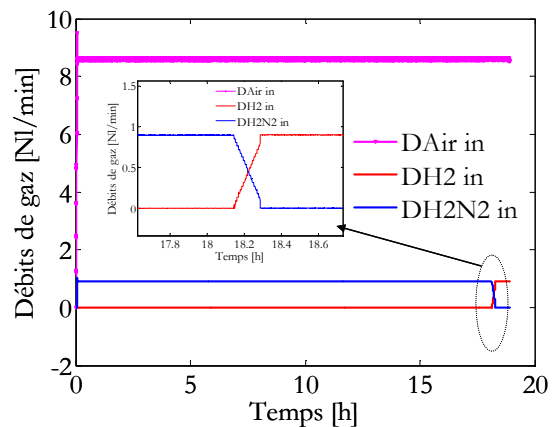
#### 3.4.1 Test de démarrage

Au démarrage, la cathode est alimentée en air avec le débit nominal de chaque pile et ensuite l'anode est alimentée en hydrogène dilué ( $5\%H_2 + 95N_2$ ) avec le débit nominal. La consigne de température du four est fixée à  $700^\circ C$  et la montée en température se fait avec une rampe de  $100^\circ C/heure$ . Une fois la température de consigne atteinte, on remplace l'hydrogène dilué par de l'hydrogène pur. Ensuite, la température du four est réglée selon chaque test entre  $700^\circ C$  et  $850^\circ C$ .

La figure 3.14 montre les résultats du démarrage du stack S-design de trois cellules. L'anode est alimentée en hydrogène dilué puis en hydrogène pur ( $0,9Nl/min$ ) et la cathode avec de l'air ( $8,6Nl/min$ ). A deux heures du début du test, la température du stack atteint  $200^\circ C$  et les tensions de cellules commencent à monter. Les pressions de gaz varient considérablement en fonction de la température. A  $700^\circ C$  et en hydrogène dilué, les pertes de charges côté anode atteignent 7mbar, tandis que les pertes de charges côté cathode atteignent 10,5mbar et la tension de cellule atteint 950mV. La diffusion plus aisée de l'hydrogène pur que celle de l'azote dans l'anode explique la diminution des pertes de charges lors du basculement. On constate également un rééquilibrage de la pression à la cathode. Le passage en hydrogène pur provoque l'augmentation des tensions de cellules. Les pressions de gaz se stabilisent à 15mbar côté cathode et 6mbar côté anode et la tension de cellule à 1,01V.



(a) évolution de températures au démarrage



(b) débits de gaz

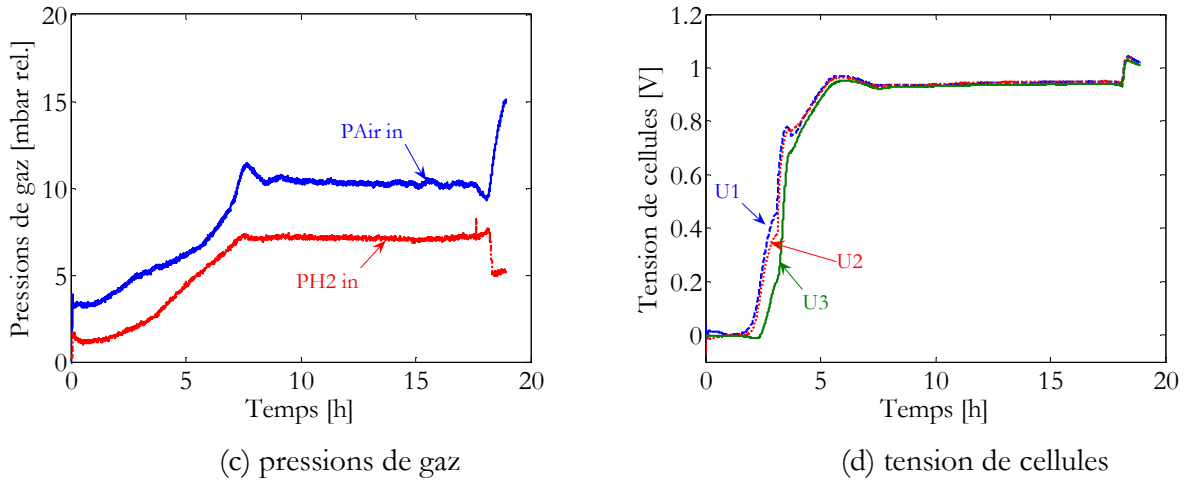


Figure 3.14 Résultats de test de démarrage (S-design - 3 cellules), (a) évolution de températures, (b) débits de gaz, (c) pressions de gaz, (d) tension de cellules

Les mêmes types de comportement sont constatés pour la R-design.

### 3.4.2 Courbe de polarisation

Au cours du relevé automatique de la courbe de polarisation de chaque pile, la température de consigne du four et les débits de gaz sont maintenus constants. Le courant de charge est augmenté d'un pas de 0,5A et le temps de stabilisation est de 30 secondes. Ce temps de stabilisation peut être augmenté à quelques minutes pour une pile en fin de vie où la pile est plus difficile à stabiliser. On réalise un relevé en courant montant et en courant descendant jusqu'au seuil minimal de tension de cellule (600mV).

La figure 3.15 montre un exemple de courbe de polarisation réalisée sur le stack R-design (3 cellules). Le courant limite et la puissance maximale sont enregistrés à 800°C ; lorsque la température diminue, le courant limite et la puissance du stack diminuent.

La tension à vide est plus importante à 700°C et elle diminue avec la température. La pente dans la zone linéaire des courbes de polarisation (image des pertes ohmiques) est importante à 700°C et cette pente diminue lorsque la température augmente. Ceci entraîne que la puissance croît avec la température.

La dégradation des performances avec la température est moins marquée pour le S-design que pour le R-design.

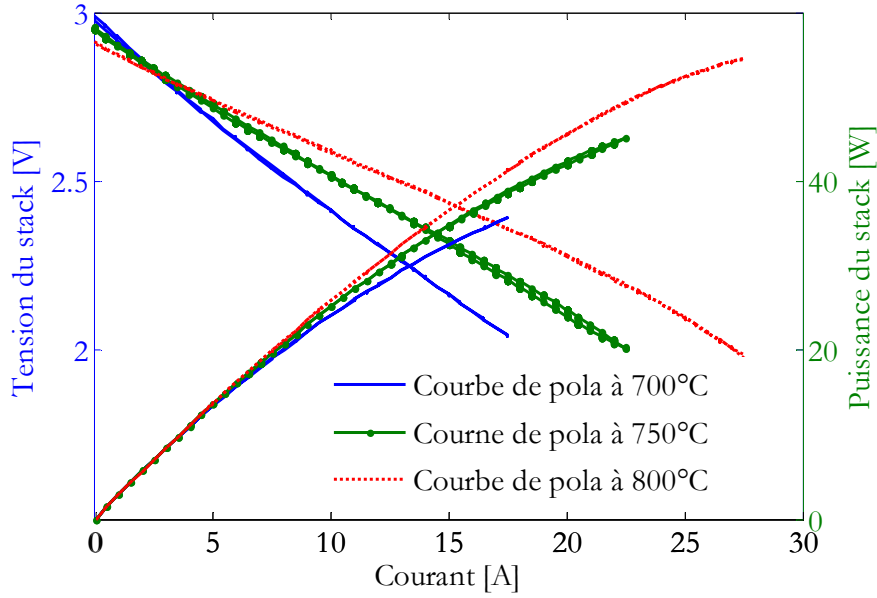


Figure 3.15 Courbes de polarisation du stack R-design à différentes températures de consigne du four (700°C, 750°C et 800°C) en courant montant et descendant

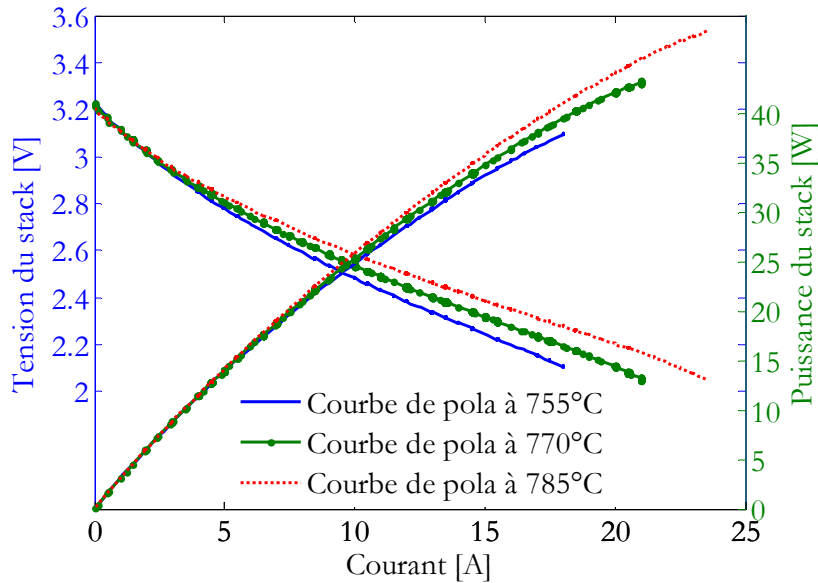


Figure 3.16 Courbes de polarisation du stack S-design à différentes températures de consigne des résistances chauffantes (755°C, 770°C et 785°C) en hydrogène pur en courant montant et descendant

La figure 3.17 montre le courant débité par la pile pour le relevé à 750°C ainsi que les pressions de gaz. Lorsqu'on augmente le courant, le flux des ions  $O^{2-}$  qui migre à travers l'électrolyte augmente et la production d'eau dans les sites catalytiques de l'anode croît, ce qui augmente la pression côté anode. La consommation du dioxygène diminue la pression côté cathode. Cette variation de pression en fonction du débit de consommation des réactifs à l'intérieur de la pile est prise en compte dans la modélisation fluide.

L'identification de la résistance fluïdique (fonction du débit consommé des réactifs) est détaillée dans le chapitre 4.

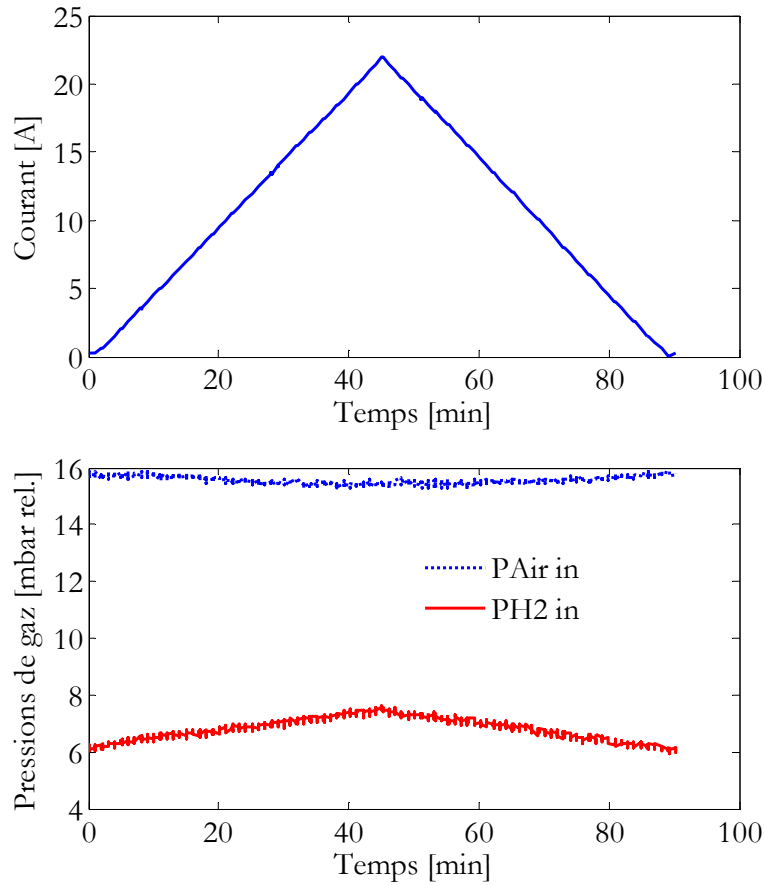


Figure 3.17 Courant débité par la pile et pressions de gaz dans le cas de la courbe de polarisation à 750°C

### 3.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de plus en plus utilisée pour le diagnostic des piles à combustible. Le principe de la spectroscopie d'impédance se base sur l'application d'une tension sinusoïdale (perturbation) aux bornes de la pile et la récupération de la réponse en courant. Le dispositif utilisé est un spectromètre Zahner IM6 (fréquence limite de 8MHz et gamme de courant  $\pm 3A$ ). Le rapport des amplitudes tension/courant permet de calculer le module de l'impédance de la pile ; le déphasage entre les deux donne accès aux parties réelle et imaginaire de cette impédance complexe. Cette méthode permet de faire un balayage en fréquence ce qui donne un spectre d'impédance sur une plage de fréquence.

L'impédance donnée par cette méthode inclut l'impédance des câbles de mesure qui sont branchés à la pile. L'impédance des câbles de mesure est identifiée à haute fréquence. Les câbles et les pinces de mesures sont gardés tout le long des tests (ainsi l'impédance des câbles de mesures ne change pas). Pour éliminer les perturbations électromagnétiques, les câbles de courant et de tension sont torsadés.

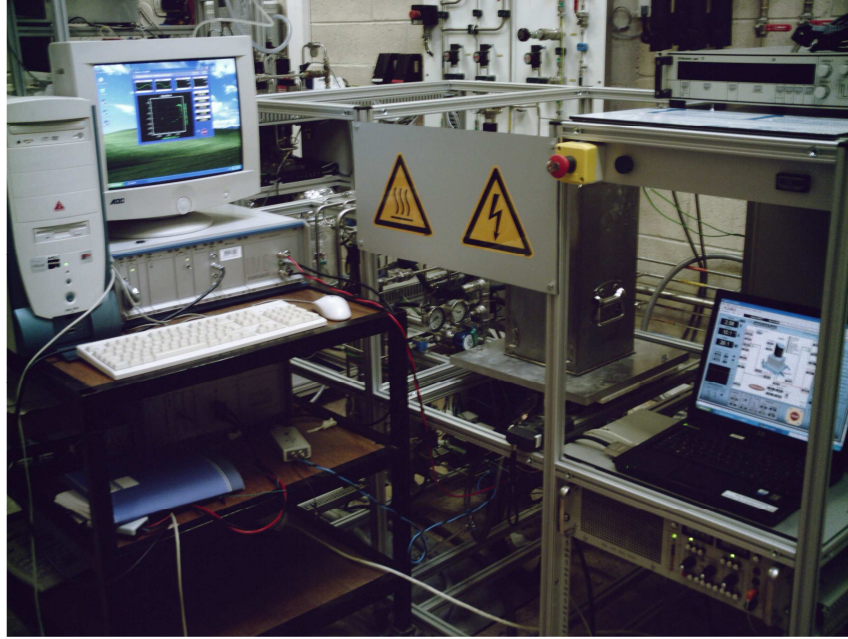


Figure 3.18 Moyen d'essai de la spectroscopie d'impédance

La figure 3.19 montre la mesure d'impédance effectuée sur la pile S-design (3 cellules) à 785°C. La perturbation envoyée à la pile est un courant sinusoïdal d'amplitude 500mA et la gamme de fréquence est de 2mHz à 30KHz. La pile est alimentée avec des débits constants et la température est maintenue constante au cours du test. A chaque température de fonctionnement, un courant de charge est fixé (6A, 10A et 15A).

Le spectre d'impédance de la pile SOFC obtenu est constitué de deux arcs de cercle. La résistance mesurée à haute fréquence (intersection du spectre avec l'axe des réels sur le côté gauche) est la résistance électrolyte de la pile  $R_e$ . La résistance mesurée à basse fréquence (intersection du spectre avec l'axe des réels sur le côté droit) est la somme de la résistance d'électrolyte et de la résistance de transfert. Le tableau 3.3 donne les paramètres de chaque spectre : la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et sa fréquence  $f_1$ , la somme des résistances de transfert et d'électrolyte  $R_{e+t}$  à la fréquence  $f_2$ .

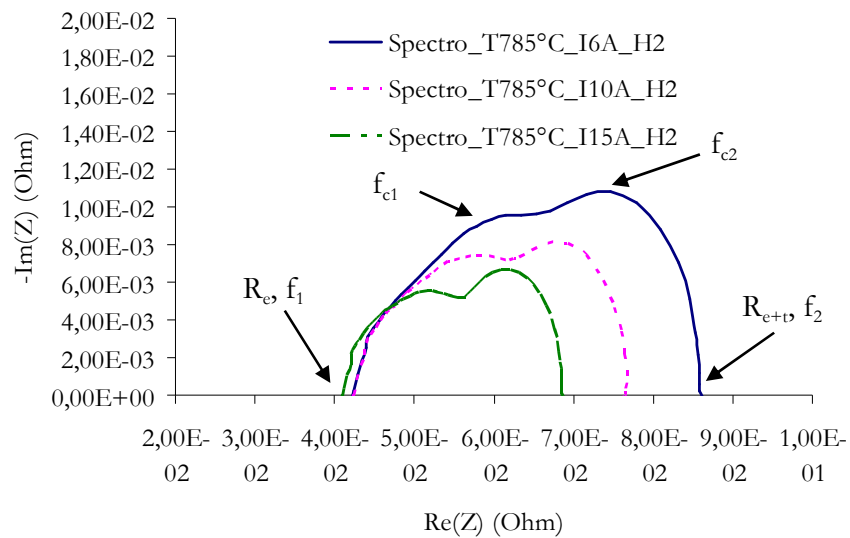


Figure 3.19 Spectre d'impédance à 785°C

Tableau 3.3 Calcul des résistances et fréquences à 785°C

| Courant (A) | $R_e$ (m $\Omega$ ) | $f_1$ (Hz) | $R_{e+t}$ (m $\Omega$ ) | $f_2$ (Hz) | $f_{e1}$ (Hz) | $f_{e2}$ (Hz) |
|-------------|---------------------|------------|-------------------------|------------|---------------|---------------|
| 6           | 42                  | 1310       | 86,2                    | 16,3       | 8,6           | 1,28          |
| 10          | 41,9                | 1043       | 75,4                    | 27,4       | 15,1          | 1,28          |
| 15          | 40,7                | 1043       | 68,7                    | 27,4       | 19,7          | 1,28          |

La résistance d'électrolyte et la résistance globale (électrolyte + transfert) diminuent lorsque le courant augmente. Des tests ont été réalisés à 770°C et 755°C (délivrables FELICITAS [FELICITAS\_D1], [FELICITAS\_D2] et [FELICITAS\_D3]). Les figures 3.20 et 3.21 montrent l'évolution des résistances  $R_e$  et  $R_{e+t}$ . Lorsque la température de fonctionnement augmente, les résistances  $R_e$  et  $R_{e+t}$  diminues. Lorsque le courant augmente, on constate un écart entre les valeurs de la résistance  $R_{e+t}$ , par contre l'écart entre les valeurs de  $R_e$  n'est pas aussi important. La variation de la résistance de l'électrolyte dans les plages de courant et de température est d'environ 5m $\Omega$ , tandis que celle de la résistance  $R_{e+t}$  est d'environ 30m $\Omega$ .

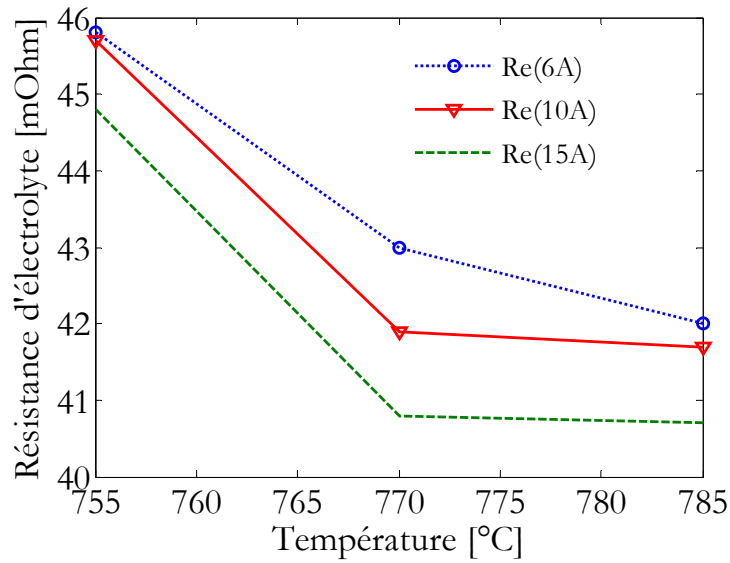


Figure 3.20 Evolution de la résistance d'électrolyte en fonction de la température et du courant

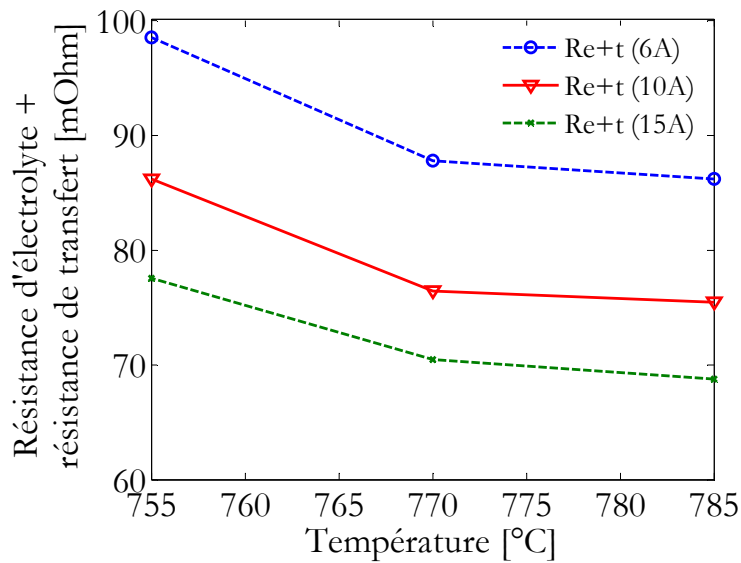


Figure 3.21 Evolution de la résistance globale en fonction de la température et du courant

### 3.4.4 Influence du débit anodique

La figure 3.22 montre l'influence du débit anodique sur le spectre d'impédance de la pile. Les tests ont été réalisés sur la pile S-design de 3 cellules en hydrogène pur à 6A. Deux débits ont été choisis (0,8Nl/min et 1Nl/min) autour du débit nominal (0,9Nl/min), en fonction des recommandations du constructeur HTceramix ( $\pm 10\%$  du débit nominal). On remarque une impédance minimale à 0,9Nl/min, qui correspond au comportement optimum de cette pile et à la valeur recommandée par le fournisseur. En dehors du débit nominal, l'impédance de la pile augmente. La dégradation est plus forte à débit nominal diminué de 10% qu'à débit nominal augmenté de 10%.

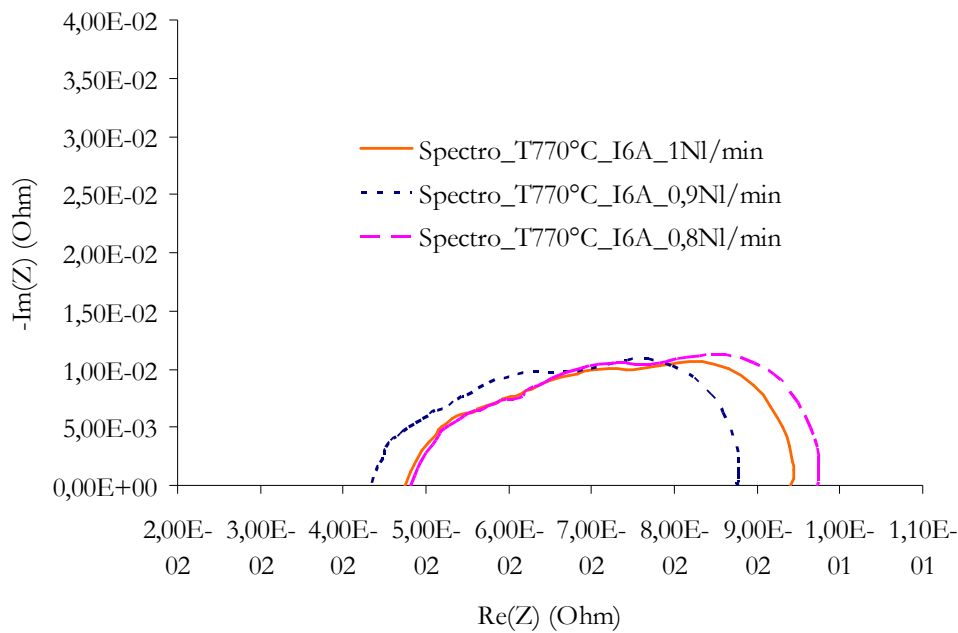


Figure 3.22 Influence du débit anodique sur le spectre d'impédance

### 3.4.5 Influence de la température

Des tests ont été réalisés dans le but d'étudier l'influence de la température sur le fonctionnement de la pile. Les figures 3.20 à 3.21 montrent les résultats de test à vide avec un changement de température du four entre 770°C et 785°C. La tension de la pile passe de 3,23V à 3,21V soit 0,6% de baisse. L'augmentation de la température provoque une augmentation des pressions de gaz. La pression anodique augmente de 0,2mbar et la pression cathodique de 0,7mbar. Ce type de test permet l'identification et la validation des modèles à vide.

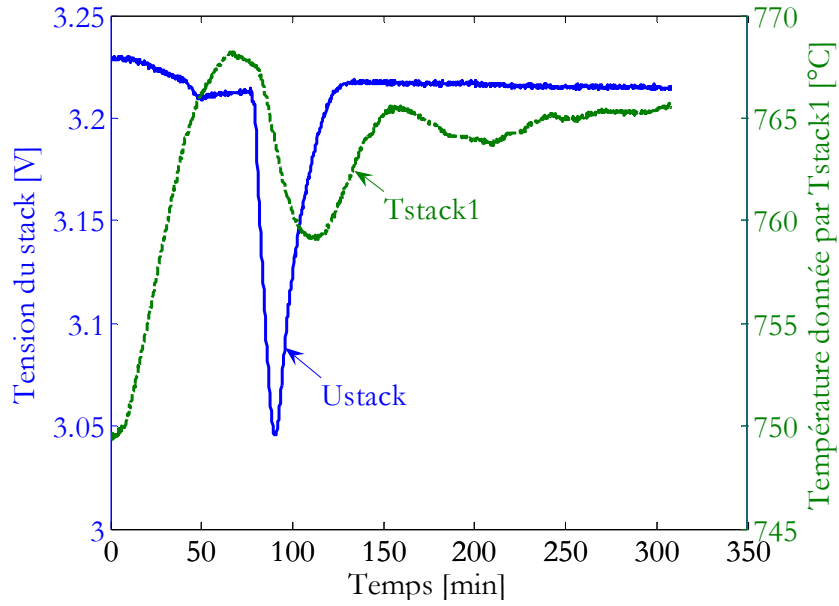


Figure 3.23 La tension à vide et la température de Tstack1

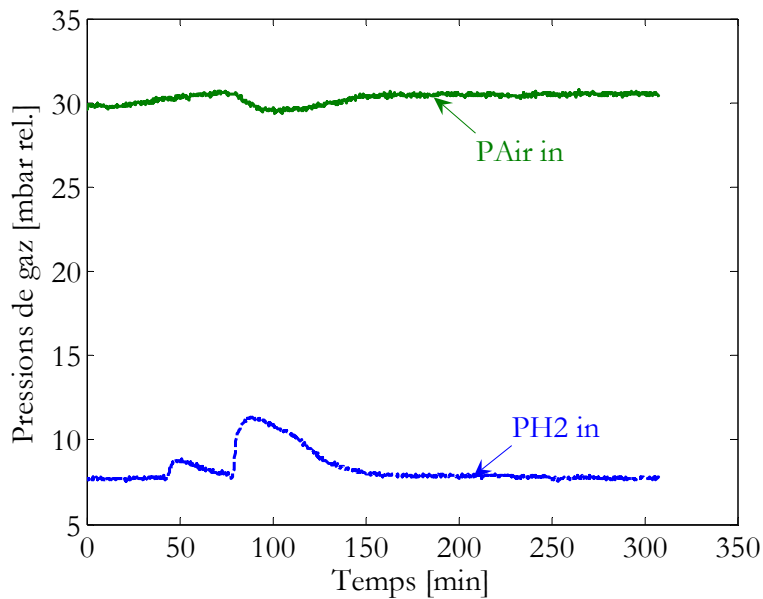


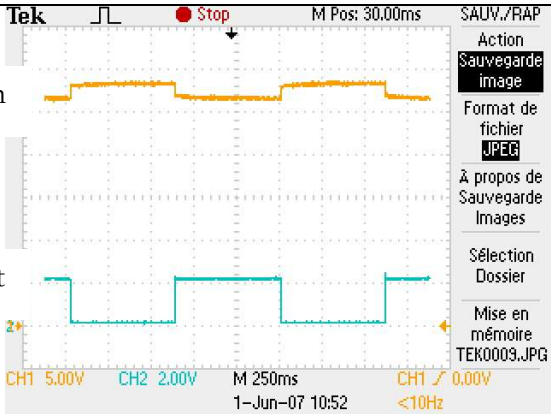
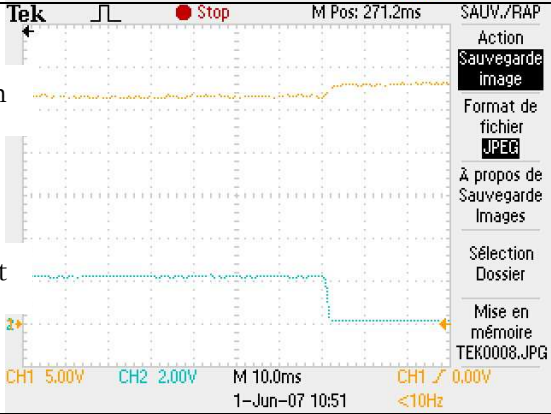
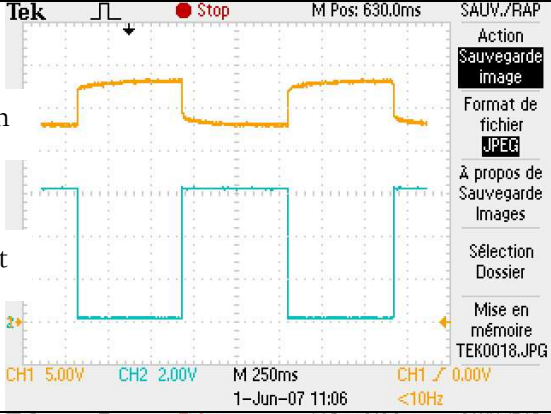
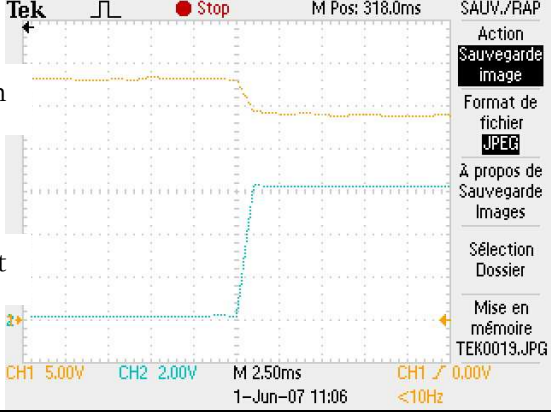
Figure 3.24 Les pressions de gaz

### 3.4.6 Tests en dynamique

Les tests sont réalisés avec des débits de gaz constants ( $DeH_2=0,9\text{Nl/min}$ ,  $DeAir=4,6\text{Nl/min}$ ) et la température du four est fixée à  $770^\circ\text{C}$ . Des créneaux de courant ont été réalisés manuellement grâce à la charge électrique à une fréquence faible ( $0,8\text{Hz}$ ) avec une amplitude qui ne dépasse pas  $6\text{A}$  recommandée par HTceramix et un rapport cyclique de  $0,5$ . Les relevés du système d'acquisition ne permettent pas de voir la dynamique électrique de la pile (fréquence d'échantillonnage élevée), c'est pour cette raison qu'on utilise un oscilloscope numérique (TDS2024B).

Ces tests ont été réalisés sur la deuxième pile S-design en fin de vie. Le tableau 3.4 montre les résultats de test.

Tableau 3.4 : Echelon de courant et réponse en tension de la pile S-design (3cellules)

| Echelon de courant                                 | Résultats                                                                            |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| De 0 à 2A                                          |    |
|                                                    |   |
| De 0 à 6A                                          |  |
| Ligne orange : tension<br><br>Ligne bleu : courant |  |

### 3.4.7 Dégradation de la pile

Les piles ont fonctionné à différents courants de charge dans diverses conditions de test (débit, température). Le tableau 3.5 montre l'historique des tests effectués sur la pile S-design. Les débits de gaz sont maintenus constants au cours du test (DeH<sub>2</sub>=0,9Nl/min, DeAir=4,3Nl/min).

Tableau 3.5 : Historique de test de la pile S-design (3 cellules) en fonction du temps

| Heures de fonctionnement | Température | Test ou événement                                                                                                                        |
|--------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0-20h                    |             | Démarrage de la pile : augmentation de la température, introduction des débits nominaux de gaz                                           |
| 20h-76h                  | 770°C       | Consigne de température du four =770°C<br>Courbe de polarisation<br>Courant stabilisé<br>Spectre d'impédance                             |
| 76h                      | 770°C       | Problème de soft<br>Passage en gaz de sécurité (H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )<br>Changement du gaz de sécurité par H <sub>2</sub> pur |
| 76h-143h                 | 770°C       | Courbe de polarisation<br>Courant stabilisé<br>Spectre d'impédance                                                                       |
| 143h-168h                | 785°C       | Consigne de température du four =785°C<br>Courbe de polarisation<br>Courant stabilisé<br>Spectre d'impédance                             |
| 168h-258h                | 755°C       | Consigne de température = 755°C<br>Courbe de polarisation<br>Courant stabilisé<br>Spectre d'impédance                                    |
| 258h-1461h               | 770°C       | Consigne de température = 770°C<br>Courbe de polarisation<br>Courant stabilisé<br>Spectre d'impédance<br>Dynamique (échelon de courant)  |
| 1461h                    |             | Problème sur la plateforme (coupure de gaz)<br>Passage en gaz de sécurité<br>La température du four descend à 400°C                      |
| 1461h-1677h              | 770°C       | Consigne de température du four =770°C<br>Courbe de polarisation<br>Courant stabilisé<br>Spectre d'impédance                             |

La pile a fonctionné sous un courant de charge pendant 66% des heures de fonctionnement et elle a subi un demi-cyclage thermique. La figure 3.33 montre la dégradation de la tension de la pile à vide et l'évolution des pressions de gaz. Au cours des 810 premières heures de fonctionnement, la tension à vide de chaque cellule a chuté de 53mV. La dégradation par cellule équivalente est de l'ordre de 65µV/heure.

La figure 3.25 montre également l'évolution des pressions de gaz avec une chute de la pression cathodique de 8 mbar et une légère augmentation de la pression anodique. La chute de pression cathodique est due principalement à la fuite liée à l'usure des joints d'étanchéité. Des gouttes d'eau sont observées à la sortie cathodique ce qui confirme l'hypothèse de l'usure des joints entre les interconnexions et les électrodes.

La perte d'étanchéité est un problème majeur de ce type de pile (géométrie plane de la pile). Cette perte d'étanchéité est liée directement au cyclage thermique subi par la pile au cours des 1677 heures de fonctionnement et aux changements de consigne de température du four.

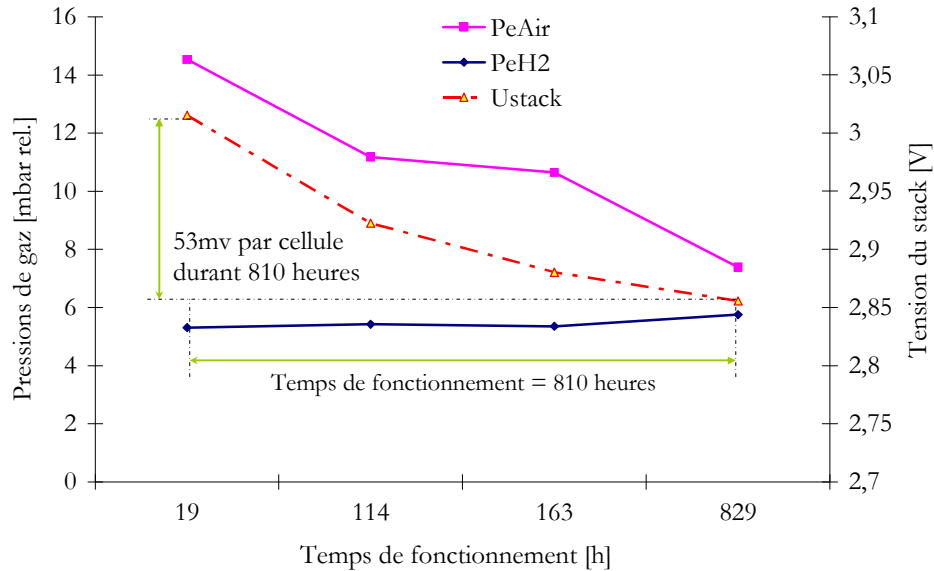


Figure 3.25 Dégradation de la tension de pile à vide en fonction du temps et évolution des pressions de gaz

La figure 3.26 montre la dégradation de la courbe de polarisation. Les tests ont été réalisés avec les mêmes débits nominaux de gaz et à la température de consigne du four égale 770°C. Dans les premières courbes de polarisation, la tension minimale de seuil par cellule a été de l'ordre de 700mV pour ne pas accélérer le vieillissement de la pile. Au-delà de 500 heures de fonctionnement et après une constatation de pertes de performance de la pile, cette valeur de seuil de tension a été fixée à 650mV. La résistance de polarisation calculée dans une zone linéaire autour de 10A passe de 50,8mΩ (20 heures) à 53,4mΩ (1121 heures) soit une augmentation de 5%. Le taux de dégradation de la tension à 10A est évalué à 92μV/heure.

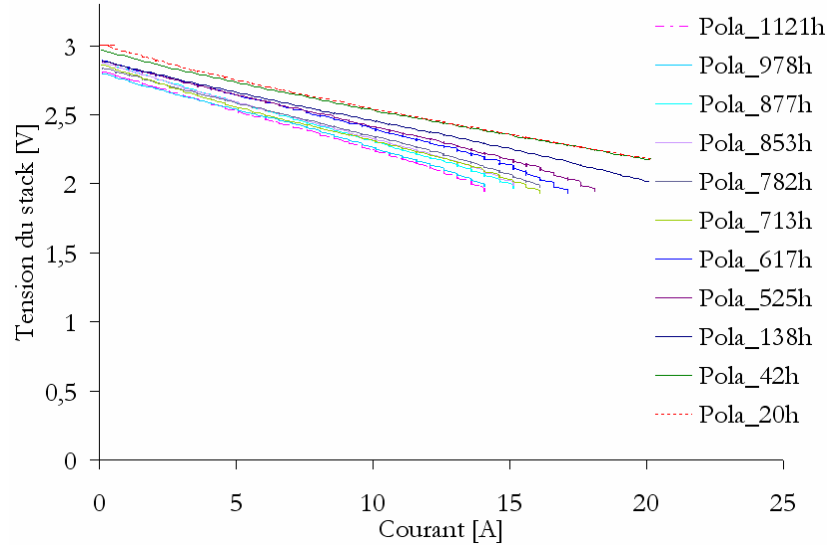


Figure 3.26 Dégradation de la courbe de polarisation à 770°C

La dégradation de la pile est visible en traçant l'évolution de son spectre (voir figure 3.27). Les deux spectres ont été mesurés sur la pile S-design (3 cellules) dans les mêmes conditions de test : même débit de gaz, même température de consigne du four (770°C) et même courant de charge (6A). Le premier spectre a été réalisé à 170 heures de fonctionnement ; il correspond à la pile en début de vie (deux demi-cercles). Le deuxième spectre correspond à 818 heures de fonctionnement ; on remarque l'apparition d'un troisième arc. Entre les deux spectres, la pile a subi des variations de température ainsi que des courants de charge variables qui ont limité sa durée de vie et détérioré ainsi ses performances.

Le Tableau 3.6 donne un aperçu des résistances et des fréquences de chaque spectre. On constate une augmentation de la résistance d'électrolyte de 7,7% et de la résistance de polarisation de 9%.

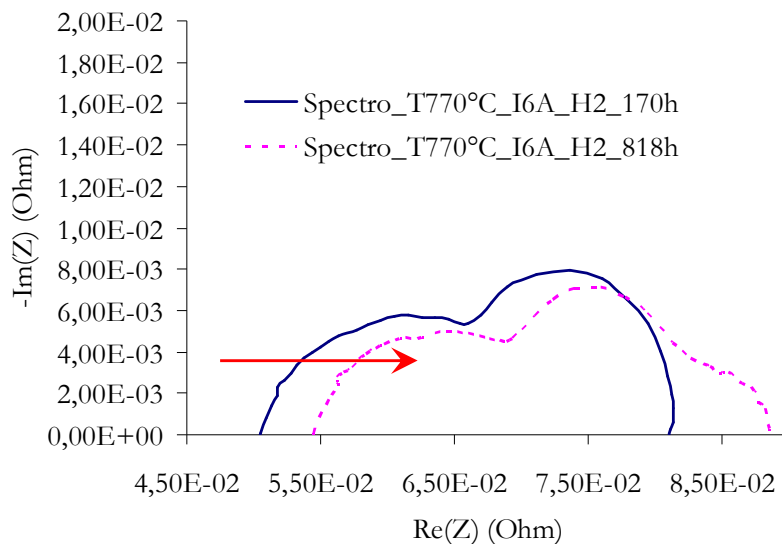


Figure 3.27 Evolution du spectre d'impédance à 770°C avec I=6A

Tableau 3.6 Calcul des résistances et des fréquences du spectre à 770°C

| Temps (h) | $R_e$ (m $\Omega$ ) | $f_1$ (Hz) | $R_{e+t}$ (m $\Omega$ ) | $f_2$ (mHz) | $f_{c1}$ (Hz) | $f_{c2}$ (Hz) |
|-----------|---------------------|------------|-------------------------|-------------|---------------|---------------|
| 170       | 50,6                | 1027       | 81,2                    | 46          | 25,2          | 1,1           |
| 818       | 54,5                | 1269       | 88,6                    | 43          | 31,44         | 1,2           |

### 3.5 CARACTERISATION DE LA SOFC EN MELANGE DE GAZ

Dans le cadre du projet FELICITAS, la pile SOFC est alimentée par un mélange de gaz fourni par un reformeur gazole. La simulation et la réalisation d'un reformage gazole ont été faits par AVL qui nous a communiqué la composition de gaz à la sortie du reformeur (Tableau 3.7). La composition de gaz à la sortie du reformeur a été donnée à une température de 800°C.

L'objectif est donc d'alimenter la pile avec la même composition molaire sans passer par un reformeur. Pour cette raison, le mélange de gaz a été fait à basse température juste à l'entrée de la pile.

Pour écarter le risque de dissolution du CO dans l'eau liquide ou de réaction indésirable avec l'hydrogène et de dépôt de carbone solide à basse température, le mélange du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone a été réalisé dans une bouteille séparément de l'hydrogène et de l'eau.

La ligne d'hydrogène et la ligne de gaz de sécurité (95%N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>) ont été utilisées pour avoir les compositions molaires de H<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> qu'on recherche. La teneur en eau est assurée par l'humidificateur et la température de rosée a été calculée selon la nouvelle composition de gaz.

Tableau 3.7 Composition molaire de gaz à la sortie du reformeur à T=800°C (AVL)

[FELICITAS\_D1]

|            | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|------------|------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| $x$ (mol%) | 14,6 | 9               | 9,2              | 16             | 51,2           |

#### Calcul du mélange CO + CO<sub>2</sub>

Pour avoir une bouteille de CO+CO<sub>2</sub> il faut calculer les nouveaux pourcentages molaires des espèces ramenés à une bouteille. Ceci est traduit par les expressions (3.1) - (3.3).

$$x_{CO} + x_{CO_2} = 23,6 \text{ mol\%} \quad (3.1)$$

$$x'_{CO} = \frac{14,6}{23,6} = 61,86 \text{ mol\%} \quad (3.2)$$

$$x'_{CO_2} = \frac{9}{23,6} = 38,14 \text{ mol\%} \quad (3.3)$$

Le mélange de gaz a été réalisé par la société Air Products avec 62% de monoxyde de carbone et 38% de dioxyde de carbone. La figure 3.28 montre la bouteille du mélange et un détendeur pour limiter la pression ( $P_{out} \approx 3,5 \text{ bar}$ ). La teneur réelle de chaque espèce dans la bouteille est présentée dans l'annexe A.6 avec le certificat d'analyse de la société.



Figure 3.28 La bouteille du mélange CO+CO<sub>2</sub>

### Calcul du mélange H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>

Pour avoir le pourcentage molaire exact d'hydrogène et d'azote à l'entrée de la pile, on utilise les deux lignes de gaz qui sont montées sur le banc de test : ligne 100% hydrogène et une ligne de gaz de sécurité (95% N<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub>). Pour cette raison on doit calculer le pourcentage molaire du mélange azote et hydrogène à l'entrée de la pile ((3.4) - (3.6)) et ensuite trouver la part de chaque ligne de gaz pour avoir le pourcentage exact de chaque espèce.

$$x_{N_2} + x_{H_2} = 67,2 \text{ mol\%} \quad (3.4)$$

$$x'_{N_2} = \frac{51,2}{67,2} = 76,20 \text{ mol\%} \quad (3.5)$$

$$x'_{H_2} = \frac{16}{67,2} = 23,80 \text{ mol\%} \quad (3.6)$$

Pour avoir le mélange (H<sub>2</sub>(76,2mol%) + N<sub>2</sub>(23,8mol%)), on doit réaliser un mélange de X% de la ligne (H<sub>2</sub>(5%) + N<sub>2</sub>(95%)) et Y% de ligne (H<sub>2</sub>(100%)). Le système (3.7) permet de calculer X et Y :

$$\begin{cases} X * \frac{5}{100} + Y = 23,80 \\ X * \frac{95}{100} = 76,20 \end{cases} \quad (3.7)$$

La résolution du système donne X=80,21% et Y=19,79%.

### Calcul du point de rosée

Le pourcentage molaire de l'eau à une température de 800°C est de 9,2% dans le mélange complet (Tableau 3.7). On calcule le nouveau pourcentage molaire de la vapeur d'eau dans le mélange  $H_2+N_2+H_2O$  (expression (3.8)) :

$$\underbrace{\begin{cases} H_2O \rightarrow 9,2\text{mol}\% \\ N_2 \rightarrow 51,2\text{mol}\% \\ H_2 \rightarrow 16\text{mol}\% \end{cases}}_{\text{Mélange}} \Rightarrow \underbrace{\begin{cases} H_2O \rightarrow 12\text{mol}\% \\ N_2 \rightarrow 67\text{mol}\% \\ H_2 \rightarrow 21\text{mol}\% \end{cases}}_{H_2O, N_2, H_2 \text{ seuls}} \quad (3.8)$$

Pour calculer la pression partielle de vapeur d'eau, on suppose que le mélange est à une pression proche de la pression atmosphérique et on applique la loi de Dalton :

$$p_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot P \quad (3.9)$$

avec,  $P=1\text{atm}$  et  $x_{H_2O}=0,12$ , ce qui nous donne  $p_{H_2O}=12000\text{ Pa}$ .

On applique la formule de Clausius – Clapeyron (3.10) [II] ; on suppose que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas avec la température dans la plage considérée :

$$\ln \frac{p_{H_2O}}{p_0} = \frac{M \cdot L_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{\text{rosée}}} \right) \quad (3.10)$$

avec,  $T_0$  : température d'ébullition de l'eau (=373K) à la pression  $p_0=10^5\text{ Pa}$

$T_{\text{rosée}}$  : température de la vapeur, en K

$p_{H_2O}$  : pression de vapeur d'eau à la température  $T_{\text{rosée}}$  dans la même unité que  $p_0$

$M$  : masse molaire de l'eau (0,018 kg/mol)

$L_v$  : chaleur latente de vaporisation de l'eau (2,26 J/kg)

$R$  : constante des gaz parfaits, (8,31447 J/K/mol)

La température de rosée est estimée à 48°C. Les cordons chauffants RC1 et RC2 permettent de maintenir les lignes de gaz à une température donnée et éviter toute condensation avant l'arrivée à la pile. Deux thermocouples de surface de type K ont été ajoutés, le premier a été placé dans le mélangeur de gaz MUX2 et le deuxième dans le mélangeur de gaz MUX3 juste à l'entrée de la pile.

#### 3.5.1 Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation en mélange de gaz ont été réalisées à différentes consignes de température (755°C, 770°C et 785°C). Les débits de gaz sont ( $DeH_2=0,2\text{Nl/min}$ ,  $DeCO_2=0,2\text{Nl/min}$  et  $DeH_2N_2=0,5\text{Nl/min}$ ). Un pas de 0,1Nl/min pour introduire les gaz et un temps de 30 secondes entre chaque pas ont été respectés. Le pas de courant n'a pas été changé par rapport au test en hydrogène pur (0,5A chaque 30 secondes). La figure 3.29 montre les résultats des courbes de polarisation réalisées sur un S-design de 3 cellules. La puissance maximale délivrée par la pile est divisée par deux par rapport aux tests en hydrogène pur.

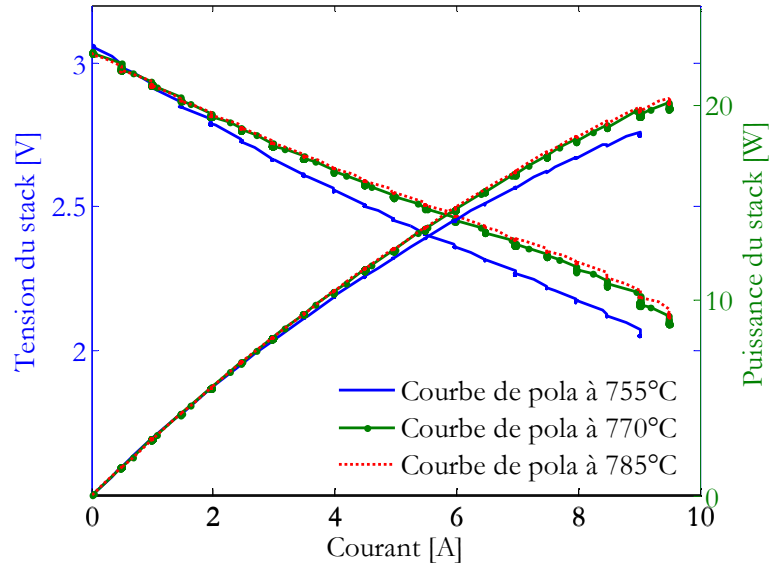


Figure 3.29 Courbes de polarisation du stack S-design à différentes températures de consigne des résistances chauffantes (755°C, 770°C et 785°C) en mélange de gaz ( $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{H}_2$ )

La nouvelle composition molaire de gaz anodique est donnée dans le Tableau 3.8 :

Tableau 3.8 Nouveaux composition molaires de gaz à l'entrée de la pile

|            | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|------------|------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| $x$ (mol%) | 12,5 | 7,6             | 9,5              | 22,6           | 47,7           |

La figure 3.30 montre la superposition de deux courbes de polarisation en mélange de gaz et en hydrogène pur à 770°C.

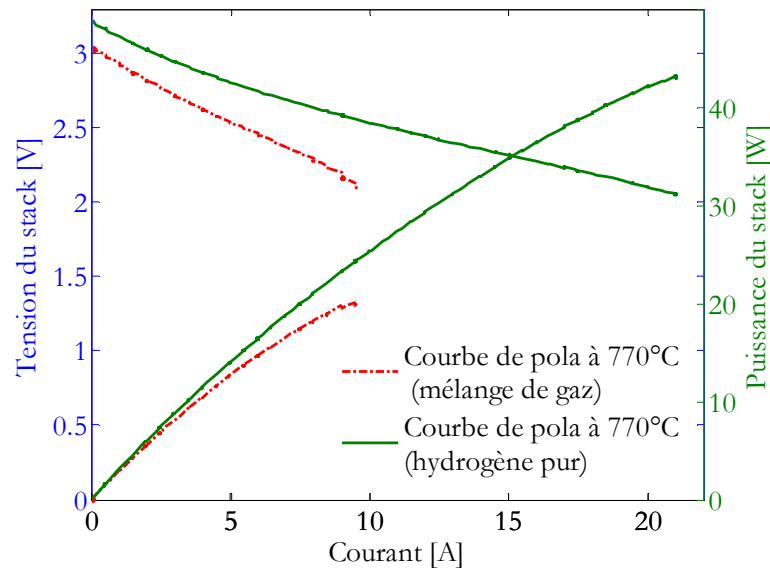


Figure 3.30 Comparaison entre les courbes de polarisation en mélange de gaz et en hydrogène pur à 770°C

### 3.5.2 Spectre d'impédance

Les spectres d'impédance ont été réalisés à des débits constants autour de 6A. La figure 3.31 montre le spectre d'impédance associé à la même pile en mélange de gaz. Le tableau 3.9 donne les valeurs de la résistance d'électrolyte et de la résistance de polarisation.

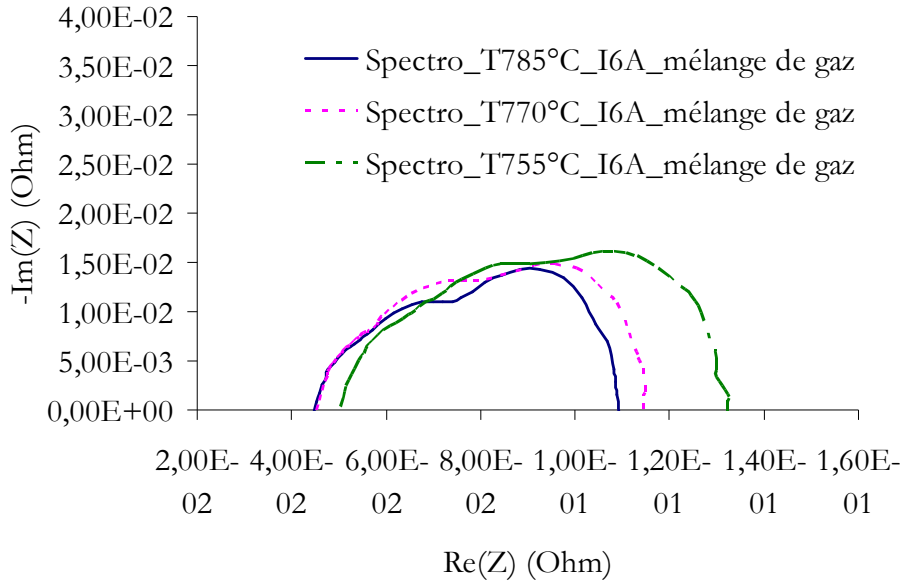


Figure 3.31 Spectre d'impédance en mélange de gaz à différentes températures à I=6A

Tableau 3.9 Calcul des résistances du spectre d'impédance en mélange de gaz et en hydrogène pur

| Température (°C) | Mélange de gaz |                | Hydrogène pur |                |
|------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|
|                  | $R_e$ (mΩ)     | $R_{e+t}$ (mΩ) | $R_e$ (mΩ)    | $R_{e+t}$ (mΩ) |
| 755              | 50,3           | 132            | 46,4          | 98,3           |
| 770              | 45,8           | 115            | 43,9          | 87,1           |
| 785              | 45,3           | 109            | 42            | 86,2           |

En mélange de gaz, la quantité d'hydrogène et de dioxyde de carbone est de 35% environ du mélange ce qui provoque une augmentation de l'impédance. A haute fréquence, on constate une légère augmentation de la résistance d'électrolyte (3 mΩ) et à basse fréquence, la résistance de polarisation a augmenté considérablement (24 mΩ).

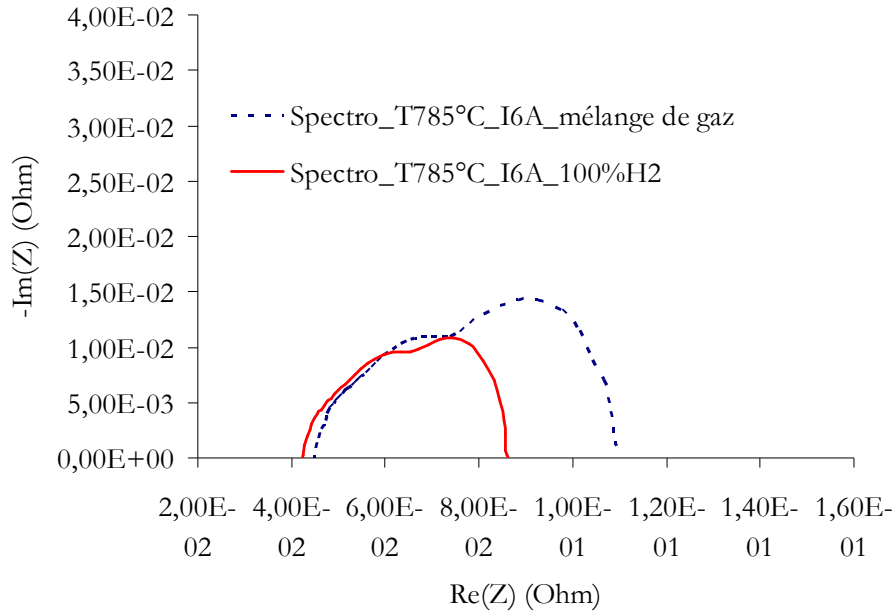


Figure 3.32 Comparaison entre les spectres d'impédance en hydrogène pur et en mélange de gaz

### 3.5.3 Influence du monoxyde de carbone

Dans le mélange de gaz, le CO est un carburant ( $O^{2-} + CO \rightarrow CO_2 + 2e^-$ ). La figure 3.33 montre des courbes de polarisation de deux compositions C1 et C2 réalisées à 770°C. Le mélange C2 (plus riche en CO) présente une meilleure performance que le mélange C1. Ces résultats expérimentaux prouvent que la méthode d'alimentation en mélange de gaz utilisée est efficace puisque la réaction du CO dans les sites catalytiques de l'anode avec les ions  $O^{2-}$  a eu lieu. L'humidification du mélange de gaz et la température assez élevée à l'entrée anodique ont limité la réaction de dépôt de carbone. Le tableau 3.10 donne la composition molaire de gaz pour les mélanges C1 et C2.

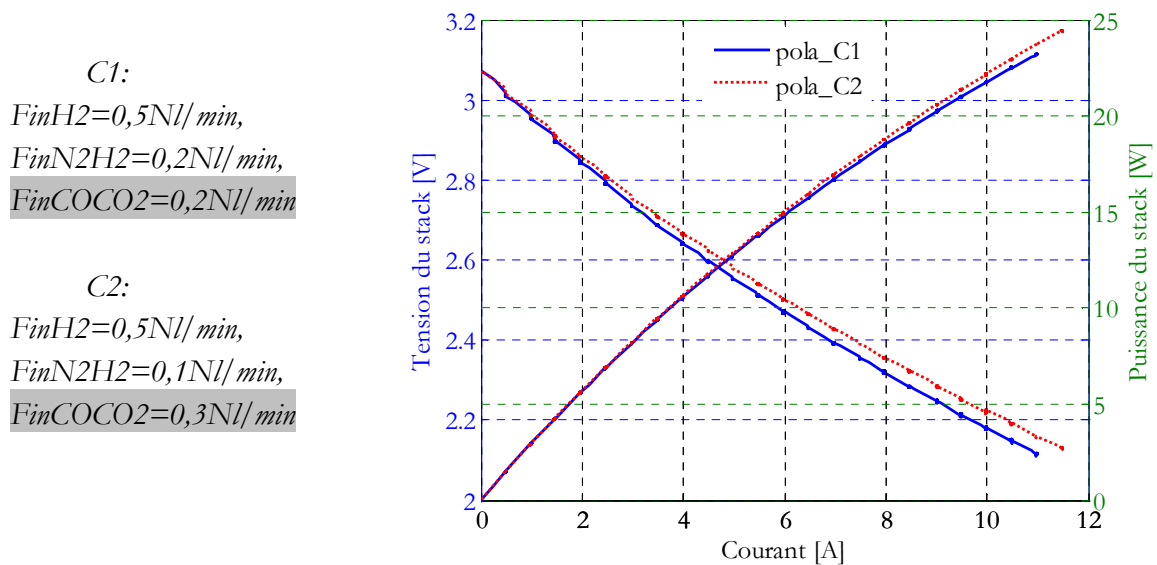


Figure 3.33 Influence de CO sur les performances de la pile

Tableau 3.10 Nouvelles compositions molaires de gaz à l'entrée de la pile (C1 et C2)

|                 | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-----------------|------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| $x_{C1}$ (mol%) | 12,5 | 7,6             | 9,6              | 51,2           | 19,1           |
| $x_{C2}$ (mol%) | 18,9 | 11,6            | 8,35             | 51,4           | 9,7            |

### 3.6 CARACTERISATION DE LA PEFC

Les tests ont été réalisés sur une pile ZSW à trois cellules. Des tests en statique et en dynamique ont été faits ainsi que des tests de profil standard de transport. Dans cette partie de chapitre, nous présentons des tests en statique en mode ouvert et en mode fermé et sur un profil transport développé par l'INRETS (J227) et adapté aux caractéristiques de la pile.

#### 3.6.1 Mode ouvert

Le mode d'alimentation de la pile est dit en mode ouvert lorsque l'électrovanne à la sortie anodique est ouverte. Le contrôle se fait par régulation du débit de gaz à l'entrée. Les débits de gaz sont calculés en fonction du courant débité par la pile et des facteurs de stœchiométrie (lois de Faraday). L'anode est alimentée en hydrogène pur et la cathode est alimentée avec l'air humide à 25°C. Pour un bon fonctionnement de la pile, la température est maintenue constante tout au long de chaque test via un circuit de refroidissement. La température d'entrée d'eau est environ 28°C et celle de sortie de l'ordre de 57°C.

La figure 3.34 montre une courbe de polarisation réalisée sur un stack de trois cellules de surface active 100cm<sup>2</sup>. Comme dans le cas de la SOFC, la courbe de polarisation est réalisée en courant montant puis descendant jusqu'à un seuil de tension de cellule (550mV). Le courant maximal enregistré est de 50A avec une puissance maximale de 82W.

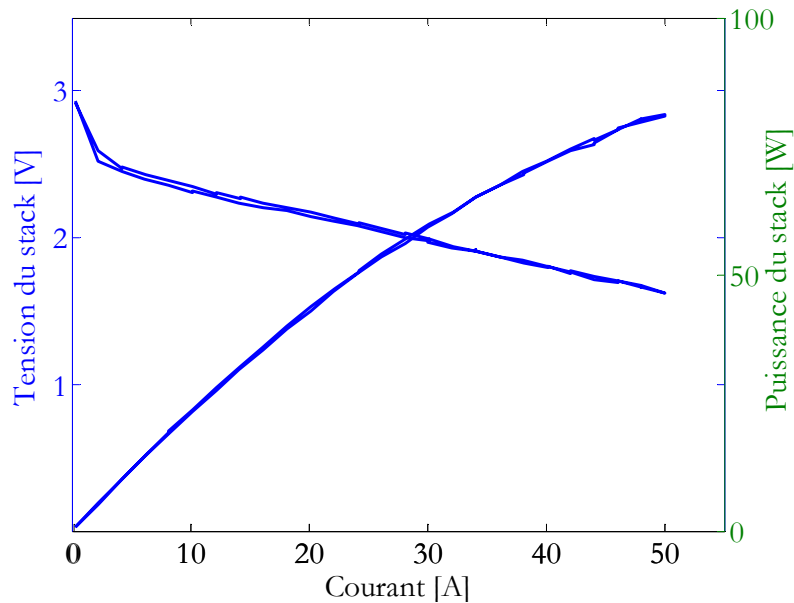


Figure 3.34 Courbe de polarisation d'un stack 3 cellules ZSW

La figure 3.35 donne les débits de gaz au cours du test. Ils sont fonction du courant débité par la pile et des facteurs de stœchiométrie ( $FSA=2$ ,  $FSC=5$ ) :

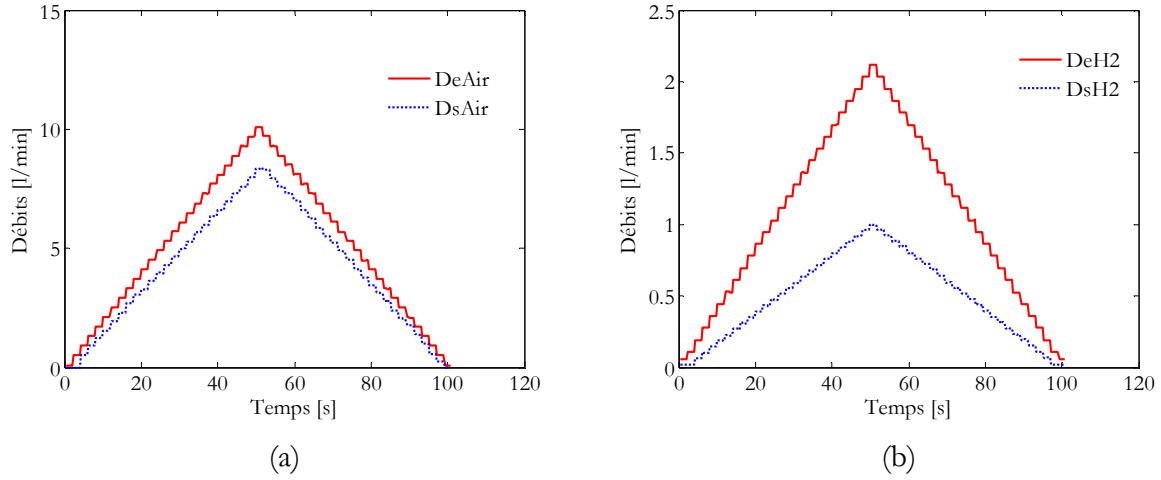


Figure 3.35 Débits d'entrée et de sortie des gaz au cours du test [cathodique (a), anodique (b)]

Lorsque le débit de gaz augmente, la pression de gaz augmente aussi et la figure 3.36 montre que cette augmentation est quasi linéaire. Ces résultats de débit et de pression en statique permettent d'identifier la modélisation fluide des lignes de gaz à la température et à l'hygrométrie choisies.

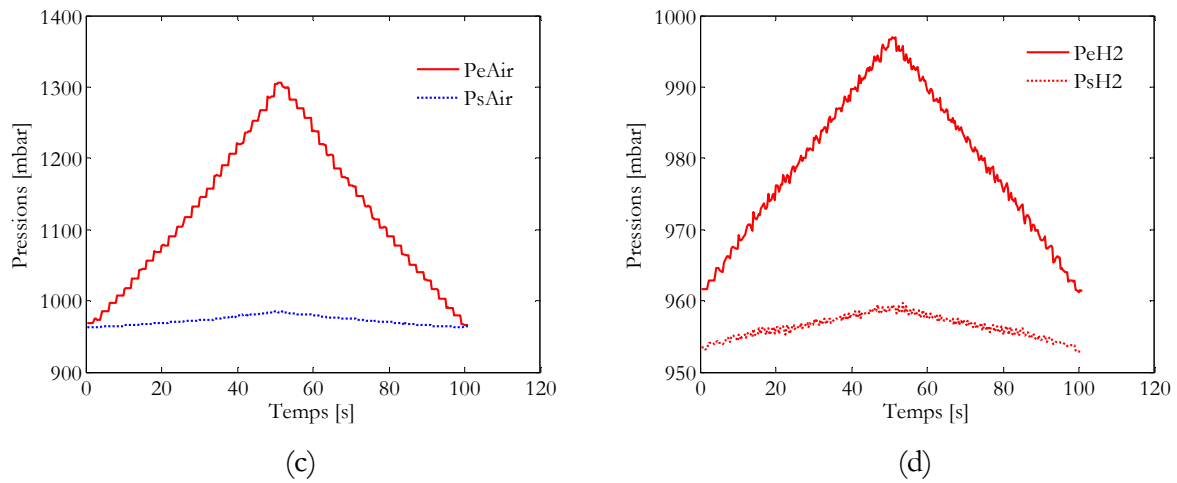


Figure 3.36 Pressions d'entrée et de sortie des gaz au cours du test [cathodique (c), anodique (d)]

### 3.6.2 Mode fermé

Dans cette configuration, le circuit de sortie d'hydrogène est fermé par une électrovanne. Dans ce mode, les débits de gaz sont maintenus constants. Puisque, l'électrovanne de sortie anodique est fermée, la pression au sein de la pile peut augmenter si les débits sont élevés. Pour éviter ce problème, soit on limite la pression en amont de l'anode à l'aide d'un détendeur, soit on régule le débit anodique envoyé à la pile pour ne pas dépasser une différence de pression de 500mbar entre l'anode et la cathode.

Lorsque la pile fonctionne en mode fermé, l'azote et l'eau s'accumulent dans l'anode ce qui provoque une diminution des performances de la pile et la tension de la pile chute. Dès la détection d'un seuil de tension de cellule minimal (300mV), on réalise une purge : le détendeur de sortie s'ouvre et la pile est traversée par un excès de gaz côté anode et côté cathode pendant un temps fixé (quelques secondes). La période entre deux purges est plus petite pour de forts courants.

La figure 3.37 montre un test en mode fermé à 40A. La température moyenne de la pile est de 55°C environ.

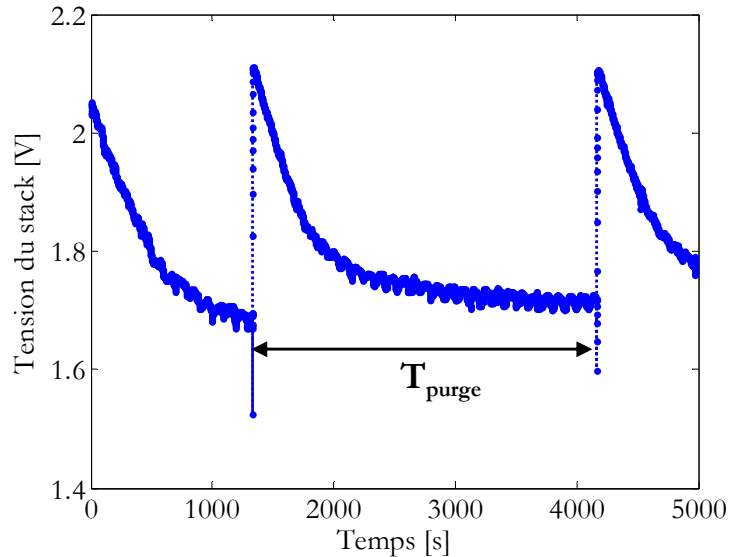


Figure 3.37 Tension du stack en mode fermé à  $I=40A$

Le débit d'air envoyé à la pile est d'environ 10l/min avec une pression de 1350mbar. Le débit de sortie d'air est d'environ 9l/min. L'alimentation en air est toujours en mode ouvert et donc la pression de sortie est proche de la pression atmosphérique. Le débit d'hydrogène est envoyé en fonction de la consommation de la pile. La figure 3.38 montre les débits d'entrée et de sortie d'hydrogène. Le débit d'entrée d'hydrogène réel envoyé à la pile est de 1l/min et le débit de sortie d'hydrogène est nul. Lorsque la tension de la pile diminue jusqu'au seuil minimal, l'anode libère un débit assez élevé d'hydrogène ( $\approx 2.5l/min$ ). Au moment de la purge, la pression anodique chute jusqu'à la pression atmosphérique (Figure 3.39).

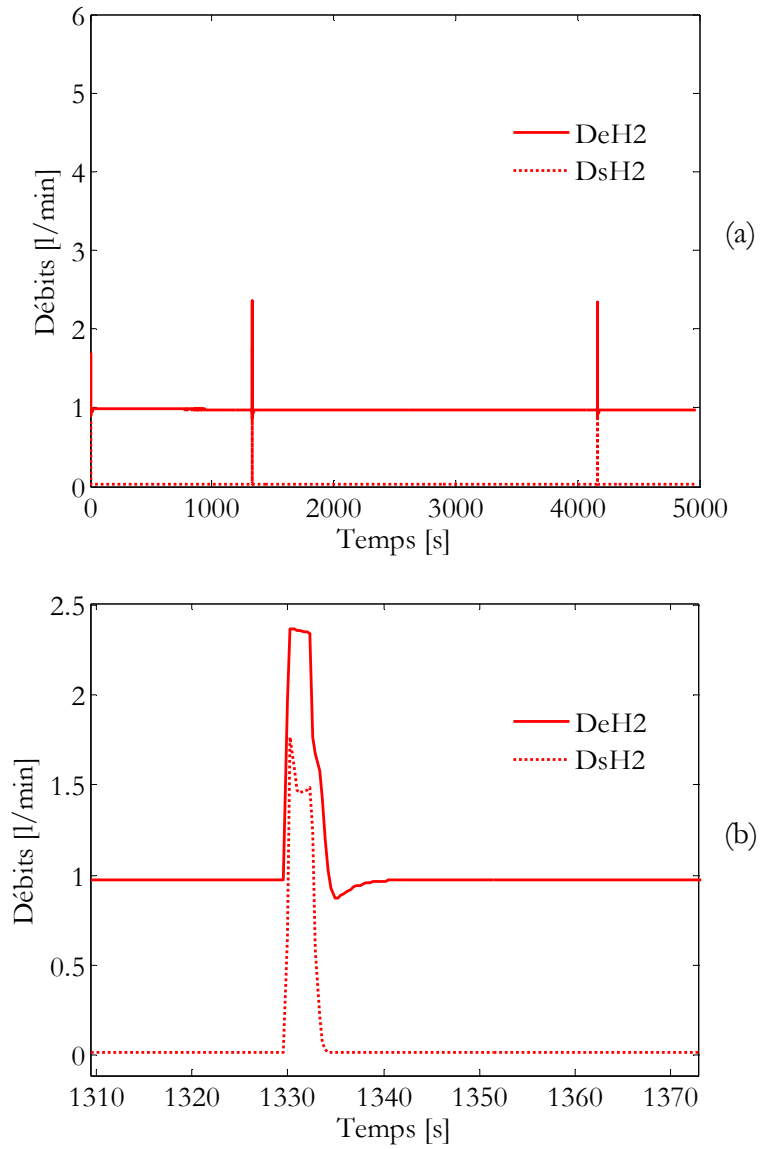


Figure 3.38 Débits d'entrée et de sortie anodique (a), zoom sur la purge (b)

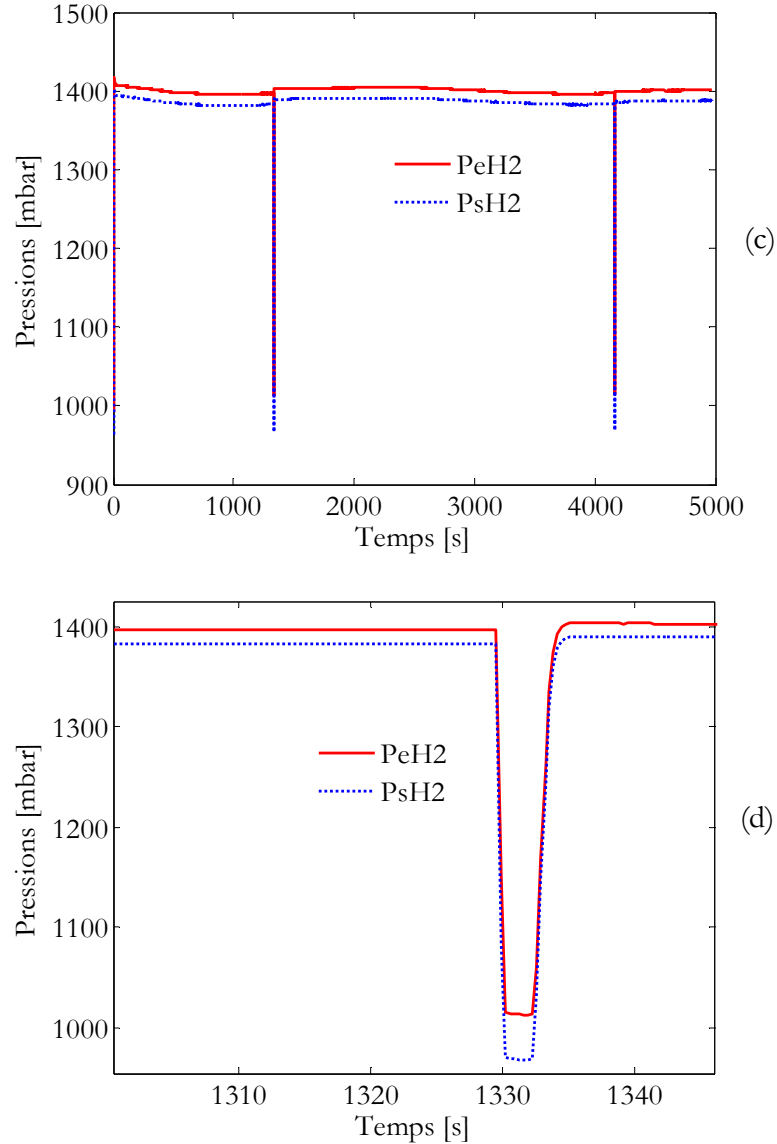


Figure 3.39 Pressions d'entrée et de sortie anodique (c), zoom sur la purge (d)

### 3.6.3 Profil de courant (test dynamique)

La figure 3.40 montre un exemple de profil de courant J227 correspondant à une voiture particulière. Ce profil (temps-courant) a été défini à partir d'un profil de mission véhicule standard (J227). La demande de courant du moteur de traction pour suivre un tel profil de vitesse (comportant des phases d'accélération, de stabilisation et de décélération) a été obtenue par simulation, grâce à un logiciel développé au sein de l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS LTE). La demande de puissance a ensuite été ramenée dans la gamme de puissance du stack utilisé (100W). Le débit d'air est maintenu constant, à une valeur nécessaire pour passer la valeur maximale de courant du cycle. Le débit d'hydrogène envoyé à la pile est équivalent à la consommation de la pile (loi de Faraday), par conséquent, le débit de sortie d'hydrogène est nul (Figure 3.41). La pression cathodique est constante, par contre celle de l'anode est fonction du débit d'hydrogène (Figure 3.42).

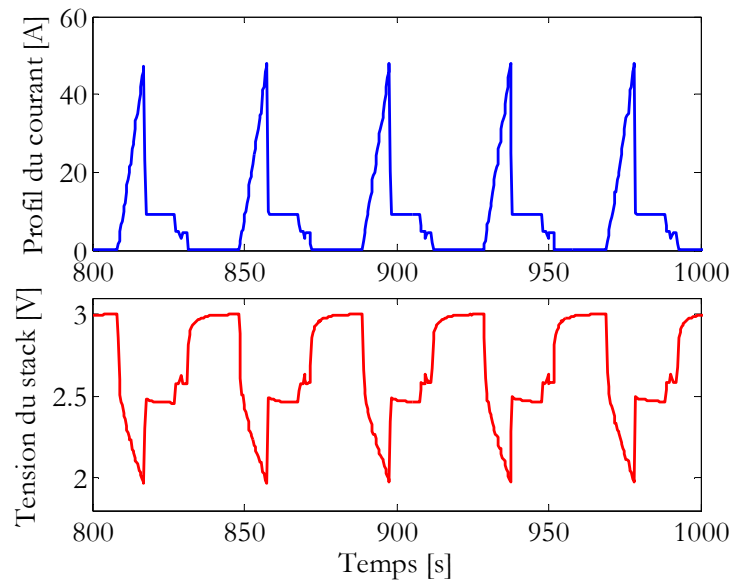


Figure 3.40 Profil de courant J227 et réponse en tension

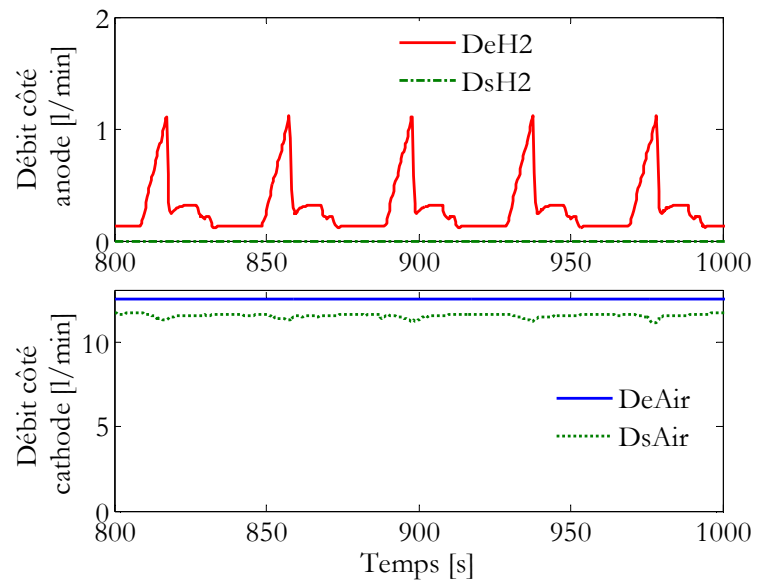


Figure 3.41 Débits d'entrée et de sortie de gaz

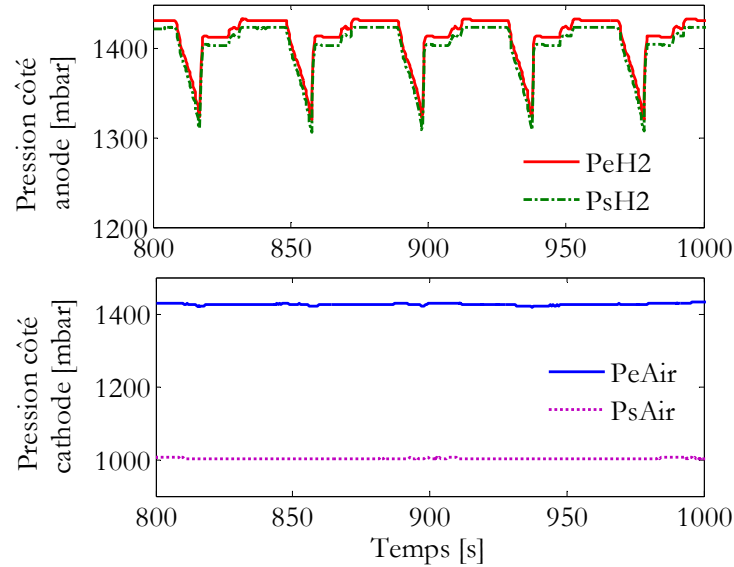


Figure 3.42 Pressions d'entrée et de sortie de gaz

### 3.7 CONCLUSION

Les moyens d'essais et les caractérisations expérimentales ont été présentés. Un banc de test SOFC de faible puissance a été développé. Plusieurs piles de technologies différentes (R-design et S-design) ont été testées. L'anode est alimentée en hydrogène ou en mélange de gaz et la cathode est alimentée avec de l'air. Des tests en statique et en dynamique ont été réalisés dans les conditions d'opération recommandées par le fournisseur. La caractérisation de la SOFC en hydrogène et en mélange de gaz a été faite. Les pourcentages molaires des espèces chimiques à 800°C ont été communiqués par AVL (le développeur du reformeur du projet FELICITAS) puis adaptés à basse température pour l'alimentation de notre banc. Des modifications au niveau du banc de test ont été nécessaires (humidificateur, lignes chauffés...).

Dans le cas de la PEFC, un banc de test disponible au laboratoire de 1kW a été présenté. L'alimentation de la pile se fait en hydrogène pur côté anode et en air côté cathode. Des tests en mode ouvert et en mode fermé ont été présentés. Les résultats permettent de caler et de valider les modèles. Pour les applications transport, un profil de courant correspondant à un profil d'application transport élaboré par l'institut INRETS a été adapté au banc de test et a été programmé. Il a ensuite été mis en œuvre.

Les caractéristiques des piles SOFC et PEFC nous servent à comprendre le comportement de chaque pile au niveau des dynamiques électrique, fluide et thermique.



# Chapitre 4

## Identification et validation expérimentale

## Identification et validation expérimentale

### 4.1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente les méthodes et les techniques utilisées pour l'identification des différents paramètres de la modélisation (fluidique, thermique et électrique) et les validations expérimentales. L'identification des paramètres de la modélisation se base sur des tests expérimentaux et sur des calculs analytiques de chaque phénomène étudié. L'identification des résistances fluidiques est basée sur l'hypothèse de la linéarité entre les pertes de charges et le débit. La capacité fluidique est calculée soit par le calcul direct en fonction de la température et du volume (approche utilisée dans le cas de la SOFC), ou par un calcul indirect de la constante de temps de la réponse d'un échelon de débit, puis on calcule la capacité fluidique si on connaît la résistance fluidique (approche utilisée dans le cas de la PEFC). L'identification des paramètres thermiques fait appel aux calculs de nombres adimensionnels ( $Re$ ,  $Pr...$ ) pour le calcul des résistances thermiques par convection. Les résistances thermiques par conduction sont calculées en fonction de la géométrie de chaque volume. Les résistances thermiques par transfert de masse sont évaluées en fonction du débit et des propriétés physico-chimiques des gaz. Les résistances thermiques par rayonnement sont identifiées en utilisant des abaques pour calculer le facteur de forme entre deux surfaces. L'identification des paramètres électriques est basée sur des tests expérimentaux (essentiellement des courbes de polarisation). La résolution d'un système en trois points sur la courbe de polarisation permet d'identifier les paramètres électriques de la PEFC. Pour le cas de la SOFC, une régression non linéaire est adoptée pour identifier l'ensemble des paramètres du modèle électrique.

Les modèles développés ont été validés par expérimentation et des comparaisons entre modélisation et expérimentation seront données.

## 4.2 IDENTIFICATION DES PARAMETRES

### 4.2.1 Identification des paramètres fluidiques

Les pertes de charges dans un élément de conditionnement des fluides (détendeur, régulateur de débit, bouilleur...) sont liées à la température et au débit d'entrée, tandis que les pertes de charges dans les canaux de pile sont liées à la température, au débit d'entrée ainsi qu'au débit consommé dans les sites catalytiques (fonction du courant débité par la pile). Les résistances fluidiques des éléments de conditionnement de fluide sont calculées par le rapport entre les pertes de charges et le débit d'entrée, on considère la température constante [CHN04]. Dans le cas des canaux de la pile, alimentée avec un débit nominal (Tableau 3.1 et Tableau 3.2), la résistance fluidique a été calculée en deux étapes : la première étape consiste à identifier la résistance fluidique en circuit ouvert ( $I=0A$ ) uniquement en fonction de la température et la deuxième étape, consiste à identifier la résistance fluidique dans le cas où la pile débite un courant. Les résistances fluidiques d'entrée et de sortie sont donc données en fonction de la température et en fonction du débit consommé par la pile.

La capacité fluidique de chaque élément (canal anode, canal cathode ou autre élément fluidique) est calculée par l'expression 2.2. Pour appliquer cette expression, il faut connaître deux paramètres essentiels : la géométrie de l'élément pour en déduire son volume et sa température. Dans le cas où un des paramètres est inconnu, la réponse fluidique de l'élément par un échelon de débit permet de calculer sa capacité fluidique en supposant que la réponse est du premier ordre.

#### 4.2.1.1 Résistance fluidique

L'identification de chaque élément des lignes air et hydrogène (résistance et capacité fluidique) se base sur des calculs analytiques en statique et en dynamique. Lorsque le stack fonctionne à l'OCV à une température donnée, le débit consommé dans la pile est nul ( $D_{con}=0\text{NI}/\text{min}$ ) et la variation du volume anodique et cathodique est négligeable ( $D_v=0\text{NI}/\text{min}$ ). Les résistances fluidiques d'entrée et de sortie de chaque canal sont exprimées respectivement par les expressions (4.1) et (4.2).

$$R_{fe}(I=0A) = \frac{P_e - P_{sc}}{D_e} \quad (4.1)$$

$$R_{fs}(I=0A) = \frac{P_{sc} - P_s}{D_s} \quad (4.2)$$

La pression dans les sites catalytique ( $P_{sc}$ ) est la pression au milieu du canal, donc :  $P_e - P_{sc} = P_{sc} - P_s = (P_e - P_s)/2$ . En statique à l'OCV, le débit d'entrée est égal au débit de sortie,  $D_e = D_s$ . Les résistances fluidiques à l'OCV sont donc calculées par l'expression (4.3).

$$R_{fe}(I=0A) = R_{fs}(I=0A) = \frac{P_e - P_s}{2 \cdot D_e} \quad (4.3)$$

Afin d'identifier les résistances fluidiques à l'OCV, plusieurs tests ont été réalisés tout en faisant varier la température de consigne du four.

L'identification des résistances fluidiques est basée sur des tests expérimentaux. Pour les deux stacks, la même méthode d'identification est appliquée et on présente ici la méthode d'identification des résistances fluidiques du stack R-design. Les débits d'hydrogène et d'air sont constants au cours des tests ( $DeH_2=0,9\text{Nl/min}$ ,  $DeAir=4,3\text{Nl/min}$ ).

La figure 4.1 montre les températures de l'anode (thermocouple  $TH_2\text{ in}$ ) et de la cathode (thermocouple  $TAir\text{ in}$ ) lorsque la consigne de température du four varie entre  $730^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ . L'écart de température entre l'anode et la cathode est d'environ  $2^\circ\text{C}$ . A l'OCV, la tension du stack diminue lorsque la température du stack augmente (Figure 4.2), suivant en cela la loi de Nernst.

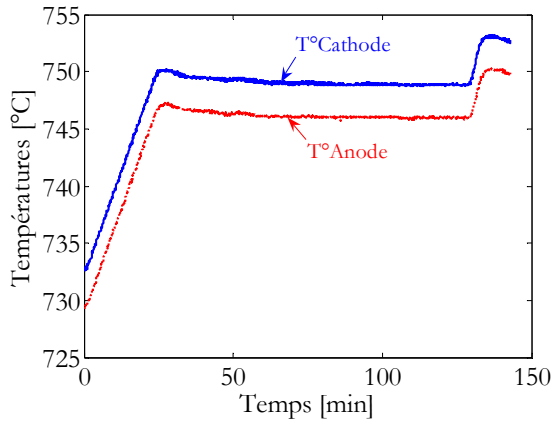


Figure 4.1 Température de l'anode et de la cathode (expérimentation)

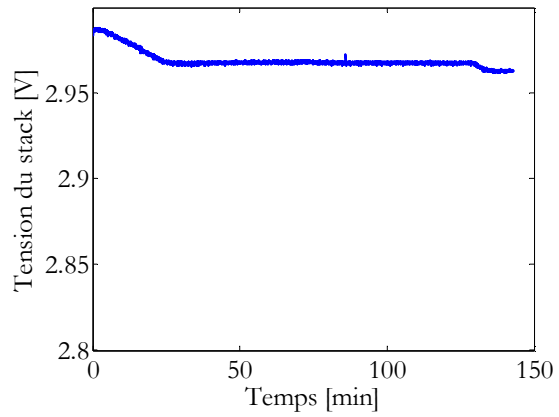


Figure 4.2 Tension du stack (expérimentation)

Lorsque la température du stack augmente, une légère augmentation des pressions de gaz est relevée (environ 4% d'augmentation).

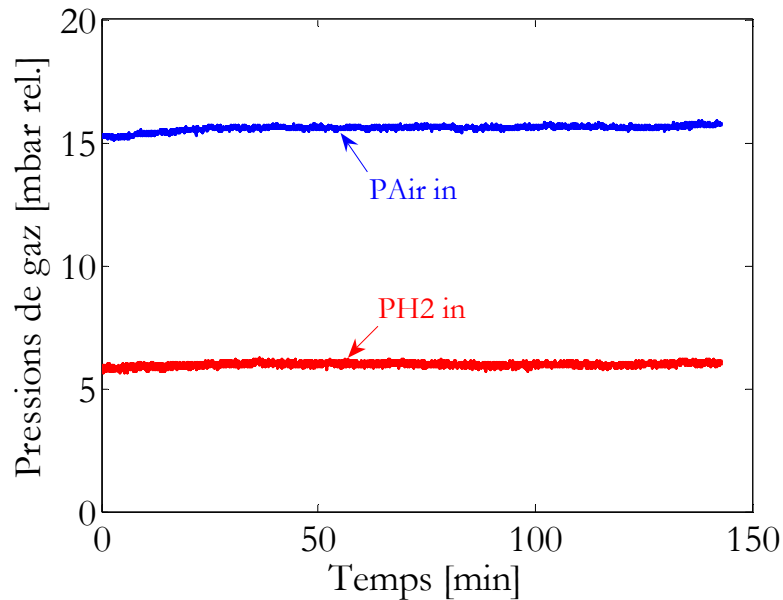


Figure 4.3 Pressions de gaz du même test (expérimentation)

Les résistances fluidiques sont estimées avec l'expression (4.3) ; les figures 4.4 et 4.5 donnent leurs variations en fonction de la température. On constate une augmentation linéaire des résistances fluidiques en fonction de la température à l'OCV.

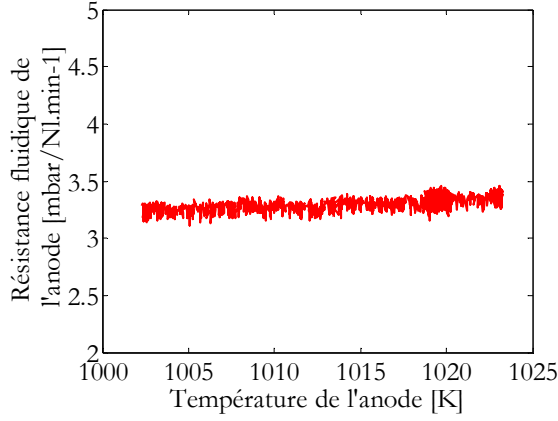


Figure 4.4 La résistance fluidique de l'anode à l'OCV en fonction de la température de l'anode (en hydrogène pur)

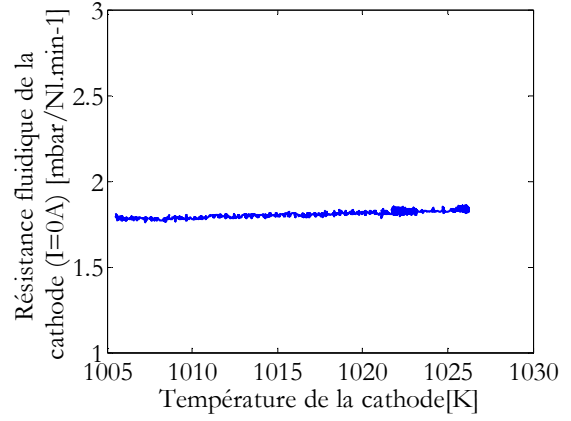


Figure 4.5 La résistance fluidique de la cathode à l'OCV en fonction de la température de la cathode (en hydrogène pur)

De nombreux tests ont été réalisés à l'OCV en variant la température du stack sur une plage de température de [730°C – 800°C]. Les résistances fluidiques à l'OCV sont données par les expressions (4.4) et (4.5) :

$$R_{fe,anode}(I = 0 A) = R_{fs,anode}(I = 0 A) = 0.006 \cdot T_a - 2.74 \quad (4.4)$$

$$R_{fe,cathode}(I = 0 A) = R_{fs,cathode}(I = 0 A) = 0.00269 \cdot T_c - 0.931 \quad (4.5)$$

$T_a$  et  $T_c$  sont respectivement les températures de l'anode et de la cathode exprimée en K.

A courant non nul, les pressions de gaz augmentent en fonction du courant débité par la pile. Des tests de polarisation ont été faits à différentes températures de consigne du four pour établir une loi de variation des résistances fluidiques en fonction du courant (débit consommé) et de la température. La figure 4.6 montre les variations de températures de l'anode et de la cathode lors d'un test de polarisation réalisé à la température de consigne du four de 750°C et avec des débits de gaz à l'entrée constants. Le courant est montant puis descendant. Pour voir l'effet du courant sur les autres paramètres (pressions, températures), un temps de stabilisation à chaque pas de courant (0.5A) est fixé à 1min. la Figure 4.7 montre la courbe de polarisation ainsi obtenue.

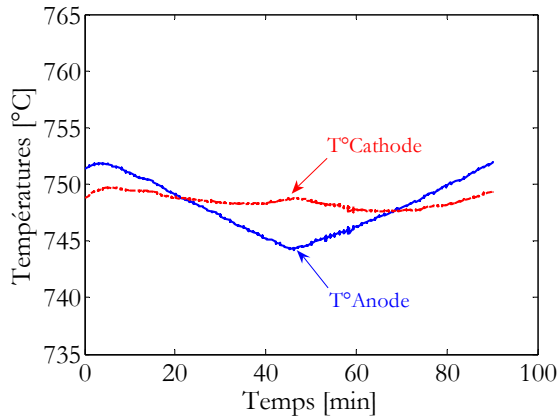


Figure 4.6 Température de l'anode et la cathode à T°four=750°C (expérimentation)

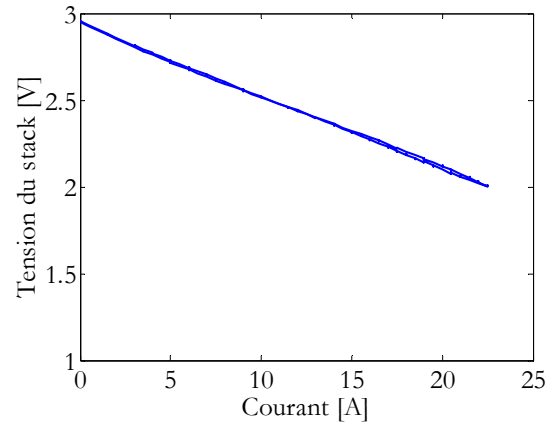


Figure 4.7 Courbe de polarisation à T°four=750°C (expérimentation)

Les pertes de charges côté anode sont proportionnelles au courant débité par la pile. La formation d'eau dans les sites catalytiques de l'anode provoque une augmentation de la pression partielle de l'eau et puis la pression totale augmente. Les pertes de charges côté cathode sont inversement proportionnelles au courant débité par la pile. Lorsque le courant augmente, la pression partielle de l'oxygène dans les sites catalytiques diminue (migration des ions  $O^{2-}$ ), ce qui provoque une diminution de la pression totale côté cathode. La figure 4.8 montre les pressions de gaz expérimentales pour le même test de polarisation.

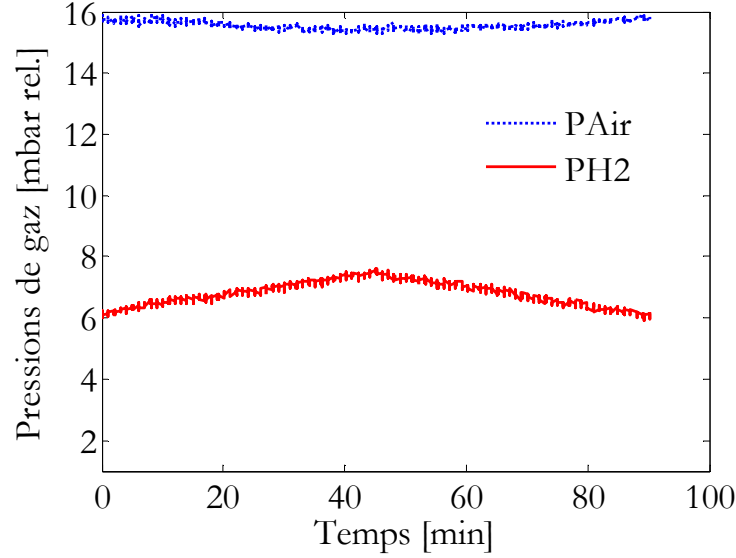


Figure 4.8 Pressions de gaz (expérimentation)

Le débit d'entrée est considéré constant donc on suppose que la résistance fluïdique à l'entrée est uniquement fonction de la température et celle de la sortie est fonction de la température et du courant (ou du débit consommé par la pile). Lorsque le courant augmente, les pertes de charges augmentent linéairement et une fonction linéaire de courant est rajoutée aux résistances de sortie. Les résistances fluïdiques sont données par les expressions (4.6) - (4.9) :

$$R_{fe,anode} = 0,006 \cdot T_a - 2,74 \quad (4.6)$$

$$R_{fs,anode} = 0,006 \cdot T_a - 2,74 + 0,5 \cdot I \quad (4.7)$$

$$R_{fe,cathode} = 0,00269 \cdot T_c - 0,931 \quad (4.8)$$

$$R_{fs,cathode} = 0,00269 \cdot T_c - 0,931 + 3,5 \cdot I \quad (4.9)$$

Les résistances fluïdiques du stack S-design sont identifiées de la même méthode. Les résistances fluïdiques à l'entrée sont uniquement fonction de la température et les résistances fluïdiques à la sortie sont fonction de la température et du courant. Les mêmes types de variation sont constatés pour les deux stacks.

Pour la PEFC, les résistances fluïdiques sont maintenues constantes et elles sont calculées par l'expression (4.3).

#### 4.2.1.2 Capacité fluidique

Les gaz, air, hydrogène ou mélange de gaz sont considérés idéaux et les volumes de chaque canal anode ou cathode sont supposés constants. La méthode d'identification de la capacité fluidique est présentée à l'anode. La pression partielle de l'hydrogène dans les sites catalytiques est calculée par l'expression (4.10) [PAD00] [SED04] [CHN06] :

$$p_{sc,H2} \cdot V_a = n_{v,H2} \cdot R \cdot T_a \quad (4.10)$$

En vertu de la figure 2.3, le débit molaire d'hydrogène est calculé par l'expression (4.12) :

$$p_{sc,H2} = \frac{1}{V_a} \int \frac{D_{v,H2(molaire)} \cdot dt}{R \cdot T_a} \quad (4.11)$$

où  $D_{v,H2(molaire)}$  est le débit molaire dans le volume de l'anode.

Par analogie électrique fluidique les capacités fluidiques de l'anode et de la cathode sont données par les expressions (4.12) et (4.13) :

$$C_{f,anode} = \frac{V_{anode}}{R \cdot T_{anode}} \quad (4.12)$$

$$C_{f,cathode} = \frac{V_{cathode}}{R \cdot T_{cathode}} \quad (4.13)$$

$V_{anode}$ ,  $V_{cathode}$  sont respectivement le volume de l'anode et de la cathode qui sont considérés constants ( $m^3$ ) et  $T_{anode}$ ,  $T_{cathode}$  sont respectivement les températures de l'anode et de la cathode.

#### 4.2.1.3 Exemple : Bloc du modèle fluidique de l'anode sous Matlab Simulink

La figure 4.10 illustre un bloc sous Matlab Simulink du modèle fluidique de l'anode ( $H_2$  et  $H_2O$ ). La figure 4.11 montre le bloc de la capacité fluidique de l'anode.

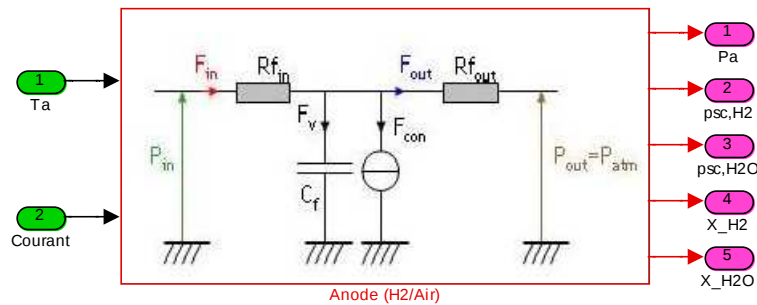


Figure 4.9 Exemple de schéma block développé sous Simulink (Anode)

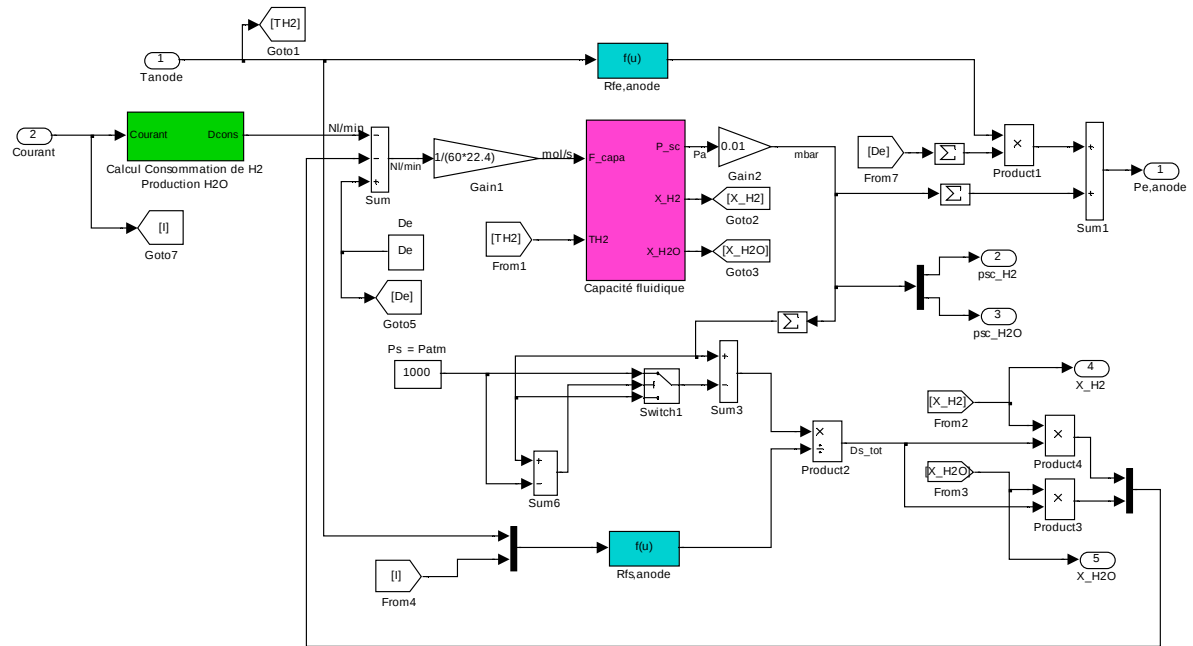


Figure 4.10 Modèle fluide de l'anode sous Matlab Simulink

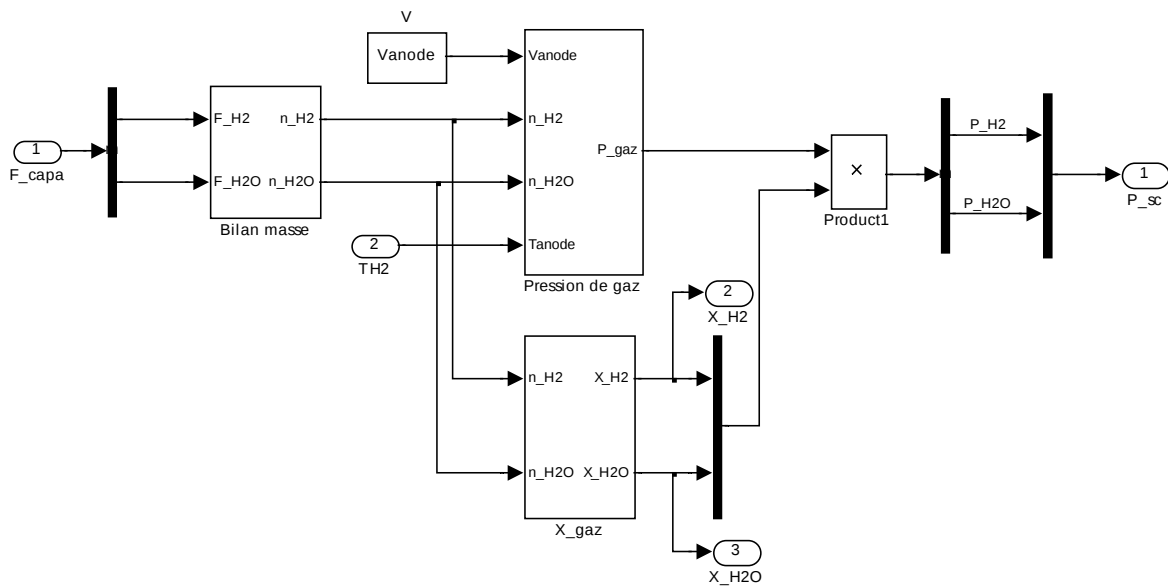


Figure 4.11 La capacité fluide sous Matlab Simulink

Une bibliothèque a été créée sous Matlab Simulink. Elle contient des blocs des lignes anodique et cathodique afin de compléter une liste de blocs déjà créés dans nos travaux de recherche en DEA (vanne, humidificateur, détendeur, régulateur de débit...), [CHN04].

## 4.2.2 Identification des paramètres thermiques

L'identification des paramètres du modèle thermique se base sur la connaissance fine de la géométrie de la cellule, des propriétés physiques de chaque composant ainsi que sur le mode d'écoulement dans les canaux. La capacité thermique de chaque volume considéré dans la modélisation est calculée en fonction de son volume, de sa masse volumique et de sa chaleur spécifique. Les résistances thermiques dépendent de la température et sont calculées à chaque pas de calcul (convection, rayonnement) ; les résistances thermiques qui ne dépendent pas de la température sont calculées en fonction de la géométrie de chaque volume ainsi que ses propriétés physiques (conduction, transport de masse). Le calcul du coefficient du transfert de chaleur par convection dépend d'un nombre important de paramètres : la nature du fluide, la température, la vitesse de l'écoulement, la géométrie et la forme de la surface d'échange. Le flux de chaleur entre les gaz et leur environnement est en convection forcée et le calcul de  $h$  s'effectue donc de la manière suivante : les nombres adimensionnels de Reynolds ( $Re$ ) et de Prandtl ( $Pr$ ) sont calculés en fonction de la vitesse, de la viscosité et de la géométrie. Les corrélations utilisées pour calculer les nombres adimensionnels seront présentées dans l'annexe A.3. Selon la valeur de  $Re$  et la configuration (canal rectangulaire) on choisit une corrélation pour calculer le nombre de Nusselt ( $Nu$ ). Le coefficient  $h$  est donc calculé en appliquant l'expression (2.59). La Figure 4.12 montre un synoptique pour le calcul du coefficient  $h$ .

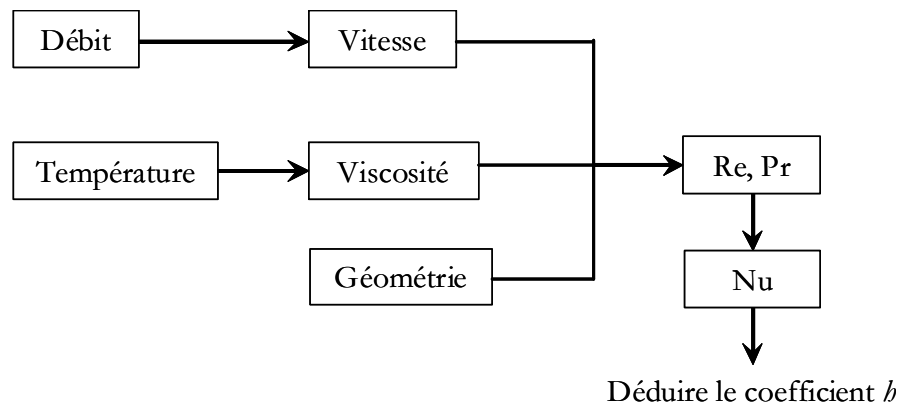


Figure 4.12 Calcul du coefficient de transfert de chaleur par convection

## 4.2.3 Identification des paramètres électriques

### 4.2.3.1 Paramètres électriques de la SOFC

La tension de Nernst  $E$  donnée par l'expression (1.4), est une fonction de la température du stack ainsi que des pressions partielles des espèces chimiques ( $H_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$ ). Les pressions partielles des espèces sont calculées par le modèle fluide et elles sont ensuite intégrées dans le modèle électrique. Le terme  $-\Delta G_0(T)/2F$  est uniquement fonction de la température et il est calculé par l'expression (1.5). Plusieurs tests ont été réalisés à l'OCV à différentes températures de fonctionnement, afin de valider la tension à vide.

Les différentes surtensions sont fonctions de la température. Des courbes de polarisation ont été réalisées à différentes température de fonctionnement. La figure 4.13 montre un exemple de courbes de polarisation réalisées sur le stack S-design à 3 cellules à différentes consignes de température du four. Les paramètres  $A$  et  $B$  de la résistance ohmique sont calculées empiriquement dans la zone linéaire de la courbe de polarisation. Les surtensions d'activation sont fonction de la température (expression (2.65)) et  $a$  et  $b$  sont deux constantes calculées à faible courant. Les méthodes utilisées pour le calage des constantes sont basées sur la méthode numérique du moindre carré.

Les surtensions de concentration sont calculées analytiquement par l'expression (2.67) ;  $i_L$  est le courant limite qui caractérise chaque pile.

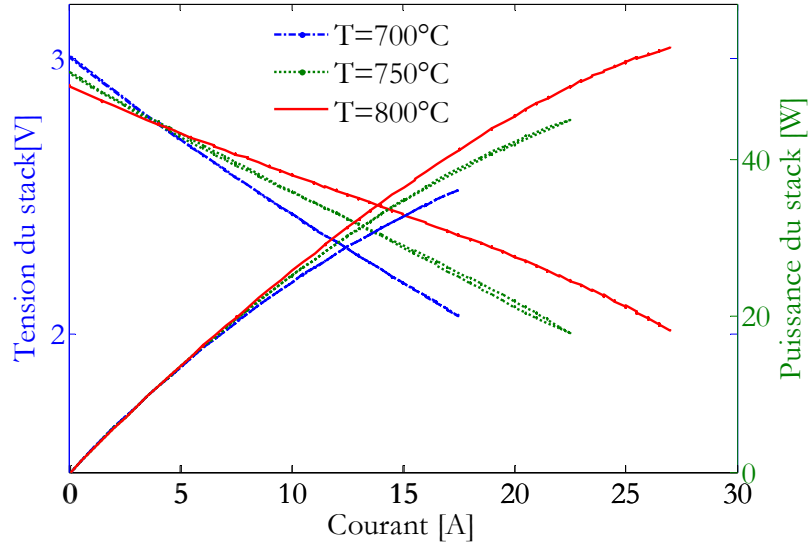


Figure 4.13 Courbes de polarisation à  $T=700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$

#### 4.2.3.2 Paramètres électriques de la PEFC

L'identification des paramètres du modèle électrique de la PEFC ( $U_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $r$ ) est basée sur des calculs analytiques en statique. La valeur de  $U_0$  a été déterminée par extrapolation des courbes expérimentales à  $I=0\text{A}$ . La détermination de  $r$  (chute ohmique) a été faite dans la partie linéaire des courbes expérimentales de polarisation entre  $I_1=20\text{A}$  et  $I_2=40\text{A}$  [LAR01] et on a donc :

$$r = \frac{U(I_2) - U(I_1)}{I_2 - I_1} \quad (4.14)$$

Après la détermination des paramètres  $U_0$  et  $r$ , les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont déterminés par la résolution d'un système de trois équations (4.15) à partir de trois valeurs différentes de courant (Figure 4.14) :

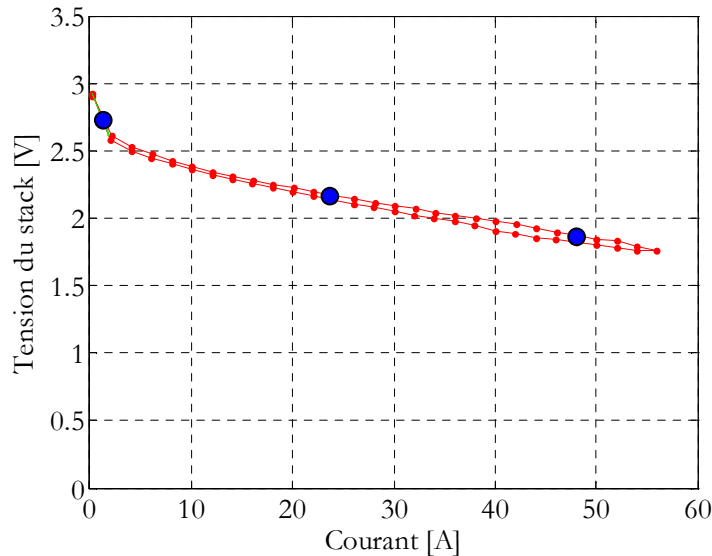


Figure 4.14 Courbe de polarisation expérimentale avec les trois points de courant à  $60^\circ\text{C}$

$$\begin{cases} U_0 + aT_1 \ln(PA_{ir_1}) + bT_1 \ln(PH_{2_1}) + cT_1 \ln(I_1) - rI_1 = U_1 \\ U_0 + aT_2 \ln(PA_{ir_2}) + bT_2 \ln(PH_{2_2}) + cT_2 \ln(I_2) - rI_2 = U_2 \\ U_0 + aT_3 \ln(PA_{ir_3}) + bT_3 \ln(PH_{2_3}) + cT_3 \ln(I_3) - rI_3 = U_3 \end{cases} \quad (4.15)$$

En mode fermé, la tension de la pile chute en fonction du temps. Cette chute est due principalement à l'accumulation d'eau et d'azote dans les sites catalytiques de l'anode. Cette accumulation est plus importante à fort courant et la période de purge diminue lorsque le courant augmente. La Figure 4.15 montre l'évolution expérimentale de la période de purge en mode fermé ; elle n'est pas linéaire.

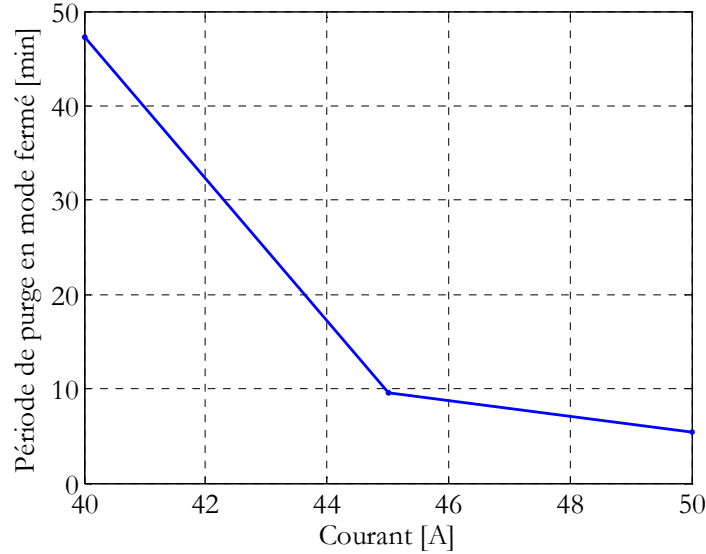


Figure 4.15 Période entre deux purges en mode fermé (3 cellules, résultat expérimental)

Cette chute est modélisée par une fonction exponentielle (expression (2.68)) en fonction du courant de charge et du temps. Les constantes  $d$ ,  $e$  et  $f$  sont fonction du courant et elles sont calculées à chaque courant de charge en mode fermé. La figure 4.16 montre un exemple de chute de la tension en mode fermé à 40A. Trois points sur la courbe de la tension ont été choisis afin de résoudre le système (4.16). Le système a été résolu avec le logiciel Mathcad pour chaque courant de charge.

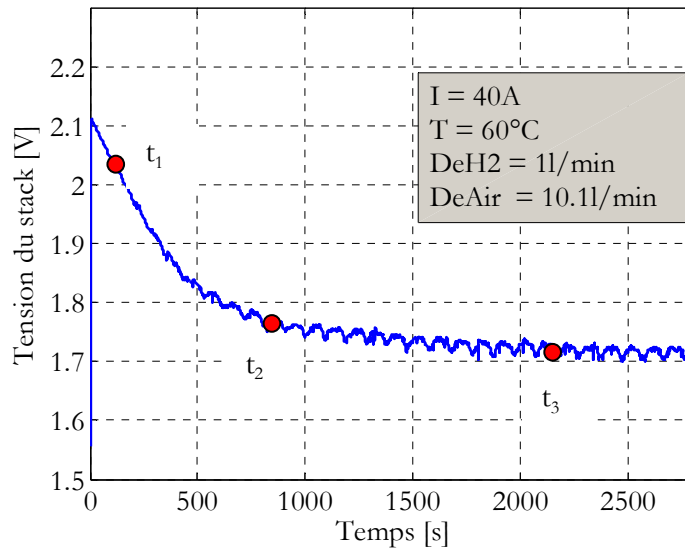


Figure 4.16 Tension du stack en mode fermé à 40A

$$\begin{cases} d(I) + e(I).exp(-f(I).t_1) = u_1 \\ d(I) + e(I).exp(-f(I).t_2) = u_2 \\ d(I) + e(I).exp(-f(I).t_3) = u_3 \end{cases} \quad (4.16)$$

### 4.3 VALIDATION EXPERIMENTALE DU MODELE SOFC

La validation expérimentale du modèle est présentée en deux parties : une partie validation en hydrogène pur et une deuxième partie en mélange de gaz. Dans chaque partie, une validation électrique, fluïdique et thermique sera présentée. La validation électrique est basée sur une comparaison des courbes de polarisation expérimentales et simulées à différentes températures de fonctionnement. Afin de valider la partie fluïdique, une comparaison entre les pressions d'entrée anodique et cathodique sera présentée. Les débits d'entrée de gaz sont maintenus constants et ils sont considérés comme des entrées du modèle fluïdique. La pression partielle de gaz simulée à l'interface électrode/électrolyte sera donnée. La validation de la partie thermique sera présentée par des résultats de simulation (profils de température à chaque nœud). Les températures d'entrée de gaz sont considérées comme des entrées du modèle thermique et les températures de sortie de gaz seront utilisées pour une comparaison avec des valeurs expérimentales. Deux résultats de simulation seront présentés : à l'OCV et en charge (10A en cas d'hydrogène pur, 6A en cas de mélange de gaz). Des évolutions de température en fonction du courant seront données ainsi que la distribution de température le long des canaux (anode et cathode).

#### 4.3.1 Validation expérimentale en hydrogène pur

Les tests en hydrogène pur sont réalisés à débit constant (voir Tableaux 3.1 et 3.2) et les températures de consigne du four sont maintenues constantes. Trois températures ont été choisies pour le stack R-design (700°C, 750°C et 800°C) et pour le stack S-design (755°C, 770°C et 785°C). Les températures sont choisies dans une plage de température optimale de fonctionnement des stacks.

Le couplage des modèles se fait de la manière suivante ; tout d'abord on calcule les températures des nœuds du circuit thermique. Ceci permet de donner la distribution de températures au niveau de la cellule (15 nœuds). Les températures du milieu des canaux  $T_a$  et  $T_c$  seront introduites dans le modèle fluïdique pour le calcul des résistances et capacités fluïdiques ainsi que pour le calcul de la tension de la pile.

Les températures d'entrée du modèle sont la température d'entrée anodique, la température d'entrée cathodique et la température extérieure. Les trois températures sont données par les thermocouples  $TH2stack$  (placé à l'entrée anodique),  $TAirstack$  (placé à l'entrée cathodique) et  $Tstack1$  (placé à la première interconnexion qui est la plus proche de l'environnement du four).

Le tableau 4.1 donne les paramètres de simulation : les débits de gaz avec les fractions molaires, les températures d'entrée du modèle thermique, les constantes  $a$  et  $b$  des surtensions d'activation,  $A$  et  $B$  des surtensions ohmiques et la densité de courant limite. La densité de courant limite est approximativement comprise entre 0,5A/cm<sup>2</sup> et 0,7A/cm<sup>2</sup> dans la plage de température [700°C, 800°C]

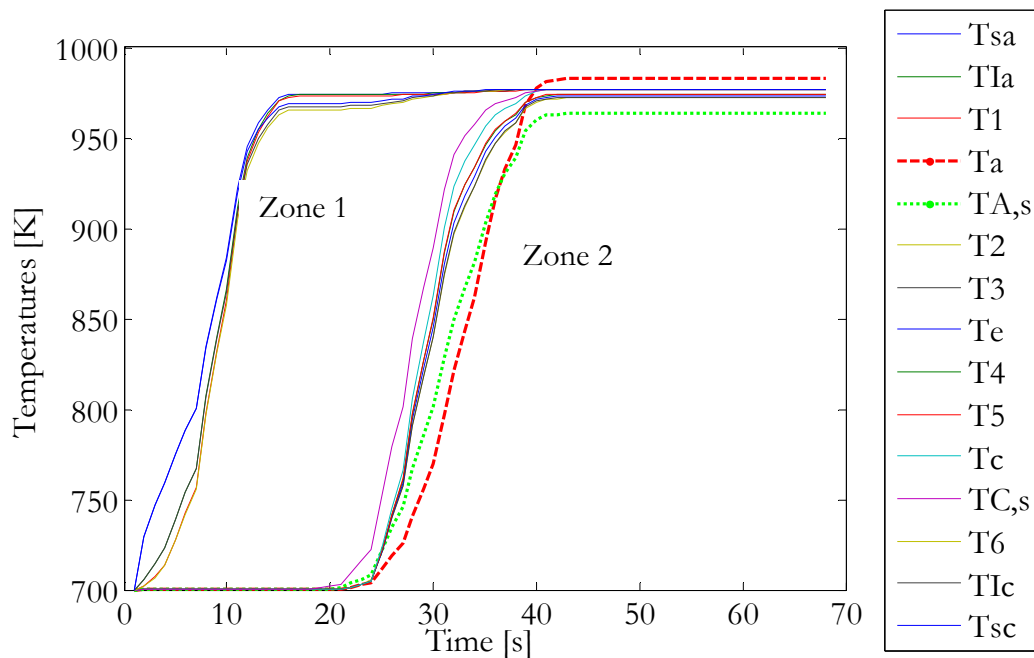
Tableau 4.1 Paramètres de simulation en hydrogène pur

|                                                   |                                                             |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Débit et fraction molaire côté anode à l'entrée   | 0,9Nl/min<br>$x_{H_2} = 97\%$<br>$x_{H_2O} = 3\%$           |
| Débit et fraction molaire côté cathode à l'entrée | 4,3Nl/min<br>$x_{O_2} = 0,21\%$<br>$x_{N_2} = 0,79\%$       |
| Températures d'entrée du modèle thermique         | $TH2stack = 976K$<br>$TAirstack = 976K$<br>$Tstack1 = 974K$ |
| Constantes A et B                                 | $A = 22,75$<br>$B = -0,0063$                                |
| Constantes de Tafel                               | $a = 0,0065$<br>$b = 0,02$                                  |
| Densité de courant limite à 700°C                 | $i_L = 0,5A/cm^2$                                           |

La figure 4.17 montre le résultat du modèle thermique d'un test de polarisation réalisé à 700°C (température de consigne du four). Le résultat de simulation du modèle thermique met en évidence deux zones :

- Zone 1 à haute conductivité thermique qui contient les températures des nœuds d'interconnexions anodique et cathodique ( $T_{sa}$ ,  $T_{la}$ ,  $T_l$ ,  $T_{sc}$ ,  $T_{ic}$ ,  $T_o$ ).
- Zone 2 à faible conductivité thermique qui contient les températures des nœuds de l'électrolyte et des canaux anodique et cathodique ( $T_a$ ,  $T_{A,s}$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_e$ ,  $T_4$ ,  $T_5$ ,  $T_c$ ,  $T_{c,s}$ ).

La température au milieu du canal anodique  $T_a$  (=983K) est plus élevée que celle des autres nœuds, suivie par la température au milieu du canal cathodique  $T_c$  (=978K) et la température de sortie cathode  $T_{c,s}$  puis les températures des nœuds de l'électrolyte et les interconnexions et enfin la température à la sortie du canal anodique  $T_{A,s}$ . Le coefficient de transfert de chaleur par convection de l'hydrogène est élevé et un effet de rayonnement entre l'électrolyte et l'interconnexion se produit.



La figure 4.18 donne l'allure du profil de température en trois points du canal (à l'entrée, au milieu et à la sortie) anodique et cathodique (a est la longueur du canal, voir Figure 2.11). Compte tenu de la faible discrétisation choisie, cette évolution est donnée à titre indicatif et permet de vérifier la cohérence du modèle. Les températures au milieu des canaux sont supérieures à celles de l'entrée et de la sortie de gaz. Le potentiel thermique de ces nœuds est essentiellement lié à la densité de courant importante au milieu de ces canaux, lieu des réactions électrochimiques et des sources de chaleur. Les entrées du modèle fluide et électrique sont les températures des nœuds  $T_a (=983\text{K})$  et  $T_c (=978\text{K})$ .

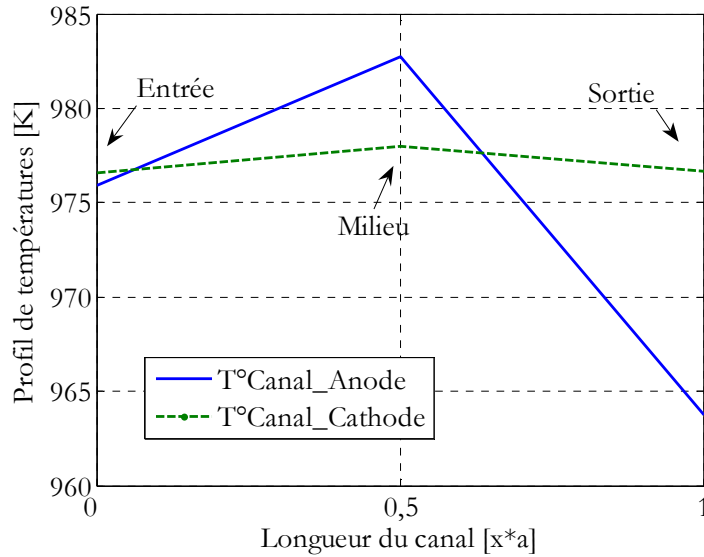


Figure 4.18 Distribution de températures le long du canal anode et cathode  
(H2 pur : polarisation à 700°C)

Les tests de polarisation à température constante sont réalisés par incrémentation et désincrémentation du courant de charge. La figure 4.19 montre le profil de courant en fonction du temps. Un pas de 0.5A est utilisé pour incrémenter et désincrémenter le courant de charge. Entre deux pas, un temps de stabilisation est respecté (environ 1min).

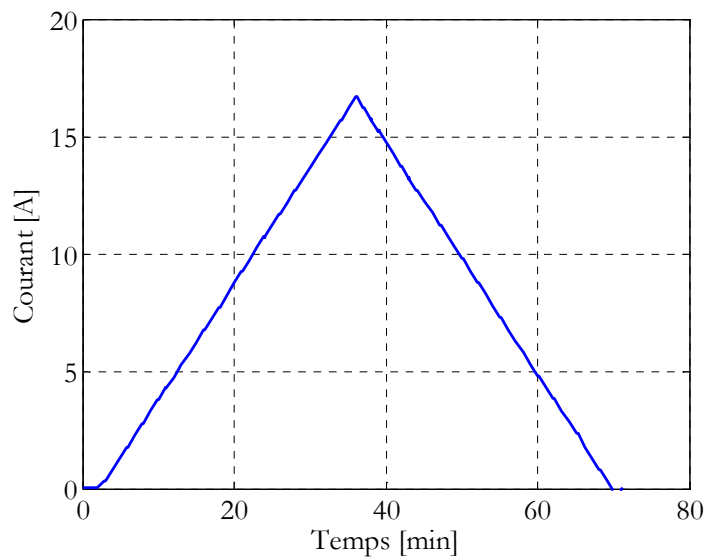


Figure 4.19 Profil de courant du test de polarisation à 700°C (température de consigne du four)

La figure 4.20 montre la comparaison entre les courbes de polarisation expérimentale et simulée. La courbe simulée est proche de la courbe expérimentale ; une petite différence est constatée dans la zone linéaire de la courbe, cette différence est due au calcul analytique de la résistance ohmique.

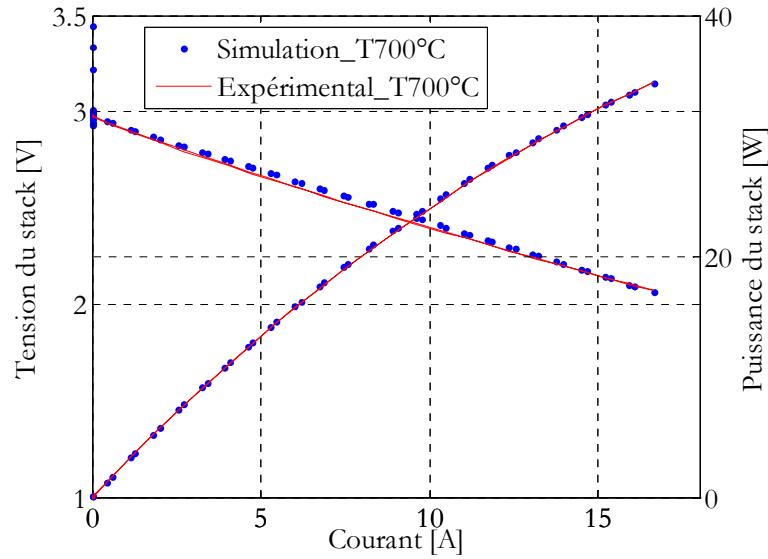


Figure 4.20 Courbe de polarisation à 700°C (expérimental et simulation)

Afin de valider le modèle fluide, les figures 4.21 et 4.22 montrent les pressions d'entrée de gaz anodique et cathodique. Grâce au calcul des résistances fluidiques qui sont fonction de la température et du courant, la pression d'entrée simulée est proche de la pression expérimentale.

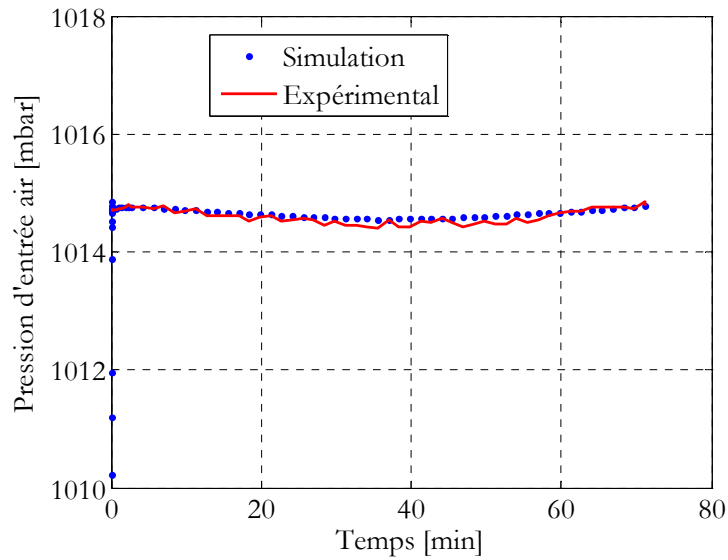


Figure 4.21 Pression d'entrée cathodique (expérimental et simulation)

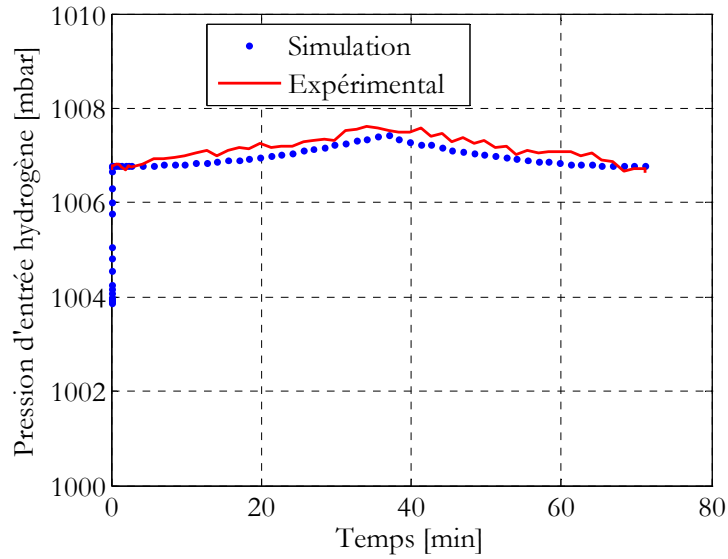


Figure 4.22 Pression d'entrée anodique

La Figure 4.23 donne les pressions partielles des espèces chimiques à l'interface électrode/électrolyte en fonction du temps. Lorsque le courant augmente, les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène diminuent et les pressions partielles de l'eau et de l'azote augmentent

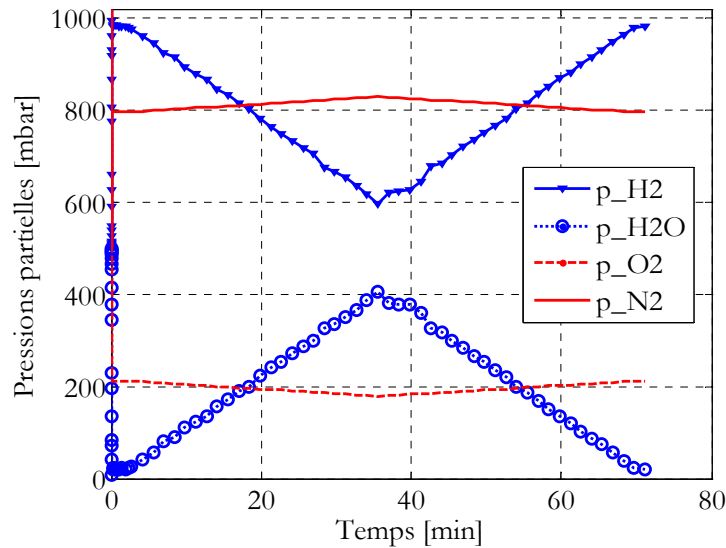


Figure 4.23 Pressions partielles de gaz (simulation)

Les figures 4.24 et 4.25 montrent la comparaison entre simulation et expérimentation pour des courbes de polarisation à 750°C et 800°C (températures de consigne du four). Le principe de modélisation est le même à chaque fois ; on calcule d'abord les températures des nœuds du circuit thermique puis on les introduit dans les modèles fluide et électrique.

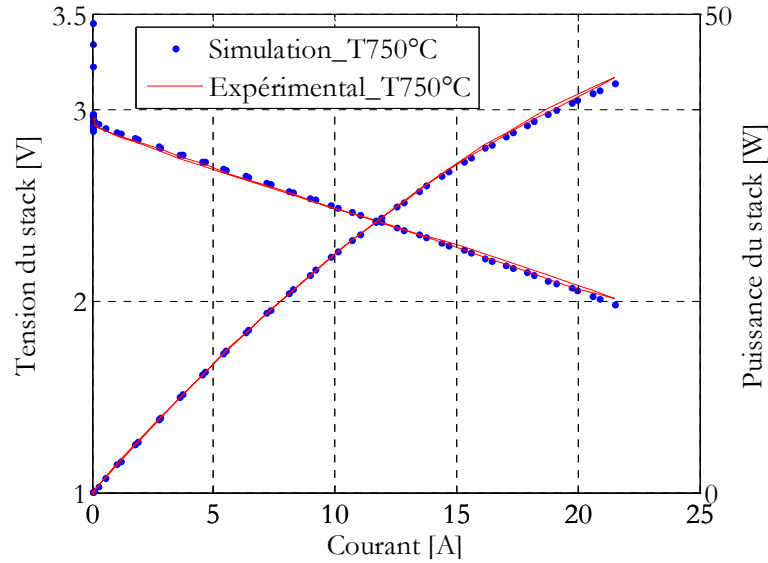


Figure 4.24 Courbe de polarisation à 750°C (expérimental et simulation)

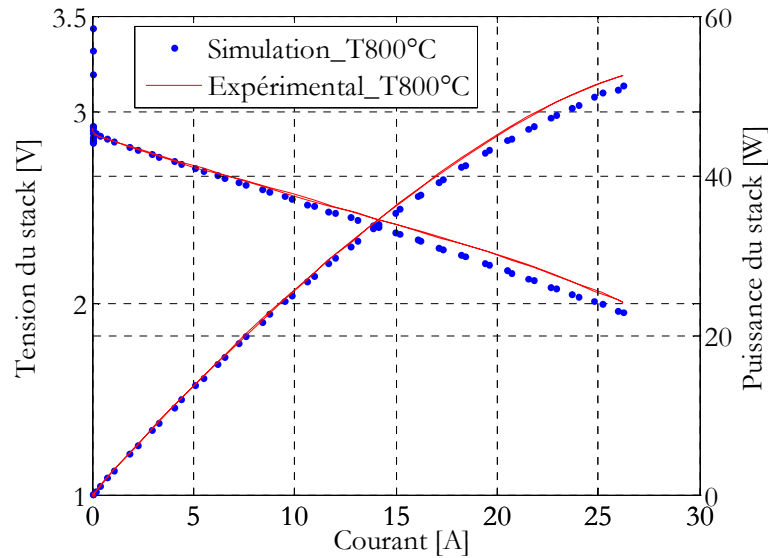


Figure 4.25 Courbe de polarisation à 800°C (expérimental et simulation)

Les écarts entre les courbes simulées et expérimentales sont dus principalement aux erreurs de calcul analytique des constantes et aussi à l'écart entre les températures simulées ( $T_a$ ,  $T_c$ ) et les températures réelles. Ces températures ont été introduites directement dans les modèles fluidique et électrique ; elles ne sont pas validées car pour le stack R-design on n'a pas accès aux températures de sortie de gaz. Une validation par les températures de sortie de gaz sera présentée dans le cas du stack de type S-design (3 cellules) à l'OCV et à 10A.

La figure montre le résultat de simulation de la pile S-design à l'OCV. La température du four est fixée à 770°C et les températures d'entrée issues de la mesure du modèle thermique sont :  $T_{H2stack}=1011K$ ,  $T_{Airstack}=974K$  et  $T_{stack1}=1036K$ . Le résultat montre une distribution de température au sein de la cellule parfaitement homogène avec les résultats de simulation de la R-design. Les températures du milieu du canal anodique et cathodique ont les valeurs les plus hautes ( $T_a$  suivie par  $T_c$ ) puis les températures des nœuds des matériaux de l'électrolyte et les interconnexions.

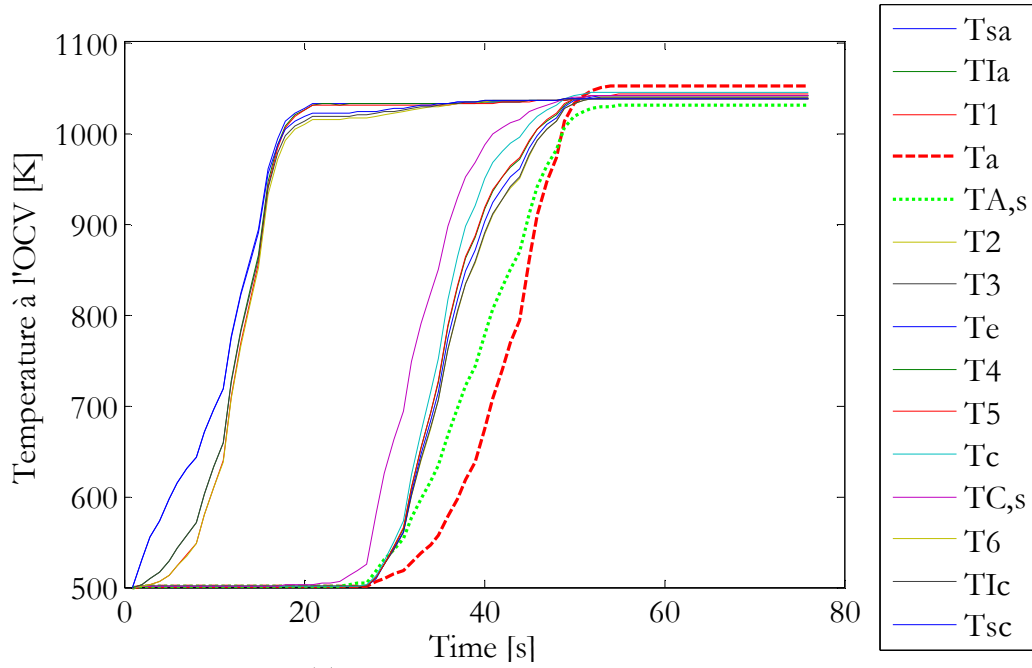


Figure 4.26 Températures des 15 nœuds de simulation S-design  
(H2 pur : OCV à 770°C)

La Figure 4.27 montre le résultat de simulation en courant stabilisé à 10A et à 770°C (consigne du four). Les températures d'entrée du modèle sont :  $TH2stack=1010K$ ,  $TAirstack=980K$  et  $Tstack1=1035K$ . On remarque que les températures des nœuds de l'anode, de la cathode et de l'électrolyte ont augmenté et les températures des nœuds d'interconnexion ont légèrement diminué. Les valeurs des températures d'entrée du modèle sont calculées par la moyenne des températures expérimentales à l'entrée des gaz.

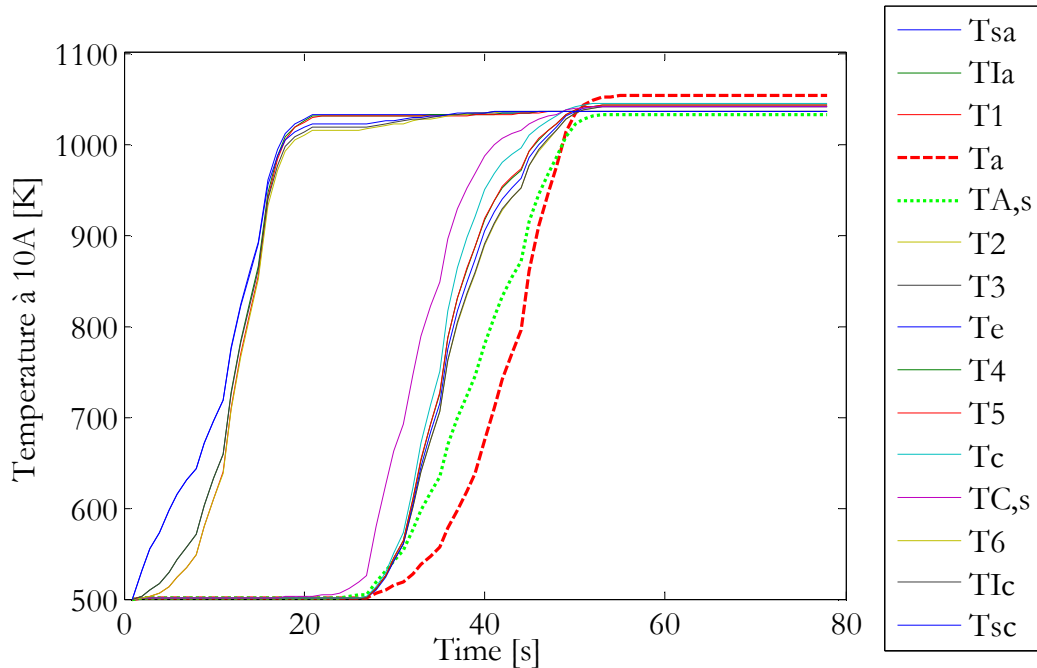


Figure 4.27 Températures des 15 nœuds de simulation S-design  
(H2 pur : courant stabilisé de 10A à 770°C)

La figure 4.28 donne le profil de température le long des canaux (à l'entrée, au milieu et à la sortie) anodique et cathodique. Les températures au milieu des canaux sont plus élevées qu'aux extrémités. Cette augmentation est due aux réactions exothermiques dans les sites catalytiques. A la sortie, la température de la sortie du canal cathode devient plus grande que la température de sortie anode, cette inversion est due au flux de chaleur à la sortie cathode qui devient faible à cause de la diminution du débit massique cathodique provoqué par la migration des ions  $O^{2-}$  à travers l'électrolyte. La température de sortie anodique a beaucoup diminué à cause de l'augmentation du flux de chaleur à la sortie anodique. Le débit massique d'eau ajouté au débit massique anodique a provoqué une augmentation du débit massique anodique à la sortie, ce qui a accru le flux de chaleur entre le milieu du canal et la sortie.

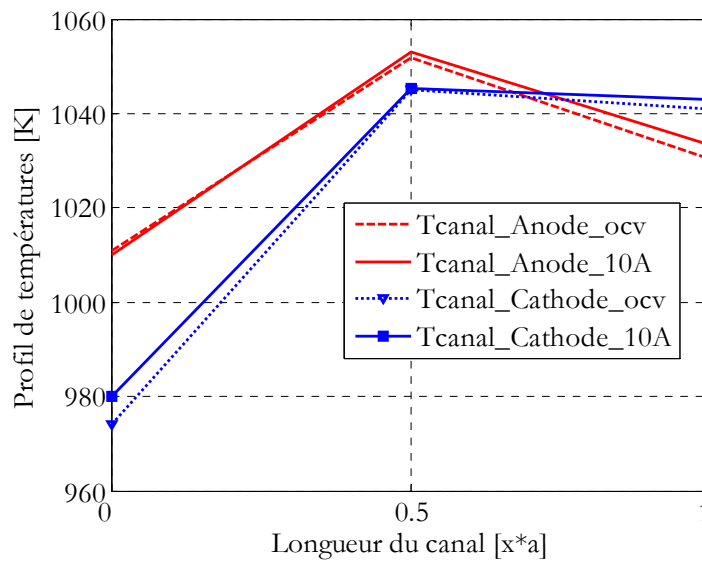


Figure 4. 28 Distribution de températures le long des canaux anode et cathode  
(H2 pur : OCV et 10A)

La figure 4.29 montre l'évolution des températures des nœuds ( $T_o$ ,  $T_\phi$ ,  $T_{A,\phi}$ ,  $T_{C,\phi}$  et  $T_d$ ) entre l'OCV et un courant de 10A. Les températures des nœuds ont augmenté à cause des sources de chaleur au sein de la cellule. Les sources de chaleur des réactions exothermiques et la chaleur dégagée sous la forme de pertes ohmiques sont les principales causes de l'augmentation des potentiels thermiques des nœuds.

La figure 4.30 montre la comparaison entre les températures de sortie expérimentales et simulées. On remarque que les températures données par le modèle sont inférieures aux températures expérimentales (écart de 1°C à 6°C). L'écart entre la modélisation et l'expérimentation se réduit lorsque le courant augmente.

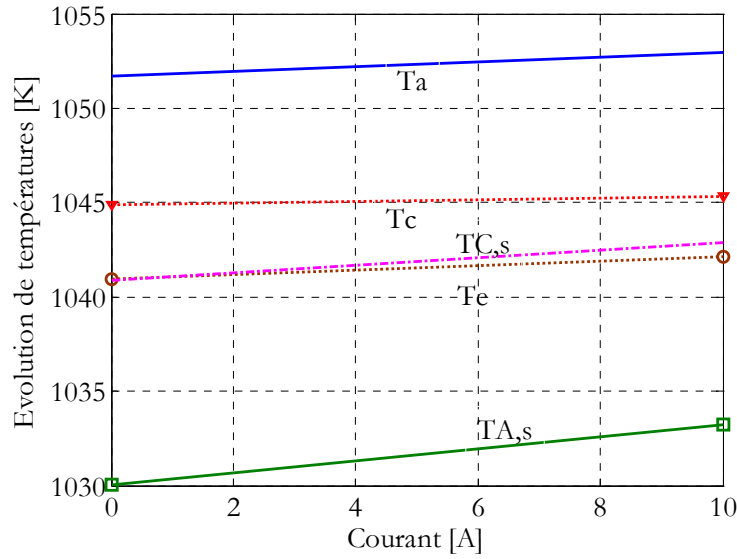


Figure 4.29 Evolution de températures entre l'OCV et 10A

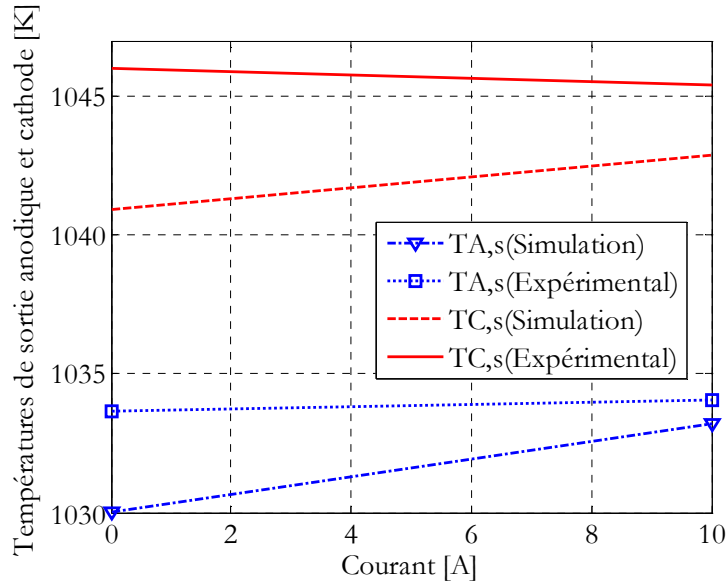


Figure 4.30 Températures de sortie anodique et cathodique (expérimental et simulation)

#### 4.3.2 Validation expérimentale en mélange de gaz

La validation expérimentale en mélange de gaz a été réalisée sur le stack S-design. Les débits de gaz sont maintenus constants et les températures de stack sont constantes grâce à une régulation de température par le logiciel de pilotage. Trois températures ont été choisies (755°C, 770°C et 785°C). Les températures des nœuds sont calculées par le modèle thermique en mélange de gaz puis elles sont introduites dans les modèles fluidique et électrique. Le modèle thermique a été adapté pour le cas du mélange de gaz et la chaleur de la réaction du gaz à l'eau dans les sites catalytiques de l'anode a été rajoutée. Cette chaleur dépend des enthalpies des espèces chimiques et du débit molaire  $\gamma$ [mol/s] de CO qui entre dans la réaction.

Le débit molaire  $y$  est fonction de la température et du débit molaire  $q_{H_2}$  (expression (2.37)). Les débits molaires d'entrée initiaux sont connus ( $x_{H_2} = 22,6\%$ ,  $x_{CO} = 12,5\%$ ,  $x_{CO_2} = 7,6\%$ ,  $x_{N_2} = 47,7\%$ ,  $x_{H_2O} = 9,5\%$  et Débit total=0,9Nl/min). La figure 4.31 montre la variation du débit molaire  $y$  en fonction de la température et du courant. Le débit molaire  $y$  augmente en fonction du courant et diminue légèrement en fonction de la température. Cette variation de  $y$  en fonction de la température et du courant a été introduite dans le modèle thermique pour le calcul de la source de chaleur de la réaction de gaz à l'eau et ainsi que pour le calcul des résistances thermiques par transport de masse spécialement à la sortie des canaux. Pour la modélisation fluide,  $y$  a été introduite pour le calcul des débits molaires de consommation au sein de la pile.

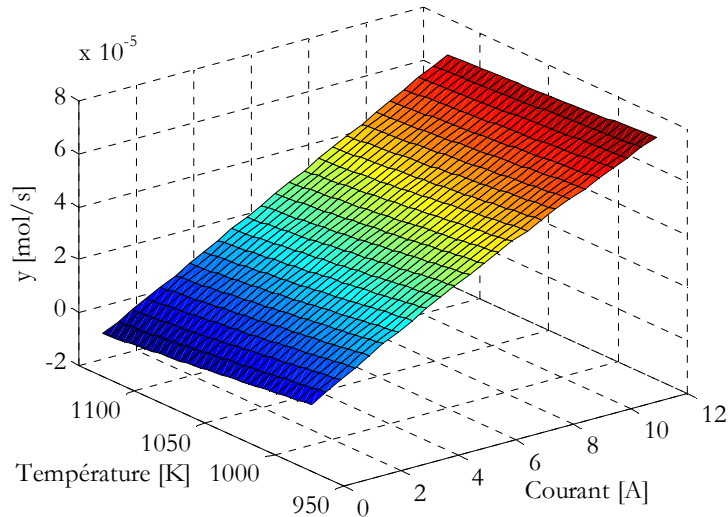


Figure 4.31 Le débit molaire de CO en fonction de la température et du courant

La figure 4.32 traduit le résultat du modèle thermique à l'OCV à  $770^{\circ}\text{C}$ . Les débits de gaz sont maintenus constants ( $De_{anode}=0,9\text{Nl/min}$ ,  $De_{cathode}=8,6\text{Nl/min}$ ). Les températures d'entrée du modèle sont :  $TH2_{stack}=1007\text{K}$ ,  $TA_{irstack}=962\text{K}$  et  $T_{stack1}=1020\text{K}$ . Les températures des nœuds sont inférieures aux températures calculées dans le cas de l'hydrogène pur. La température du nœud central de l'anode reste plus grande que les températures des autres nœuds. La figure 4.33 montre le résultat du modèle thermique à courant stabilisé 6A à la même température de consigne du four. Pour les deux résultats de simulation, la distribution de température au sein de la cellule reste inchangée par rapport aux résultats de simulation en hydrogène pur sauf pour les nœuds d'interconnexions qui prennent des valeurs inférieures aux autres. La chaleur endothermique du gaz à l'eau dans l'anode a provoqué une chute de température au sein de la pile et cette chute est importante lorsque le courant augmente.

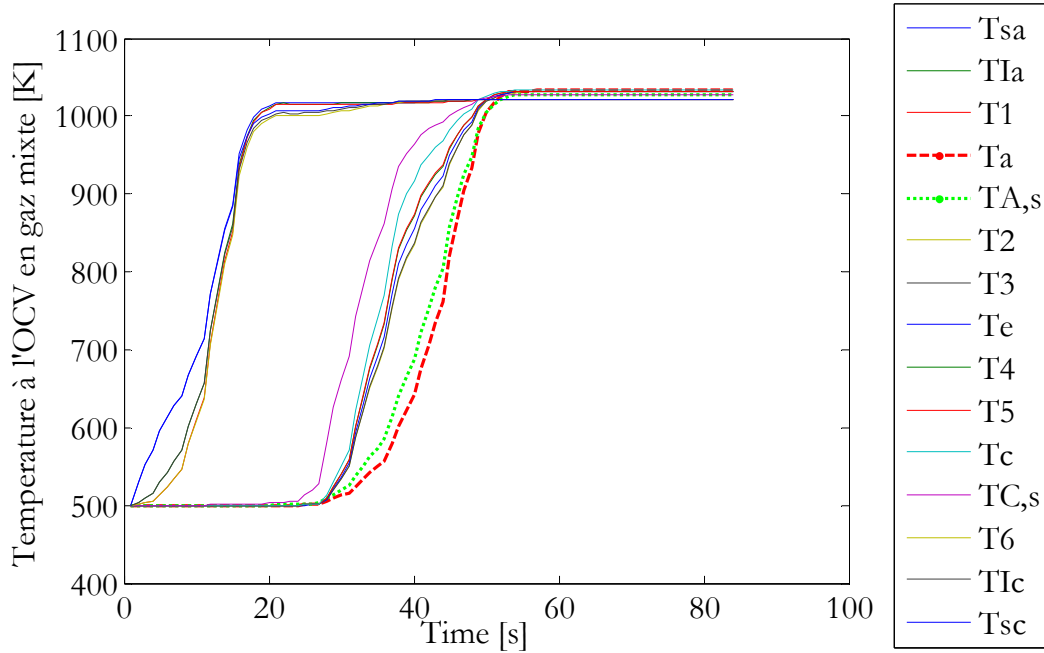


Figure 4.32 Températures des 15 nœuds de simulation S-design  
(mélange de gaz : OCV à 770°C)

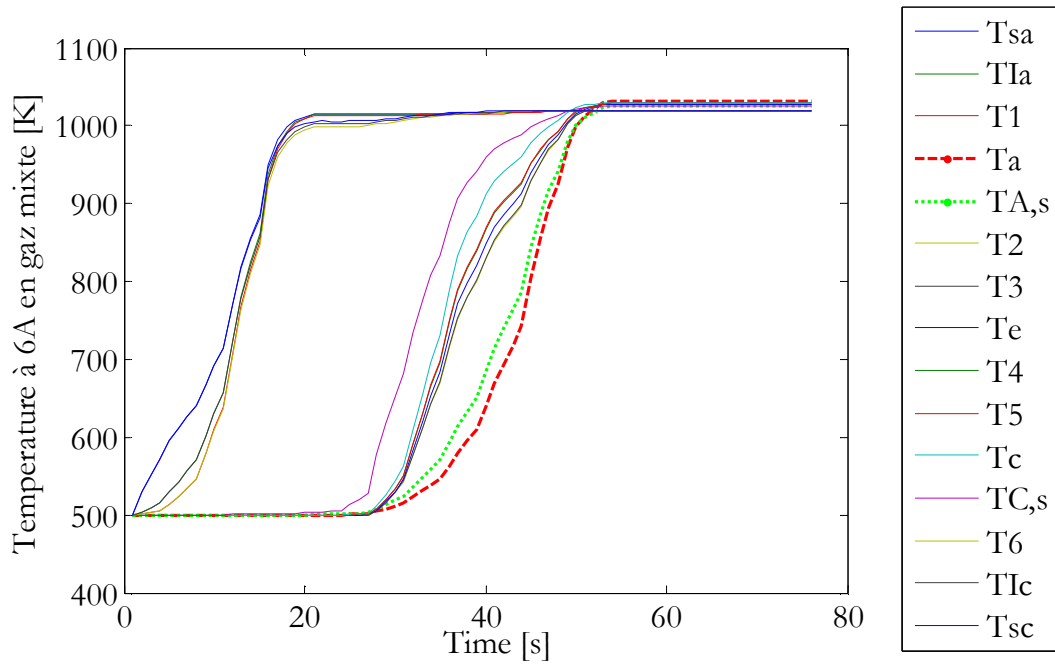


Figure 4.33 Températures des 15 nœuds de simulation S-design  
(mélange de gaz : courant stabilisé 6A à 770°C)

La figure 4.34 montre le profil de température le long des canaux (à l'entrée, au milieu et à la sortie) et la figure 4.35 la validation avec les températures de sortie. On remarque que la température  $T_a$  a diminué de 2°C et la température  $T_c$  a diminué de 3°C lorsque le courant passe de 0A à 6A. La distribution au sein des canaux reste la même que dans le cas du mélange de gaz avec une température élevée au centre par rapport aux extrémités.

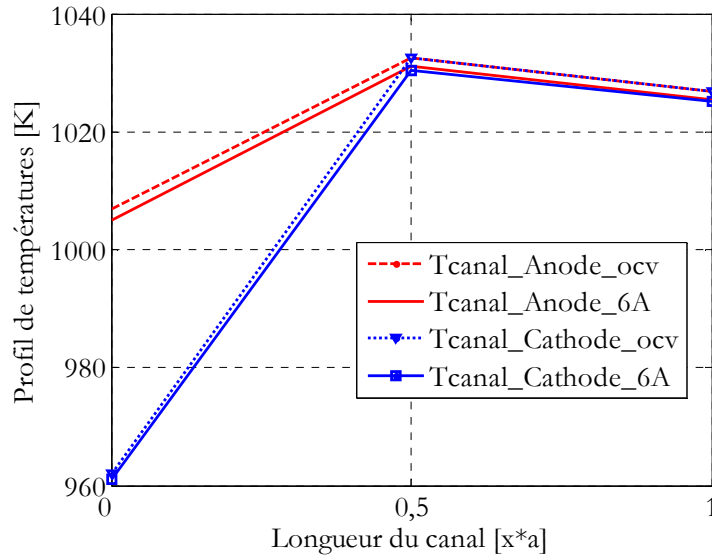


Figure 4.34 Distribution de températures le long des canaux anode et cathode (mélange de gaz : OCV et 6A)

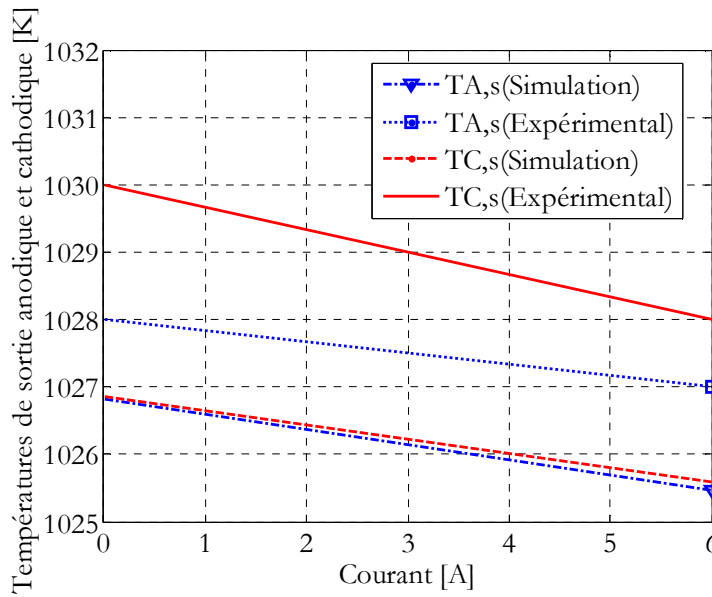


Figure 4.35 Températures de sortie anodique et cathodique (expérimental et simulation)

Dans le cas du mélange de gaz, des calculs analytiques des résistances et capacités fluidiques ont été réalisés. Les résistances fluidiques sont calculées en fonction de la température et en fonction du courant. Les figures 4.36 et 4.37 montrent la variation des résistances fluidiques en fonction de la température. Les expressions (4.17 – 4.20) donnent les résistances fluidiques d'entrée et de sortie de l'anode et la cathode en fonction du courant et de la température. Les capacités fluidiques sont calculées en fonction de la température et du volume de chaque canal.

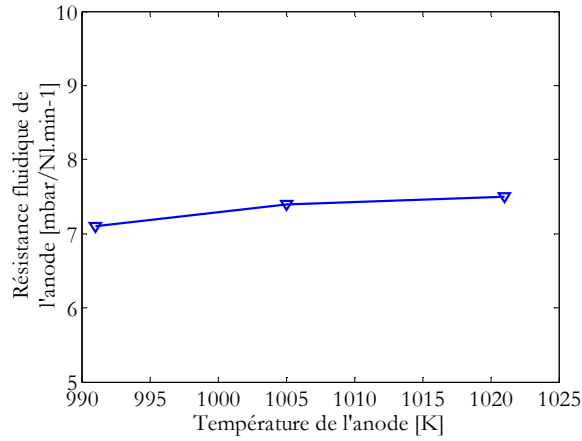


Figure 4.36 La résistance fluide de l'anode à l'OCV en fonction de la température de l'anode (en mélange de gaz)

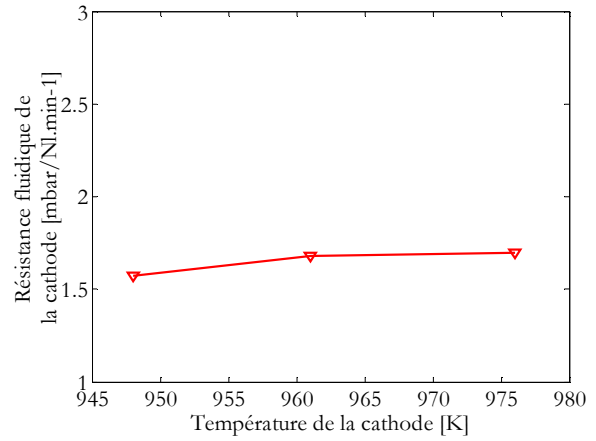


Figure 4.37 La résistance fluide de la cathode à l'OCV en fonction de la température de la cathode (en mélange de gaz)

$$R_{fe,anode} = 0,0132 \cdot T_a - 5,91 \quad (4.17)$$

$$R_{fs,anode} = 0,0132 \cdot T_a - 5,91 + 0,013 \cdot I \quad (4.18)$$

$$R_{fe,cathode} = 0,00456 \cdot T_c - 2,73 \quad (4.19)$$

$$R_{fs,cathode} = 0,00456 \cdot T_c - 2,73 + 0,00076 \cdot I \quad (4.20)$$

Le Tableau 4.2 donne les paramètres de simulation. Les constantes de Tafel n'ont pas été changées et les constantes de la résistance ohmique  $A$  et  $B$  ont été recalculées.

Tableau 4.2 Paramètres de simulation en mélange de gaz

|                                                   |                                                                                      |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Débit et fraction molaire côté anode à l'entrée   | 0,9Nl/min<br>xH2 = 22.6%<br>xCO = 12.5%<br>xCO2 = 7.6%<br>xN2 = 47.7%<br>xH2O = 9.5% |
| Débit et fraction molaire côté cathode à l'entrée | 8.6Nl/min<br>xO2=0.21%<br>xN2=0.79%                                                  |
| $T_a$                                             | 1018K                                                                                |
| $T_c$                                             | 1016K                                                                                |
| Constantes A et B                                 | A = 0.2754<br>B = -0.0012                                                            |
| Constantes de Tafel                               | a = 0.0065<br>b = 0.02                                                               |

Le courant débité par la pile au cours du test de polarisation est donné par la Figure 4.38, un pas de 0.5A chaque 30s est respecté. Cette incrémentation du courant sera arrêtée dès que la tension d'une cellule devient inférieure à 650mV. Dans les tests réalisés, la tension de la troisième cellule

chute plus rapidement que les deux autres cellules (c'est la dernière cellule alimentée en combustible). Le courant est introduit dans le modèle afin de calculer les consommations et les productions des espèces chimiques dans les sites catalytiques, ainsi que le calcul de la tension de la pile. Pour une meilleure comparaison entre simulation et expérimentation, les surtensions de concentration ne sont pas visibles et la densité de courant limite est estimée à  $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ . La figure 4.39 montre la comparaison entre expérimentation et simulation de la courbe de polarisation obtenue. A l'OCV, la différence entre la tension expérimentale et la tension simulée est estimée à  $40\text{mV}$  et dans la zone linéaire de la courbe entre  $2\text{A}$  et  $9\text{A}$ , l'écart est estimé à  $60\text{mV}$ .

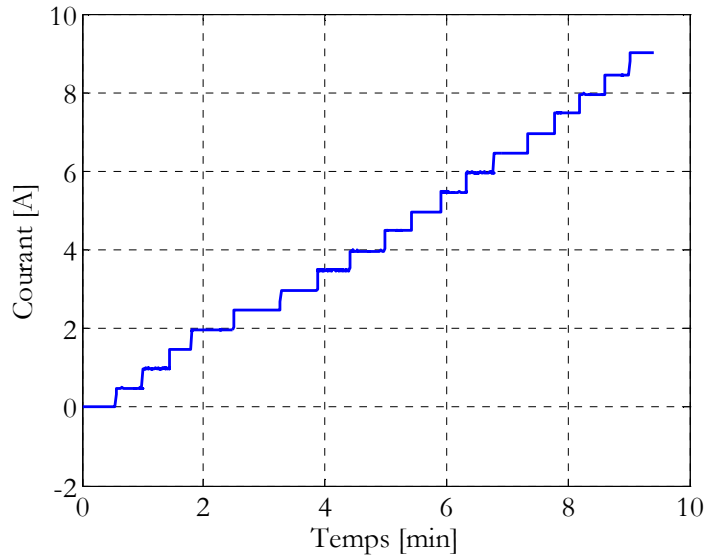


Figure 4.38 Profil de courant du test de polarisation à  $755^{\circ}\text{C}$  en mélange de gaz

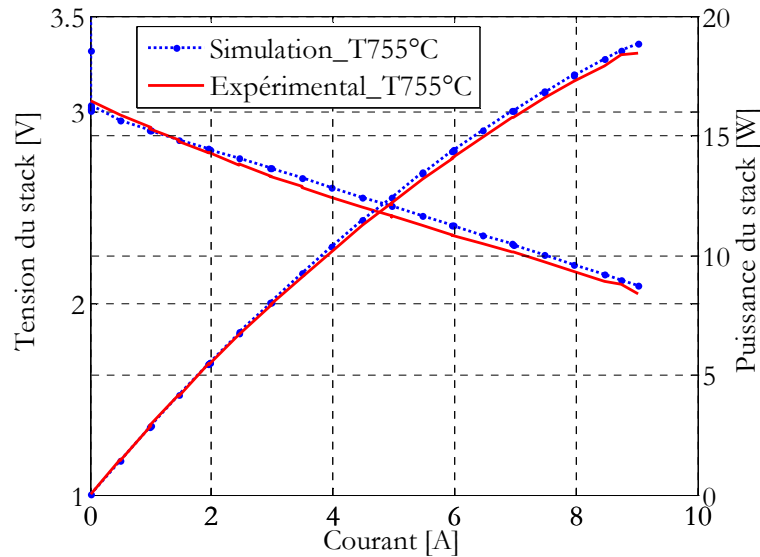


Figure 4.39 Courbe de polarisation à  $755^{\circ}\text{C}$  en mélange de gaz (expérimental et simulation)

Les figures 4.40 et 4.41 montrent les résultats du modèle fluide. Lorsque la pile débite un courant, la température à l'intérieur des canaux augmente ce qui provoque une augmentation de la pression totale à l'entrée des canaux. Les résistances fluidiques développées sont fonction de la température et du courant (débit consommé des réactifs) et les résultats de simulation montrent bien l'augmentation de la pression d'entrée des canaux. Les pressions d'entrée simulées sont en accord avec les pressions d'entrée expérimentales ce qui prouve que les résistances fluidiques sont bien l'image des pertes de charge dans les canaux.

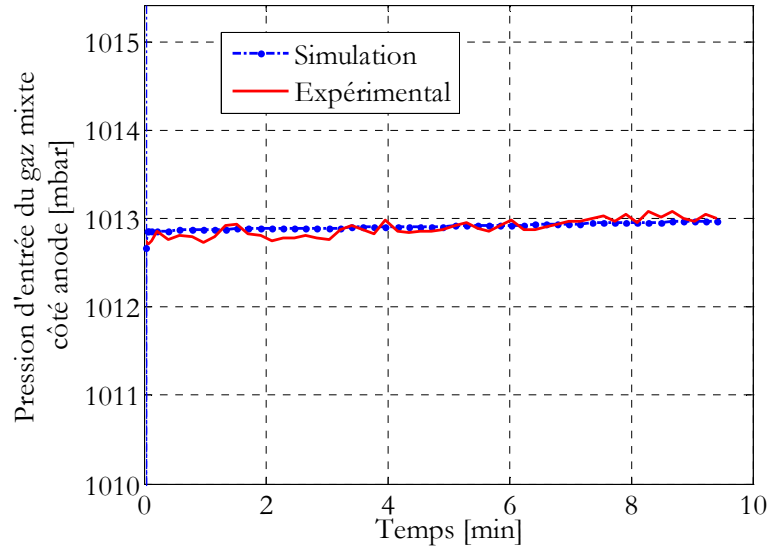


Figure 4.40 Pression d'entrée anodique (expérimental et simulation)

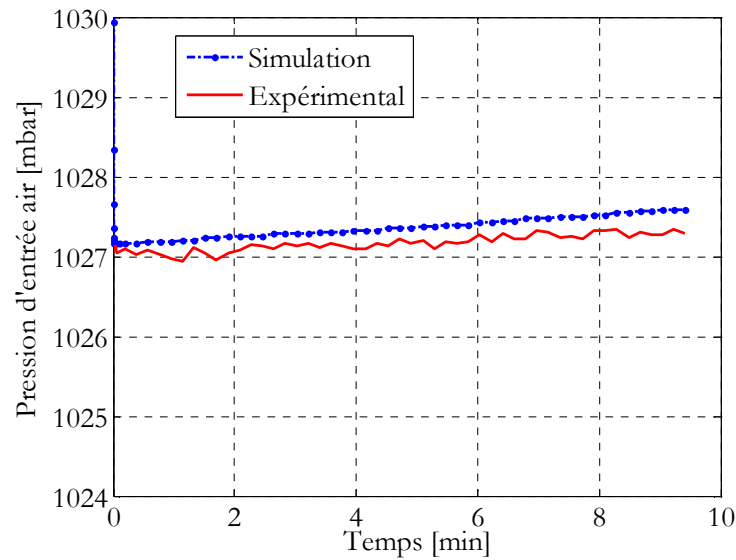


Figure 4.41 Pression d'entrée cathodique (expérimental et simulation)

La figure 4.42 montre le résultat de simulation des pressions partielles des espèces chimiques côté anode. Au cours du test, lorsque le courant augmente, les consommations d'hydrogène et de monoxyde de carbone augmentent (réaction de l'oxydation de l'hydrogène et la réaction du gaz à l'eau), ce qui diminue considérablement les pressions partielles d'hydrogène et de monoxyde de carbone. En revanche, les quantités d'eau et de dioxyde de carbone augmentent dans les sites catalytiques, ce qui provoque une augmentation de ces pressions partielles.

L'expression (2.34) donne les débits molaires consommés au sein du canal, dont chaque espèce chimique a un débit molaire de consommation qui est fonction de la température (valeur de  $y$ ) et du courant ( $y$  et  $q_{H_2}$ ) et la variation de la pression partielle de chaque espèce chimique est équivalente à la variation de son débit molaire ( $dp/dt = (RT/V) \cdot dn/dt$ ) ; pour cette raison les pressions partielles évoluent dans le sens des débits molaires de consommation.

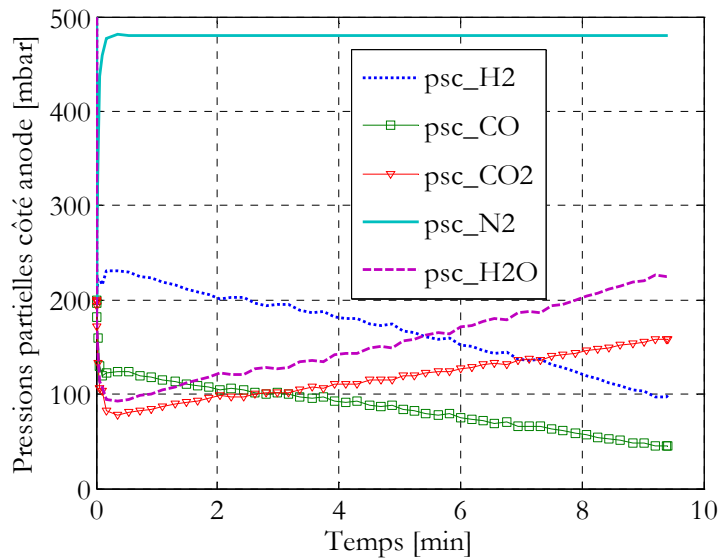


Figure 4.42 Pressions partielles des espèces chimiques à l'anode à l'interface anode/électrolyte

La figure 4.43 donne les pressions partielles côté cathode. Le débit molaire d'oxygène qui réagit provoque une diminution de sa pression partielle. La pression totale en sortie est constante et la quantité d'oxygène diminue donc la pression partielle d'azote augmente.

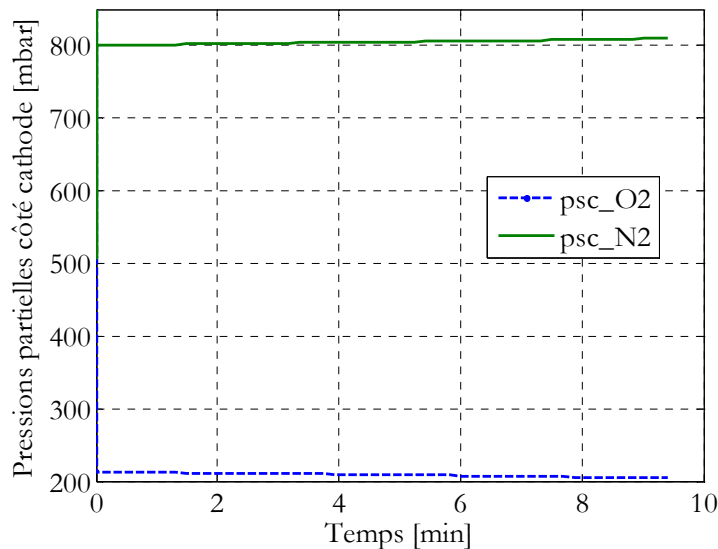


Figure 4.43 Pressions partielles des espèces chimiques à la cathode

La validation en mélange de gaz a été réalisée pour d'autres consignes de température du four (770°C et 785°C). Les figures 4.44 et 4.45 montrent les courbes de polarisation expérimentales et simulées à 770°C et 785°C. Lorsque le courant est compris entre 0A et 5A, l'écart entre simulation et expérimentation ne dépasse pas 40mV ; en revanche à partir de 5A, l'écart augmente jusqu'à 100mV soit 3,3%. L'écart constaté entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux est dû aux erreurs de calage des constantes (principalement A et B), à l'incertitude du modèle fluide (pressions partielles) et aux erreurs des valeurs de température de simulation données par le modèle thermique.

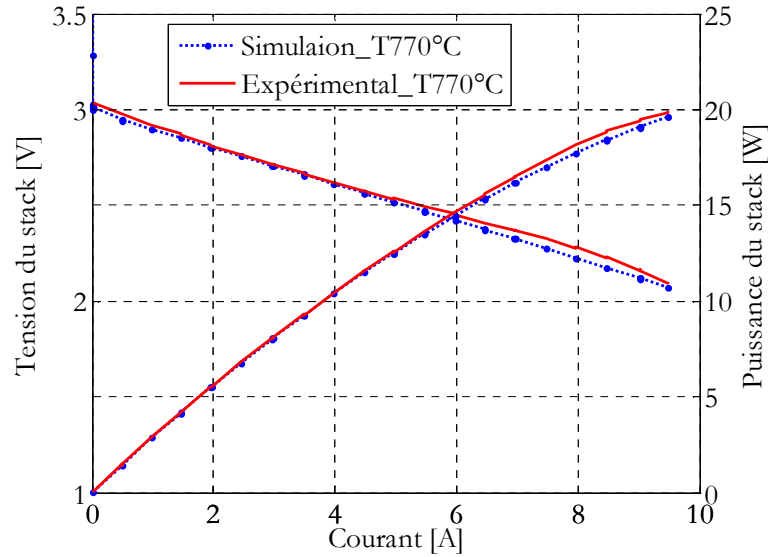


Figure 4.44 Courbe de polarisation en mélange de gaz à 770°C  
(expérimental et simulation)

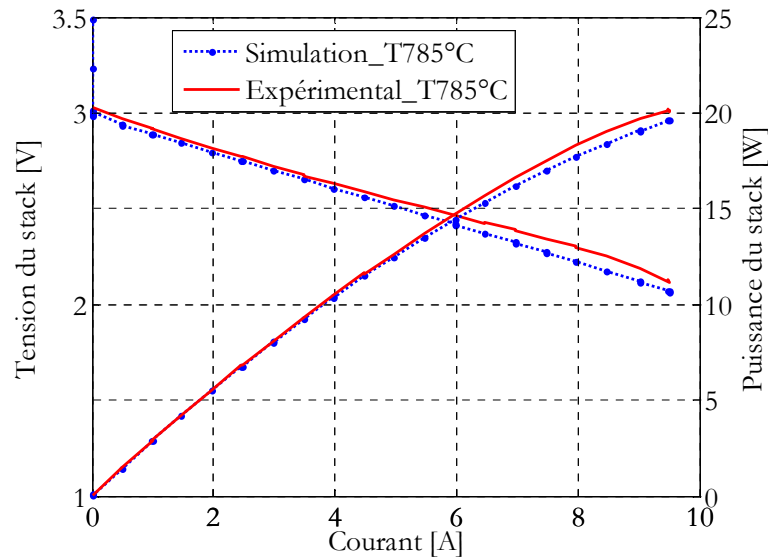


Figure 4.45 Courbe de polarisation en mélange de gaz à 770°C  
(expérimental et simulation)

## 4.4 VALIDATION EXPERIMENTALE DE LA PEFC

Dans le cas de la PEFC, les résistances fluidiques ont d'abord été calculées à partir des résultats obtenus en régime statique. Les capacités fluidiques ont été évaluées en dynamique (réponse à un échelon de débit) en déterminant la constante du temps et en connaissant le volume de chaque élément. Cette méthode a été appliquée pour les différents éléments du banc de test (détendeur, humidificateur, régulateur de débit...) et une base de donnée sous Matlab Simulink a été créée.

L'identification et le calage des paramètres fluidiques de la pile est plus accessible. Pour les canaux de la pile, on dispose de plus d'informations sur les débits et les pressions d'entrée et de sortie. Pour les autres éléments des lignes de gaz où le manque d'informations expérimentales sur le débit ou la pression ainsi que sur les paramètres géométriques rend l'identification fluide difficile. Certains éléments des lignes de gaz ont été identifiés par estimation du volume géométrique ou des pertes de charge.

Deux types de profil ont été utilisés pour valider les résultats de simulation : un profil de courant constant ( $I=40A$ ) et un profil standard de transport (J227).

### 4.4.1 Validation expérimentale en courant stabilisé

Un courant constant de charge de 40A a été appliqué à une pile à trois cellules (ZSW). Il correspond à une densité de courant de  $0,4A/cm^2$ . Le circuit de sortie anodique est en mode fermé, grâce à une électrovanne placée à la sortie anodique. Une purge est réalisée à la sortie anodique dès qu'une cellule de la pile atteint 480mV. Le débit d'hydrogène est maintenu constant et pendant la purge (environ 5 secondes) le débit augmente pour évacuer l'azote et l'eau qui sont accumulés dans l'anode. Le débit d'air est maintenu constant pour avoir un facteur d'utilisation de 20%. La température de la pile est maintenue constante à 58°C. La pression amont côté air est également constante et égale à 1350mbar ; le débit a été réglé à 10,1Nm<sup>3</sup>/min.

Les figures 4.46 à 4.50 montrent les résultats de simulation et les résultats expérimentaux. La figure 4.46 montre la réponse en tension en mode fermé. La tension change avec le temps sous une forme exponentielle. Au début, la purge n'est pas encore réalisée c'est pour cette raison qu'on remarque une différence entre simulation et expérimentation. Dès la première purge, la tension simulée prend une valeur initiale puis décroît sous forme exponentielle et la simulation devient synchronisée avec l'expérimentation.

Les figures 4.47 et 4.48 montrent le résultat de simulation du débit d'entrée d'hydrogène. Le débit d'hydrogène simulé est en accord avec l'expérience. Entre deux purges, le débit est constant équivalent à la consommation réelle de la pile en hydrogène. Pendant la purge et à l'ouverture de l'électrovanne de sortie, le débit d'entrée expérimental d'hydrogène augmente et la simulation reproduit le phénomène. Les figures 4.49 et 4.50 montrent la pression d'entrée anodique. Entre deux purges, lorsque le débit d'hydrogène est constant, la pression d'entrée anodique est constante et lorsque l'électrovanne de sortie s'ouvre, le débit d'hydrogène augmente ce qui diminue la pression à l'entrée anodique. Entre les deux purges, l'écart entre simulation et expérimentation est faible par contre pendant la purge, cet écart augmente. Il peut être facilement expliqué car les résistances fluidiques sont prises constantes dans le modèle, malgré le caractère de non-linéarité d'un tel phénomène. Au cours de la purge, le débit est beaucoup plus important que celui d'un point de fonctionnement constant et le modèle linéaire ne peut pas traduire exactement la chute de pression pendant la purge. Pour plus de précision sur le modèle, il aurait fallu introduire une résistance non linéaire.

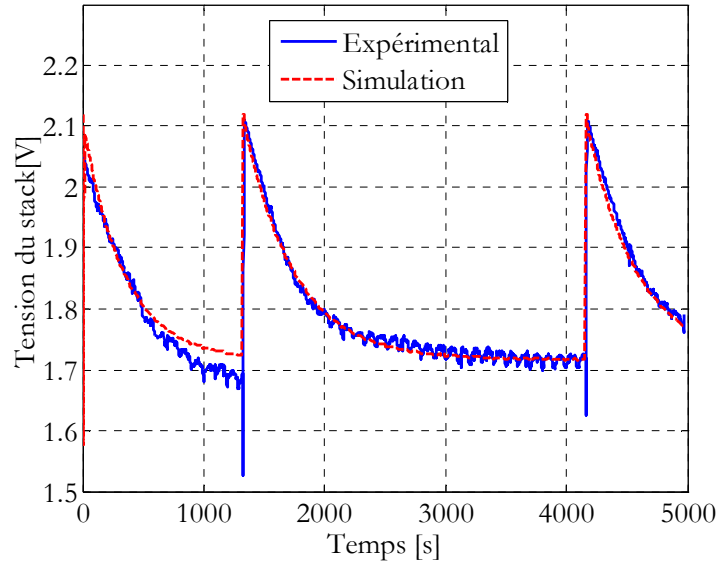


Figure 4.46 Tension du stack en mode fermé à  $I=40A$   
(expérimental et simulation)

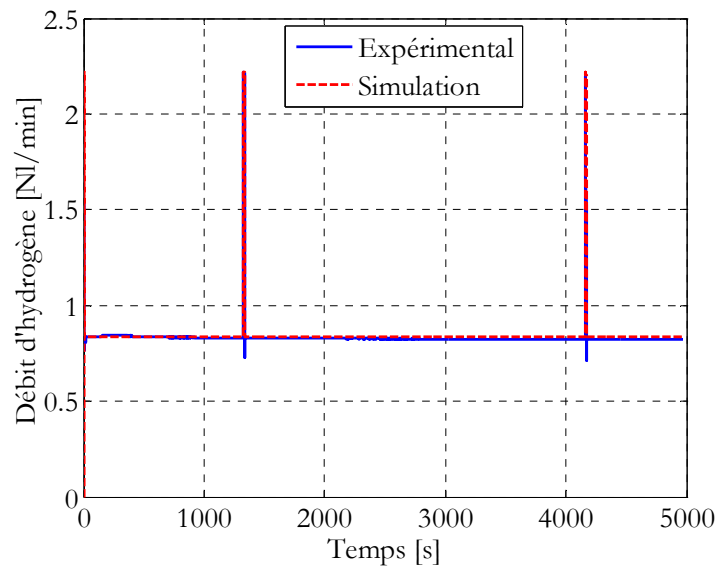


Figure 4.47 Débit d'entrée d'hydrogène  
(expérimental et simulation)

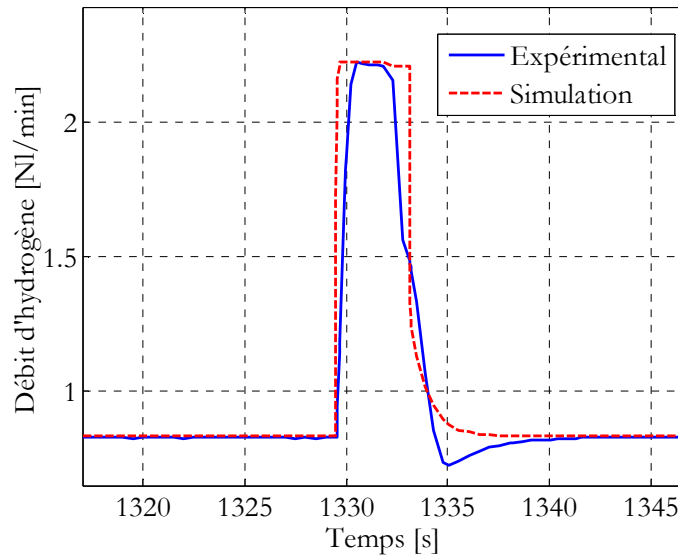


Figure 4.48 Débit d'entrée d'hydrogène pendant la purge (expérimental et simulation)

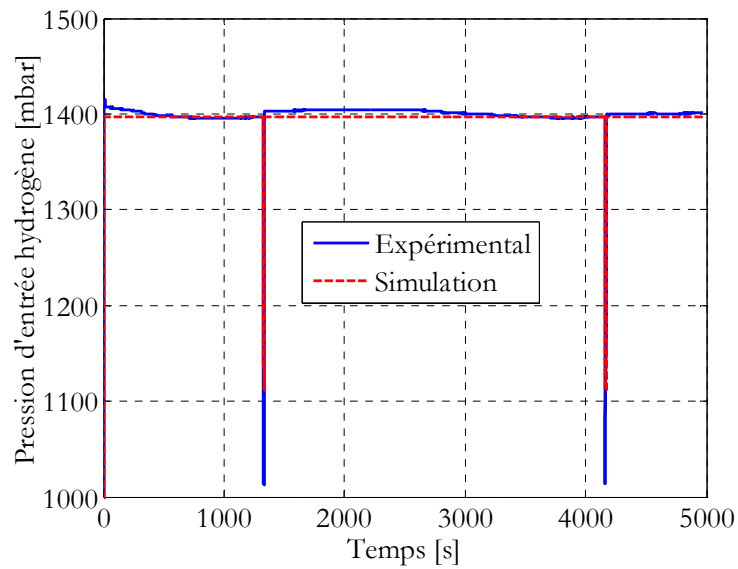


Figure 4.49 Pression d'entrée d'hydrogène (expérimental et simulation)

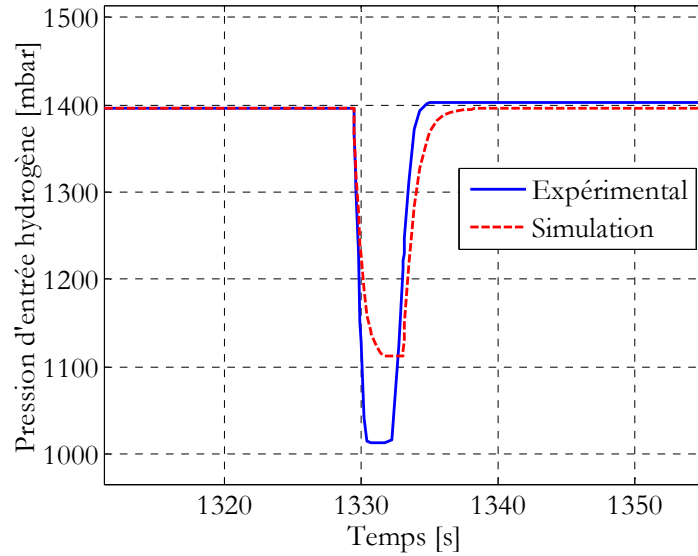


Figure 4.50 Pression d'entrée d'hydrogène pendant la purge (expérimental et simulation)

#### 4.4.2 Validation en profil de transport

Le profil standard (temps – vitesse) qui a été pris en considération est le J227. Il a été traduit en un profil de courant en fonction du temps imposé par un moteur électrique de traction d'un véhicule à l'aide d'un logiciel de simulation développé par le laboratoire INRETS LTE. Une adaptation à l'échelle d'une puissance de 100W de la pile testée a été utilisée (Figure 4.51). Le profil de courant sera par la suite programmé pour avoir un courant de charge similaire. Le circuit d'air est en mode ouvert et le débit d'air est maintenu constant à 20% d'utilisation correspond à un courant maximal de 48A. Le débit et la pression d'air en simulation et en expérimentation sont constants. Le circuit d'hydrogène est en mode fermé et le débit d'hydrogène envoyé à la pile est équivalent au courant de la charge.

La figure 4.52 montre la tension de la pile en simulation et en expérimentation. A  $I=0A$ , les deux tensions sont égales, parce que la tension simulée donne directement la tension à vide  $U_0$ . Lorsque le courant augmente (phase transitoire d'accélération) la tension simulée diminue et produit le même effet que celui constaté dans l'expérimentation. A courant constant (autour de 9A), un écart de 100mV est constaté entre les tensions simulée et expérimentale. Cet écart est dû principalement à l'erreur de calcul de la résistance de polarisation. La tension de la pile est extrêmement sensible à ce paramètre qui a été calculé pour une valeur de 40A et est maintenu constant. Les figures 4.54 et 4.55 montrent le débit et la pression d'entrée d'hydrogène. Le débit d'hydrogène envoyé à la pile correspond au courant débité et le débit et la pression d'entrée confirment la validité du modèle fluide. La légère différence entre simulation et expérimentation est due aux résistances fluidiques qui sont considérées constantes. Dans la phase transitoire, les capacités fluidiques sont minutieusement calées pour suivre la dynamique fluide.

Dans la simulation et l'expérimentation, les purges ne se produisent pas parce qu'on travaille à une valeur moyenne de courant d'environ 8A et l'accumulation de l'eau et de l'azote au sein de l'anode est faible. En expérimentation, on remarque une légère baisse de la tension de la pile au cours de plusieurs cycles.

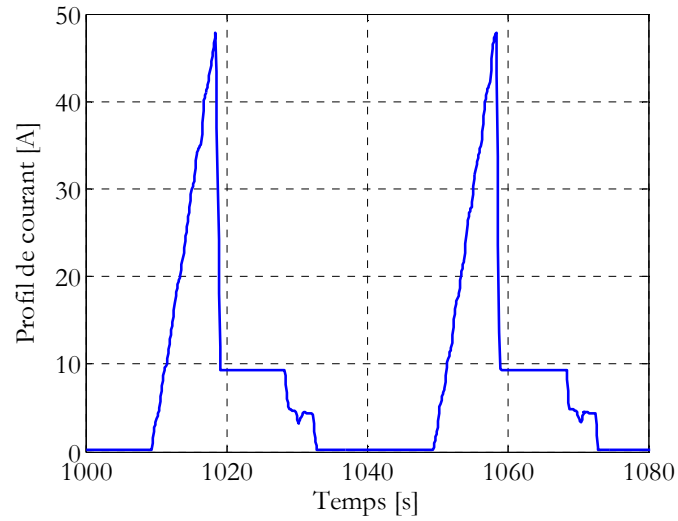


Figure 4.51 Profil de courant J227

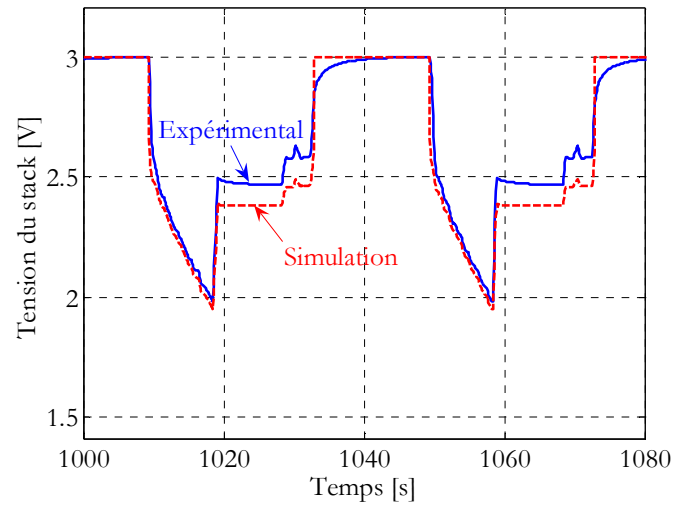


Figure 4.52 Réponse de tension (expérimental et simulation)

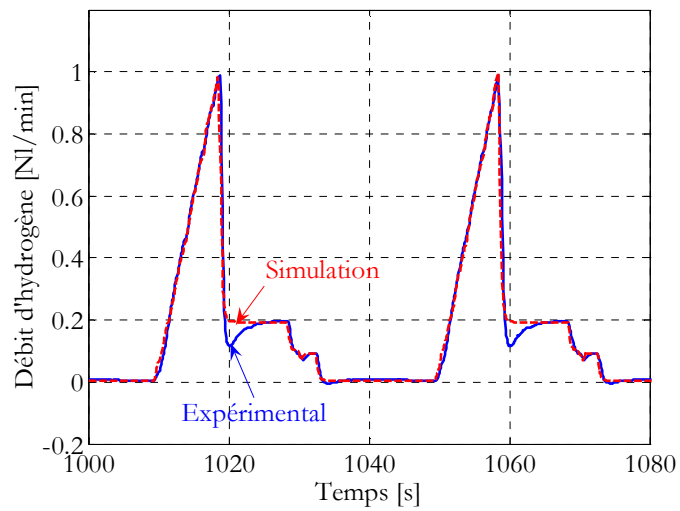


Figure 4.53 Débit d'entrée d'hydrogène (expérimental et simulation)

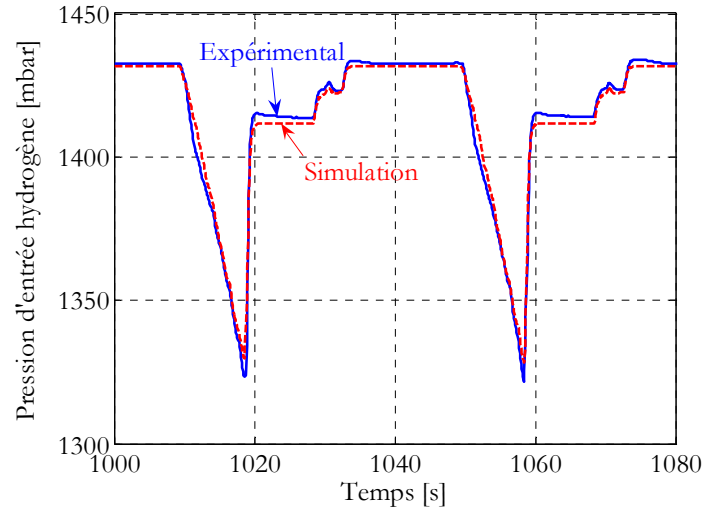


Figure 4.54 Pression d'entrée d'hydrogène (expérimental et simulation)

#### 4.4.3 Moto-compresseur/pile PEFC

Dans les applications embarquées de pile à combustible, le débit d'air est assuré par un moto-compresseur. Au niveau de la consommation énergétique, le moto-compresseur est le plus gourmand des auxiliaires de la pile, il représente environ 80% de la consommation de l'ensemble des auxiliaires. Le choix du type de moto-compresseur dépend de la pression de refoulement et des besoins en air qui déterminent une capacité de production mais également de la qualité d'air recherchée (exempt d'huile). Le choix se fait aussi en fonction de la gamme de puissance de la PàC et de la plage de fonctionnement (plages de pression et de débit). Pour optimiser la consommation des auxiliaires et maîtriser l'énergie d'un système à pile à combustible embarqué, un modèle simple du moto-compresseur a été développé ; il est basé sur un modèle déjà disponible au sein de l'équipe [TEK04]. Le compresseur choisi est à palettes (de construction simple et moins coûteux) ; pour l'entraînement du compresseur un moteur synchrone à aimants permanents (MSAP) est utilisé. Un couplage en simulation entre le moto-compresseur et les modèles de la pile (fluidique et électrique) a été réalisé. Une simplification a été apportée au modèle du moto-compresseur, afin de calculer le rendement global du système ainsi que la consommation électrique du moto-compresseur à courant stabilisé ( $I=40A$ ) et en profil de courant/vitesse. On considère que le moteur est en régime permanent et on ne s'intéresse plus à sa dynamique (démarrage, arrêt). On considère qu'il a un rendement mécanique maximal égal à 0.8. Le modèle du compresseur a été simplifié à une fonction de transfert du premier ordre. Cette fonction de transfert est valable uniquement dans la gamme de débit massique considérée pour alimenter la pile (profil de courant stabilisé et profil de transport). La figure 4.55 montre la réponse à un échelon de vitesse du moteur MSAP. Le régulateur utilisé est du type proportionnel intégral.

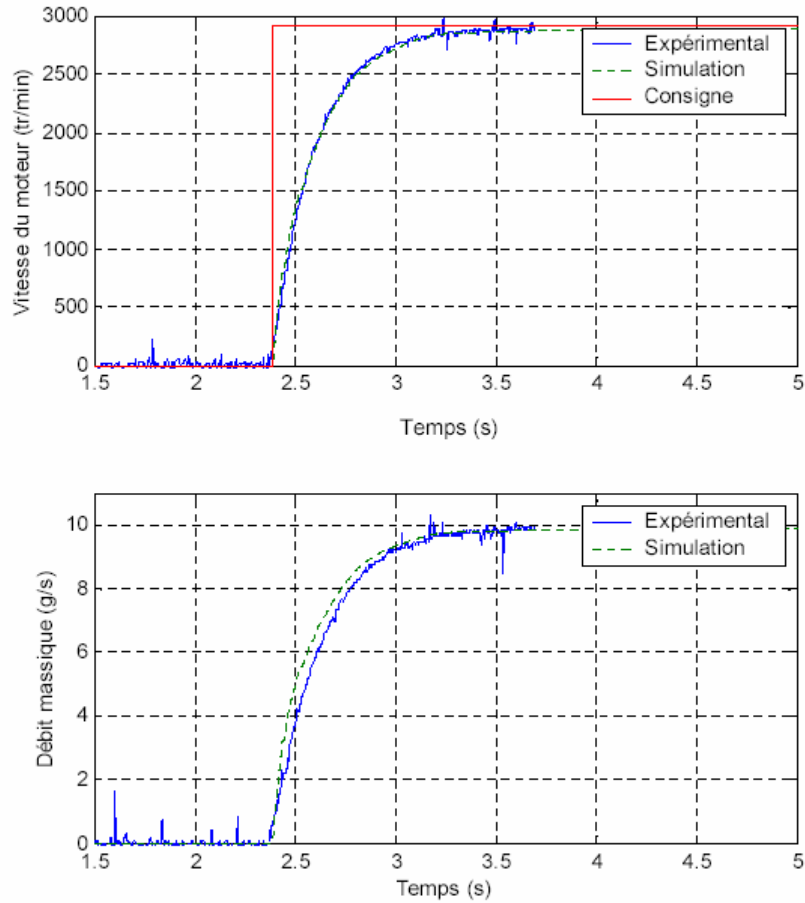


Figure 4.55 Vitesse d'entrainement et débit massique du compresseur [TEK04]

La fonction de transfert calculée du compresseur entre la vitesse et le débit massique est donnée par l'expression (4.21) :

$$FT_{\text{compresseur}} = \frac{0.00395}{1 + 0.26s} \quad (4.21)$$

La figure 4.56 montre la comparaison entre la fonction de transfert calculée du compresseur et le modèle du compresseur complet [TEK04] sur un échelon montant et descendant de la vitesse. Cette fonction de transfert est valable dans la gamme de débit et de pression des tests réalisés sur la PEFC.

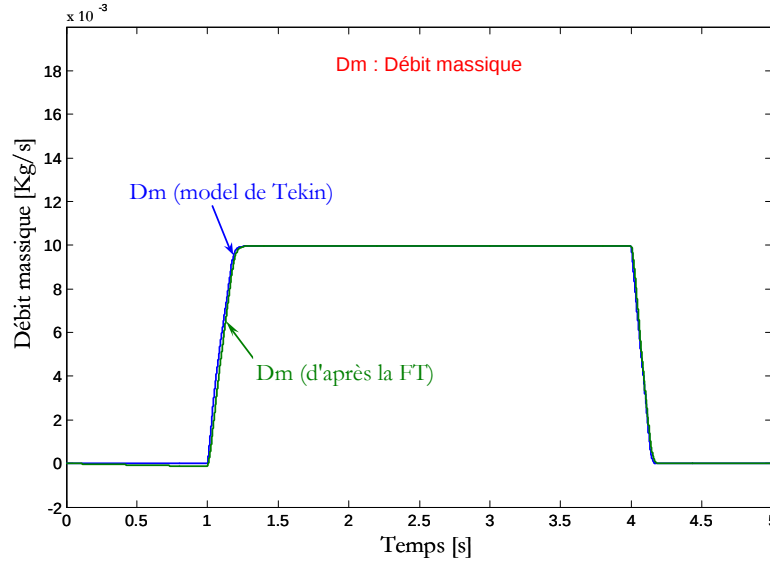


Figure 4.56 Comparaison entre la fonction de transfert du compresseur et le modèle de M. Tekin

La figure 4.57 montre le schéma de simulation de l'ensemble moto-compresseur/pile à courant stabilisé 40A en mode fermé. Le débit d'air de 11Nm<sup>3</sup>/min est assuré par la régulation de vitesse de rotation du moteur. Les modèles fluidique et électrique restent inchangés sauf pour la ligne d'air qui est alimentée par le moto-compresseur au lieu d'un détendeur et d'un régulateur de débit (cas du banc de test). Les équations de la machine synchrone à aimant permanent sont détaillées dans l'annexe A.7.

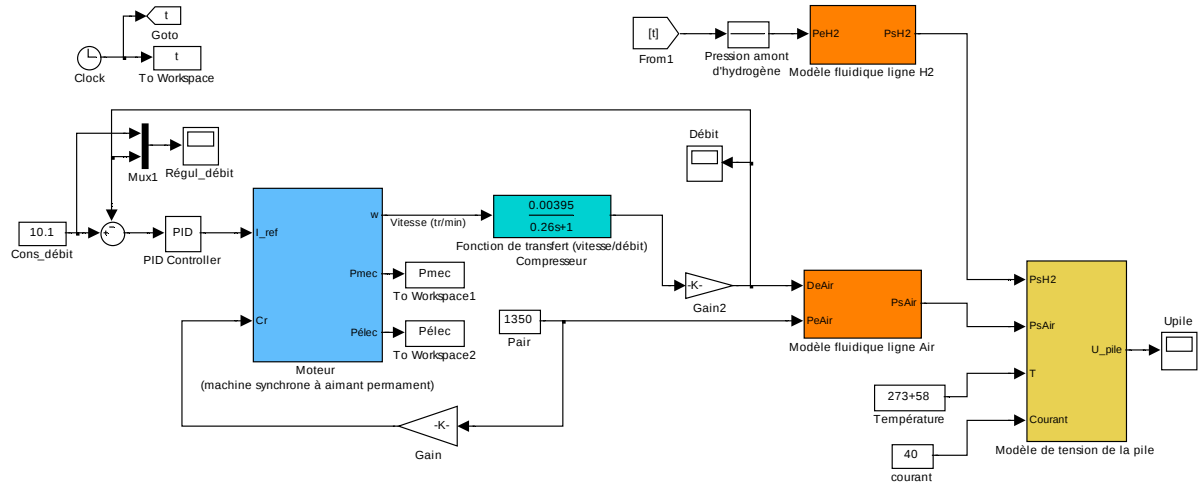


Figure 4.57 Schéma de simulation de l'ensemble moto-compresseur/ pile en courant stabilisé

La réponse en tension simulée en mode fermé n'est pas modifiée par rapport à la figure 4.47 parce que le modèle fluidique et électrique n'a pas été changé et la pression d'air est maintenue constante par le compresseur. La figure 4.58 montre la puissance électrique instantanée de la pile. Le débit d'air est maintenu constant et en régime permanent, le moteur tourne à une vitesse constante de 55 tr/s. On considère que la consommation des auxiliaires hormis le moto-compresseur est négligeable. En mode fermé ( $I=40A$ ) le moto-compresseur consomme 20% de la puissance électrique délivrée par la pile.

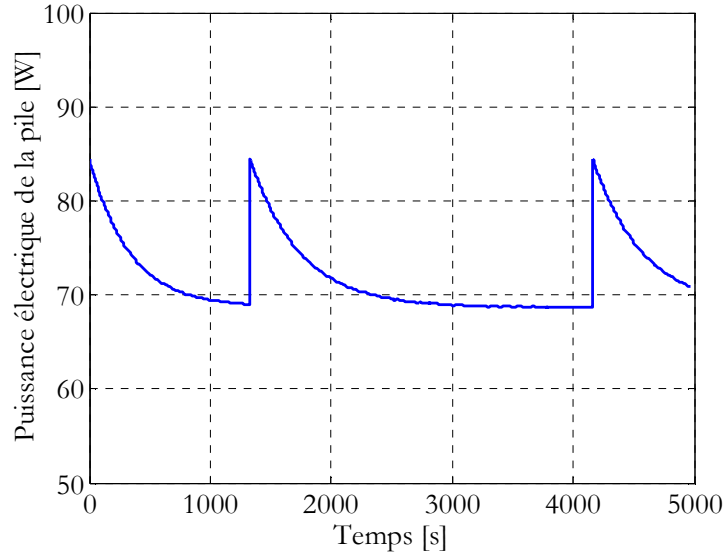


Figure 4.58 Puissance électrique de la pile en mode fermé (I=40A)

Le rendement électrique  $\eta_{el}$  du générateur à pile (moto-compresseur/pile) est calculé par le rapport entre la puissance électrique de l'ensemble (pile+moto-compresseur) et la variation de l'enthalpie du combustible (expression (4.22)).

$$\eta_{el} = \frac{U_{stack} \times I_{stack} - P_{elec(motor-compressor)}}{\dot{n}_{hydrogène} \times \Delta H_f^0(H_2O(g))} \quad (4.22)$$

$\dot{n}_{hydrogène}$  est le débit molaire de l'hydrogène à l'entrée de la pile et  $\Delta H_f^0$  (=241.82kJ/mol) l'enthalpie de formation de l'eau dans les conditions standards de pression et de température. On suppose que le débit molaire est donné dans les conditions normales de pression et de température et l'expression (4.23) est utilisée :

$$\eta_{el} = \frac{U_{stack} \times I_{stack} - P_{elec(motor-compressor)}}{\frac{\dot{V}_{hydrogène}}{1000 \times 60} \times \frac{p}{R \times T_{273}} \times \Delta H_f^0(H_2O(g))} \quad (4.23)$$

$\dot{V}_{hydrogène}$  est le débit d'entrée d'hydrogène donné en Nl/min,  $p=101325$ Pa et  $T_{273}=273$ K.

La figure 4.59 montre le rendement électrique instantané du générateur à PàC et la figure 4.60 donne un zoom sur le rendement pendant la purge. Le rendement électrique moyen du générateur est environ 45%.

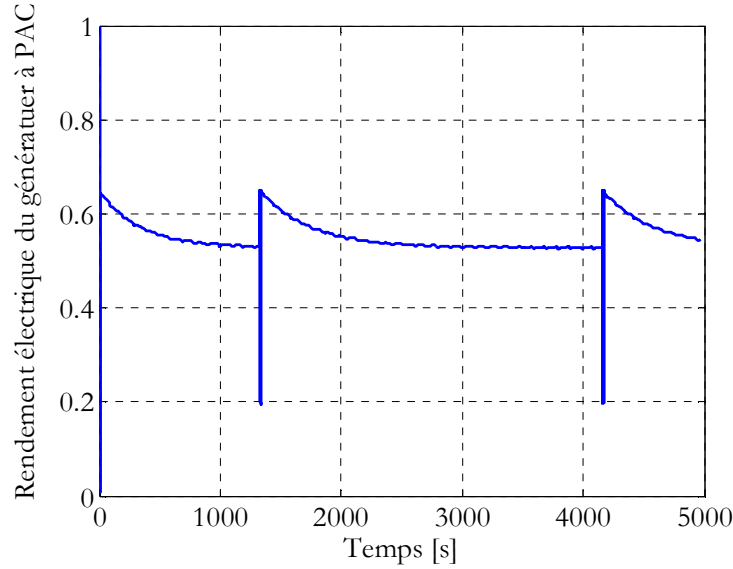


Figure 4.59 Rendement électrique instantané du générateur à PàC en mode fermé

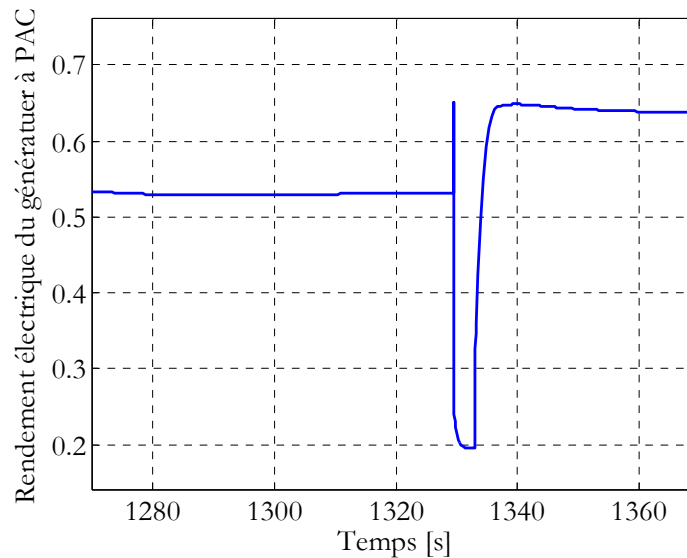


Figure 4.60 Zoom sur le rendement électrique instantané pendant la purge

Le générateur PàC a été simulé pour le profil de transport J227. La régulation de vitesse de rotation du moteur est pilotée par la consigne de débit (équivalent au profil de courant J227). La figure 4.61 montre la puissance électrique de la pile instantanée et la figure 4.62 donne le rendement électrique instantané du générateur à PàC. A courant nul, équivalent au débit d'hydrogène nul, le rendement électrique du générateur instantané est inaccessible et le rendement est calculé uniquement sur un cycle. Le rendement moyen est estimé à 60%.

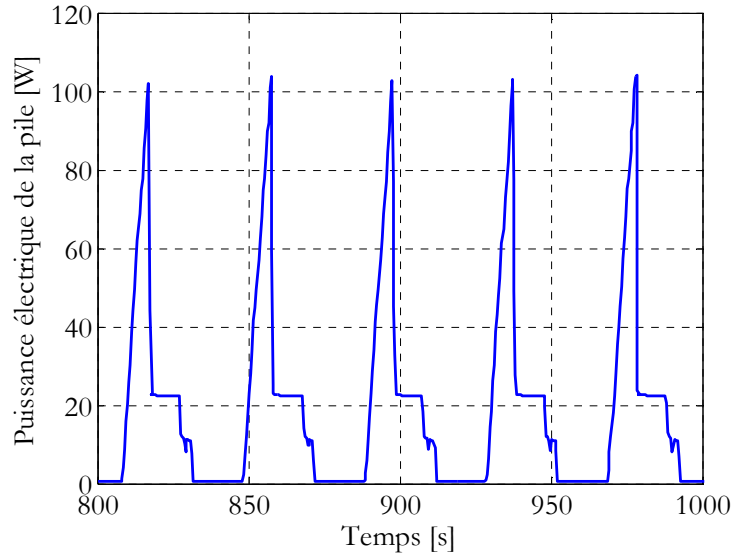


Figure 4.61 Puissance électrique de la pile pour le profil de transport J227

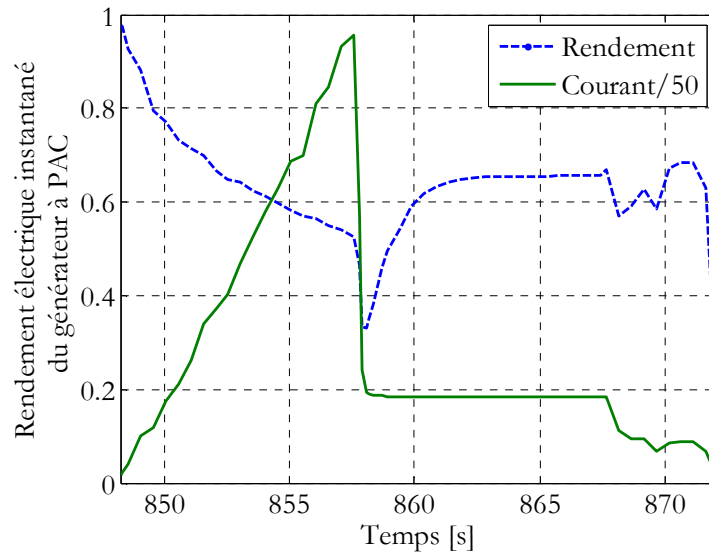


Figure 4.62 Rendement électrique instantané

## 4.5 CONCLUSION

Ce chapitre présente les moyens utilisés pour l'identification des paramètres de la modélisation et les validations expérimentales. Il est présenté en deux parties : la première est réservée à la SOFC et la deuxième est dédiée à la PEFC.

Pour la SOFC, l'identification des paramètres fluidiques a été basée sur des tests expérimentaux puis exprimée en fonction de la température et du courant (ou débit consommé au sein de la pile). L'identification des paramètres thermiques est basée sur les paramètres géométriques et physiques de la pile. L'identification des paramètres électriques utilise des méthodes numériques (régression, moindre carré) pour calculer l'ensemble des constantes du modèle électrique. La validation expérimentale de la SOFC est réalisée en hydrogène pur et en mélange de gaz. Les

températures des nœuds ont été calculées puis introduites dans les modèles fluide et électrique. Les évolutions de température dans l'anode, la cathode et l'électrolyte en fonction du courant ont été présentées. Les pressions totales et pressions partielles des espèces chimiques sont données ainsi que la tension de la pile. Les températures de sortie de gaz ont été choisies pour valider le modèle thermique ; les pressions totales d'entrée de gaz sont utilisées pour valider le modèle fluide alors que la tension de la pile sert à valider le modèle électrique.

Pour la PEFC, la température est considérée constante et seuls les modèles fluide et électrique ont été présentés. L'identification des paramètres fluidiques est basée sur des tests en statique et en dynamique du débit d'entrée de gaz (échelon de débit) et les résistances fluidiques sont considérées constantes. L'identification des paramètres électriques est basée sur des calculs analytiques (régression et résolution numérique de système d'équation). La validation expérimentale est présentée avec deux profils de courant : courant stabilisé de 40A et un profil de transport J227. Les pressions et débits d'entrée de gaz sont utilisés pour valider le modèle fluide et la tension de la pile sert à valider le modèle électrique.

Pour les applications transport, un modèle simplifié de moto-compresseur basé sur le modèle de M. Tekin a été développé. Les résultats de simulation (pression, débit et tension) sont proches des résultats de simulation trouvés dans le cas où la pile est alimentée par un système détendeur/régulateur de débit d'air. On considère que la puissance consommée par les auxiliaires est similaire à celle consommée par le moto-compresseur (le plus gourmand des auxiliaires). Le rendement moyen pour un courant stabilisé de 40A est d'environ 45% ; en revanche pour le cas d'un profil de transport J227 il atteint 60%.



# Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, un outil de modélisation macroscopique a été mis en œuvre grâce à l'analogie entre le domaine électrique, thermique et fluide. Cette méthode constitue un outil de modélisation simple, évolutif et efficace. Les circuits électriques équivalents développés pour chaque modèle (fluide ou thermique) permettent la mise en série ou en parallèle des piles, ils tiennent compte de la conception des piles (la géométrie de la cellule influence les paramètres fluidiques et les matériaux utilisés modifient les paramètres thermiques) et sont adaptés à la simulation d'un système à PàC et à la mise en série ou en parallèle de stacks de dynamiques thermique et fluide différentes (exemple : couplage de SOFC et PEFC).

Le travail de cette thèse a été présenté en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, une introduction générale sur les piles à combustible a été donnée. Cette première partie a été l'occasion de donner quelques explications sur chaque pile en général et plus en détail sur les deux piles étudiées dans cette thèse (SOFC et PEFC). Le principe de fonctionnement pour ces deux piles a été détaillé avec les réactions chimiques appropriées. Une présentation des composants de la cellule de chaque pile a été donnée et les influences des paramètres (température, pression...) sur les performances de chaque pile ont été évoquées. Une présentation de différentes approches de modélisation dans la littérature pour les deux piles a été faite en deux parties : une première partie a été consacrée à la SOFC qui comporte les modèles majeurs développés jusqu'à présent allant des modèles empiriques jusqu'aux modèles multidimensionnels ; une deuxième partie a été consacrée aux approches de modélisation qui existent dans la littérature pour la PEFC. Cette dernière partie a été complétée par la liste des approches de modélisation développées au sein de notre laboratoire.

Le deuxième chapitre présente les approches de modélisation adoptées pour cette thèse. Une modélisation par une analogie entre le domaine électrique et le domaine fluide ou thermique a été adoptée, basée sur une analogie formelle entre les grandeurs électriques et les grandeurs fluidiques et thermiques. Chaque canal d'écoulement fluide ou chaque élément de conditionnement de fluide a été modélisé par un circuit électrique équivalent et des blocs sous Simulink™ ont été créés. Ces blocs ont permis de concevoir une bibliothèque de composants (des canaux de la pile ou des éléments de conditionnement de fluide dans le cas d'un banc de test ou d'un système). La modélisation fluide a permis de simuler les pertes de charges dans chaque élément fluide et de calculer la pression totale du gaz au milieu de chaque canal ainsi que les pressions partielles des espèces chimiques dans les interfaces électrode/électrolyte. La modélisation thermique est basée sur les réseaux nodaux (15 nœuds dans la cellule). Cette méthode de modélisation conduit à un circuit électrique équivalent qui prend en compte les transferts de chaleur par conduction, par convection, par rayonnement et par transport de masse. Un fichier Matlab™ a été développé pour calculer les températures des nœuds du système. Un organigramme de calcul des températures des quinze nœuds a été donné pour comprendre les étapes de calcul jusqu'à la convergence des valeurs. La modélisation électrique pour les deux piles est basée sur des équations en fonction de la température, du courant et des pressions partielles.

Le troisième chapitre a présenté les moyens d'essai et les résultats expérimentaux obtenus. Pour la pile SOFC, un banc de test de faible puissance (inférieure à 1kW) a été développé et une présentation générale du banc a été détaillée. Le fabricant suisse HTceramix a été choisi pour fournir les piles. Plusieurs piles de technologie différente ont été testées (trois de type R-design à combustion non contrôlée des gaz d'échappement et deux de type S-design avec collection des gaz d'échappement). Pour la PEFC, un banc déjà développé au sein du laboratoire a été utilisé pour relever des grandeurs expérimentales. Les tests expérimentaux ont été riches et variés et ont permis d'identifier et de valider les modèles développés.

Le quatrième chapitre a présenté les méthodes d'identification des paramètres de modélisation et la validation des modèles. Une comparaison entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux a été faite. Cette partie du manuscrit a montré que les approches de la modélisation adoptée sont efficaces et les résultats comparatifs montrent que les résultats de simulation sont proches des résultats expérimentaux.

Ce travail a abouti à établir une bibliothèque de composants d'un système pile à combustible. Tout d'abord, les éléments-clés que sont les stacks eux-mêmes ont été déclinés en stack SOFC et stack PEFC. Les deux types de stack SOFC testés et modélisés ont montré la portabilité de la méthode développée, qui peut donc s'adapter aisément à la technologie du stack considéré, avec une connaissance limitée des paramètres internes de la pile. De plus, un modèle simple de compresseur a également été développé permettant l'alimentation du circuit comburant des piles. Un modèle de pompe peut être aisément déduit du modèle de compresseur. Enfin, des modèles de vannes, de conduites, de détendeurs, s'appuyant sur le même principe de modélisation sont également disponibles [CHN04].

Le comportement thermique de la pile SOFC a été pris en compte dans le modèle. Par contre, celui de la pile PEFC intègre la température comme une entrée et l'identification des paramètres a été faite à la température nominale de fonctionnement. Aussi, un modèle thermique de la pile PEFC pourrait être introduit. La principale difficulté réside dans le couplage fort avec le comportement fluide et dans le caractère diphasique des écoulements puisque, dans ce domaine de température, des phénomènes de condensation et d'évaporation interviennent.

D'autres composants méritent d'être considérés :

- Concernant la gestion thermique du générateur, un modèle d'échangeur de chaleur est indispensable. En première approximation, un modèle assez simple peut être envisagé en considérant un coefficient de transfert de chaleur constant et la surface d'échange connue.
- Concernant l'alimentation en combustible, les éléments de traitement des gaz doivent être modélisés dès que l'on s'écarte du cas idéal de l'hydrogène pur. Dans le modèle de la SOFC, le reformage interne a été pris en compte. Une démarche similaire peut être adoptée pour développer un modèle de reformeur externe. Une unité de désulfuration doit être ajoutée si le combustible initial contient des composés soufrés. Dans le cas d'une pile PEFC s'ajoute l'étape d'oxydation du monoxyde de carbone puisque les taux de CO admissibles sont de l'ordre de quelques dizaines de ppm.
- Concernant la gestion électrique, les architectures électriques sont variables selon le type de charge à alimenter ainsi que les modes d'alimentation des auxiliaires. Aussi, différents types de convertisseurs statiques peuvent être rencontrés. Néanmoins, les constantes de temps électriques étant très faibles vis-à-vis de celles des phénomènes thermiques et fluidiques, une approche statique est largement suffisante, comme cela a été le cas pour la modélisation électrique des piles. De plus, s'il s'agit d'évaluer les performances d'un générateur en termes de rendement global, la contribution des convertisseurs statiques est

suffisamment faible pour qu'en première approche on puisse considérer ces composants comme parfaits.

- Des éléments de supervision doivent également être développés afin de définir une stratégie de contrôle et de gestion d'énergie du générateur pile à combustible [VAL06]. Différents modes de contrôle peuvent être envisagés en fonction du critère retenu (puissance de fond constante délivrée par la pile, limitation des rampes de courant, seuil de tension de pile, ...)

La bibliothèque de composants achevée, on disposera d'un outil complet pour l'étude et l'optimisation de l'architecture de systèmes pile à combustible, tenant compte des différents flux d'énergie : électrique, thermique et transfert de masse. L'évaluation du potentiel du couplage série d'une pile SOFC et d'une pile PEFC pourra être menée en fonction des critères de rendement, de masse et de volume embarqué. D'autres types d'hybridation pourront également être investigués, tels que le couplage d'une SOFC avec une turbine à gaz.



## A.1 GEOMETRIE DE LA CELLULE ET PROPRIETES PHYSIQUES

### A.1.1 Géométrie de la cellule SOFC

Les cellules R-design et S-design ont une surface active de 50cm<sup>2</sup> et les épaisseurs de chaque élément de la cellule sont données dans le tableau A.1.1.

Tableau A.1.1 Epaisseur de la cellule R-design et S-design

| Elément          | Epaisseur               | Référence   |
|------------------|-------------------------|-------------|
| Anode            | 500 - 600 $\mu\text{m}$ | [HTceramix] |
| Cathode          | 30 - 50 $\mu\text{m}$   | [HTceramix] |
| Electrolyte      | 3 - 10 $\mu\text{m}$    | [HTceramix] |
| Interconnexion   | 0,5 – 1,5 mm            | [HTceramix] |
| Canal anodique   | 0,5 mm                  | [LAR05]     |
| Canal cathodique | 0,9 mm                  | [LAR05]     |

### A.1.2 Propriétés physique de la cellule

Le tableau A.1.2 donne les propriétés physiques de la cellule SOFC. Les valeurs sont données dans un intervalle à titre indicatif et les données de simulation sont choisies dans ces intervalles. La chaleur spécifique de l'interconnexion est donnée et l'épaisseur de l'anode représente 90% de l'épaisseur de la cellule avec une chaleur spécifique autour de 750 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Tableau A.1.2 Propriétés des matériaux de la cellule [HTceramix]

|                                                           | Anode       | Cathode     | Electrolyte | Interconnexion |
|-----------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )                      | 3000 - 4000 | 2500 - 3500 | 5500 - 6500 | 7000 - 8000    |
| Chaleur spécifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | -           | -           | -           | 400 - 600      |
| Conductivité thermique (W/m.K)                            | 5 - 15      | 0 - 10      | 1 - 4       | 15 - 25        |

### A.1.3 Propriétés physique des gaz [CAL05]

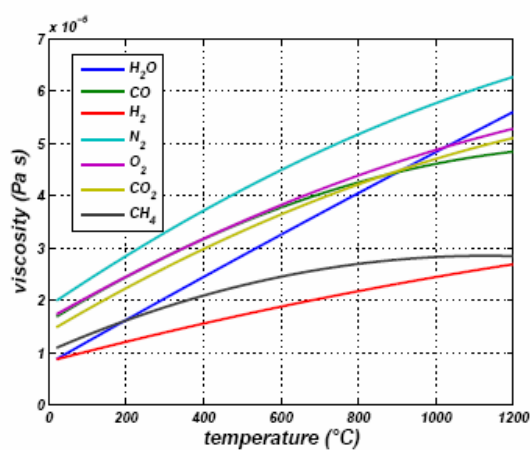


Figure A.1.3.1 Viscosité des gaz en fonction de la température

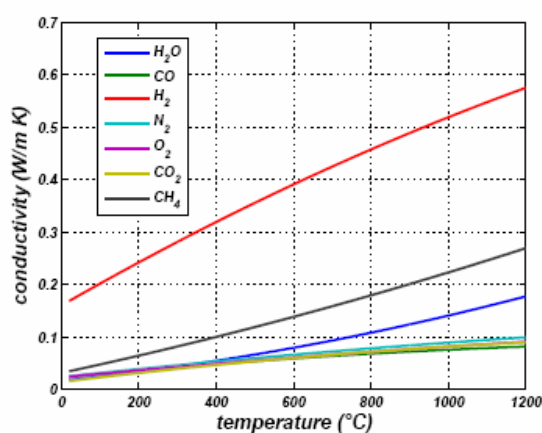


Figure A.1.3.2 Conductivité des gaz en fonction de la température

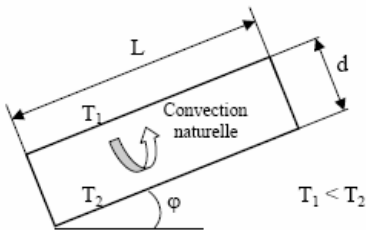
## A.2 LE COEFFICIENT DE TRANSFERT H

Tableau A.2.1 Corrélations pour le calcul de  $h$  en convection forcée [JAN05]

| Géométrie              | Corrélation                                                                                                             |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ecoulement sur un plan | $Nu(x)$ : Nu à la distance $x$ du bord du plan<br>$\overline{Nu}_L$ : Nu moyen sur la longueur $L$ du plan              |
|                        | <u>Ecoulement turbulent :</u><br>$Nu(x) = 0,0288 Re(x)^{0,8} Pr^{1/3}$<br>$\overline{Nu}_L = 0,035 Re_L^{0,8} Pr^{1/3}$ |
|                        | $Re > 5 \cdot 10^5$ et $Pr \geq 0,5$                                                                                    |
|                        | <u>Ecoulement laminaire :</u><br>$Nu(x) = 0,324 Re(x)^{0,5} Pr^{1/3}$<br>$\overline{Nu}_L = 0,628 Re_L^{0,5} Pr^{1/3}$  |
|                        | $Re < 5 \cdot 10^5$ et $10 \geq Pr \geq 0,5$                                                                            |

| Ecoulement dans un tube                             | <p><u>Ecoulement turbulent</u> : <math>Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^n</math></p> <p><math>n = 0,3</math> si <math>\theta_{\text{fluide}} &gt; \theta_{\text{paroi}}</math><br/><math>n = 0,4</math> si <math>\theta_{\text{fluide}} &lt; \theta_{\text{paroi}}</math></p> <p><math>Re &gt; 5000</math> et <math>0,6 &lt; Pr &lt; 100</math></p> <p>Re calculé pour <math>D_H = 4S / P</math> où : S = section de passage du fluide<br/>P = périmètre de contact fluide/paroi</p> <p><u>Ecoulement laminaire</u> : <math>Nu = 1,86 (Re Pr)^{1/3} \left( \frac{D}{L} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14}</math></p> <p>Valable pour <math>Re Pr \frac{D}{L} \geq 10</math> , <math>\mu_p</math> calculé à <math>\theta_p</math></p> |       |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---|---|---------|-------|-------|--------|-------|-------|-----------|-------|-------|--------------|-------|-------|----------------|--------|-------|
| Ecoulement perpendiculaire à un cylindre circulaire | <p><math>Nu = C Re^n Pr^{1/3}</math> , vitesse <math>u_\infty</math> calculée en amont du tube</p> <table><tr><th>Re</th><th>C</th><th>n</th></tr><tr><td>0,4 – 4</td><td>0,989</td><td>0,330</td></tr><tr><td>4 – 40</td><td>0,911</td><td>0,385</td></tr><tr><td>40 – 4000</td><td>0,683</td><td>0,466</td></tr><tr><td>4000 – 40000</td><td>0,193</td><td>0,618</td></tr><tr><td>40000 - 250000</td><td>0,0266</td><td>0,805</td></tr></table>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Re    | C | n | 0,4 – 4 | 0,989 | 0,330 | 4 – 40 | 0,911 | 0,385 | 40 – 4000 | 0,683 | 0,466 | 4000 – 40000 | 0,193 | 0,618 | 40000 - 250000 | 0,0266 | 0,805 |
| Re                                                  | C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | n     |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |
| 0,4 – 4                                             | 0,989                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,330 |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |
| 4 – 40                                              | 0,911                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,385 |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |
| 40 – 4000                                           | 0,683                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,466 |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |
| 4000 – 40000                                        | 0,193                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,618 |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |
| 40000 - 250000                                      | 0,0266                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,805 |   |   |         |       |       |        |       |       |           |       |       |              |       |       |                |        |       |

Tableau A.2.2 Corrélations pour le calcul de  $h$  en convection libre [JAN05]

| <b>Corrélations valables pour tous fluides : <math>Nu = C (Gr Pr)^m</math></b>                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                          |                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Géométrie                                                                                                                    | Gr Pr                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | C                                        | m                                       |
| Plaques et cylindres verticaux                                                                                               | $10^4 - 10^9$<br>$10^9 - 10^{13}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0,59<br>0,021                            | 1/4<br>2/5                              |
| Cylindres horizontaux                                                                                                        | $10^{-10} - 10^{-2}$<br>$10^{-2} - 10^2$<br>$10^2 - 10^4$<br>$10^4 - 10^7$<br>$10^7 - 10^{12}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0,675<br>1,02<br>0,850<br>0,480<br>0,125 | 0,058<br>0,148<br>0,188<br>0,25<br>0,33 |
| Face supérieure d'une plaque chaude ou face inférieure d'une plaque froide                                                   | $2 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^8$<br>$8 \cdot 10^8 - 10^{11}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,54<br>0,15                             | 0,25<br>0,33                            |
| Face inférieure d'une plaque chaude ou face supérieure d'une plaque froide                                                   | $10^5 - 10^{11}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,27                                     | 0,25                                    |
| Cellule fermée rectangulaire inclinée<br> | $Nu = 1 + 1,44 \left( 1 - \frac{1708}{Gr Pr \cos \varphi} \right) \left[ 1 - \frac{1708 (\sin(1,8 \varphi)^{1,6})}{Gr Pr \cos \varphi} \right] +$ $\left[ \left( \frac{Gr Pr \cos \varphi}{5830} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{si } 0 < \varphi < \varphi^*$ $Nu = (\sin \varphi)^{1/4} Nu(90^\circ) \quad \text{si } \varphi^* < \varphi < 90^\circ$ $Nu = 1 + [Nu(90^\circ) - 1] \sin \varphi \quad \text{si } 90^\circ < \varphi < 180^\circ$ <p>Avec <math>\varphi^* = \tan^{-1}(4800 Pr)</math></p> |                                          |                                         |

### A.3 LES NOMBRES ADIMENSIONNELS EN MECANIQUE DES FLUIDES

Les nombres adimensionnels permettent de définir le régime d'écoulement, le type de convection (libre, forcée ou mixte) et les corrélations entre eux permettent de calculer le coefficient de transfert thermique  $h$ . Le tableau A.3.1 donne quelques nombres adimensionnels utilisés dans cette thèse :

Tableau A.3.1 Calcul des nombres adimensionnels [JAN05]

|          | Expression                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Signification physique                                                                                                                  |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reynolds | $Re = \frac{\rho UL}{\mu} = \frac{UL}{\nu}$ <p> <math>\rho</math> : densité (kg/m<sup>3</sup>)<br/> <math>U</math> : vitesse (m/s)<br/> <math>L</math> : dimension caractéristique (m)<br/> <math>\mu</math> : viscosité dynamique (Pa.s)<br/> <math>\nu</math> : viscosité cinématique (m<sup>2</sup>/s) </p> | Phénomènes liés aux effets de viscosité ; il donne le régime d'écoulement                                                               |
| Prandtl  | $Pr = \frac{\mu C_p}{k}$ <p> <math>C_p</math> : chaleur spécifique à pression constante (J/kg.K) </p>                                                                                                                                                                                                          | Phénomènes liés au transfert thermique dans l'écoulement                                                                                |
| Nusselt  | $Nu = \frac{h D_h}{\lambda}$ <p> <math>h</math> : coefficient de transfert de chaleur par convection (W/m<sup>2</sup>.K)<br/> <math>D_h</math> : diamètre hydraulique (m)<br/> <math>\lambda</math> : conductivité thermique (W/m.K) </p>                                                                      | Permet de calculer les échanges thermiques de manière globale                                                                           |
| Gtashof  | $Gr = \frac{g \beta \Delta T L^3}{\nu^2}$ <p> <math>g</math> : accélération de la pesanteur (m/s<sup>2</sup>)<br/> <math>\beta</math> : le coefficient d'expansion thermique (1/K)<br/> <math>\Delta T</math> : différence de température (K) </p>                                                             | Joue le rôle identique à $Re$ en convection forcée et le rapport entre $Gr$ et le carré de $Re$ permet de définir le type de convection |

## A.4 FACTEUR DE FORME

Le facteur de forme dans le transfert de chaleur par rayonnement est calculé soit analytiquement par une expression en fonction de la géométrie des deux surfaces d'échange (voir Figure A.4.1) soit par l'utilisation des abaques (Figure A.4.2).

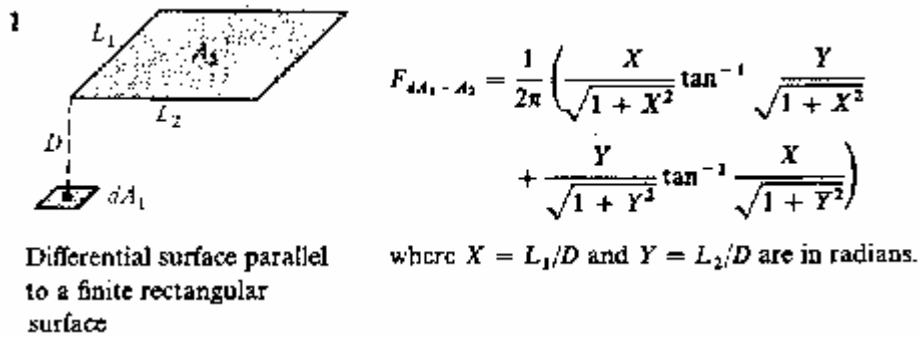


Figure A.4.1 Expression analytique pour calculer le facteur de forme [BLA06]

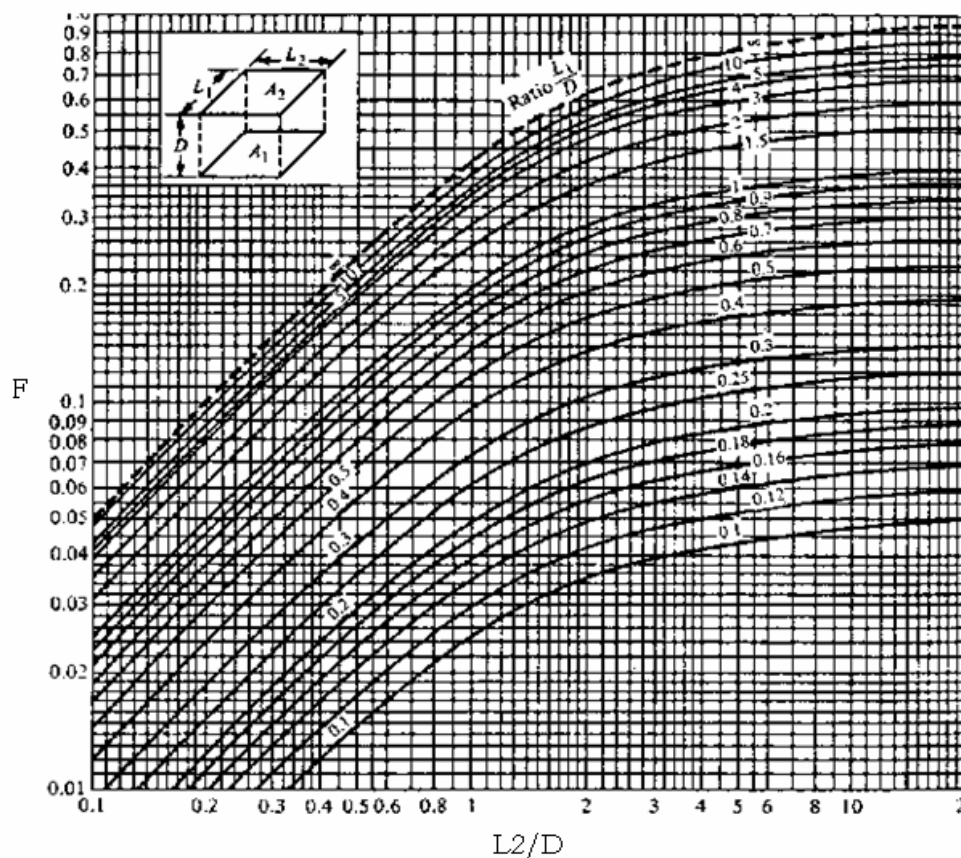


Figure A.4.2 Evolution du facteur de forme en fonction de la géométrie [BLA06]

## A.5 INFORMATION SUR LES COMPOSANTS UTILISES DANS LE BANC SOFC

---

### A.5.1 Electrovanne côté anode et cathode (BURKERT)

Electrovanne à armature battante avec membrane de séparation

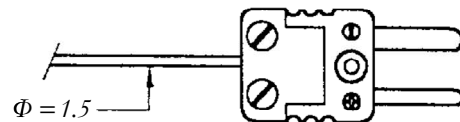
- Matériau du corps : Inox
- Commutation rapide
- Insensible aux fluides abrasifs
- Gamme de pression : 0-16bar
- Temps de réponse : 8-20 ms
- Alimentation : AC: 110V : 230 V/50 Hz  
DC: 24 V



### A.5.2 Thermocouple (CORREGE TEMPERATURE)

Le thermocouple utilisé dans le banc SOFC est un type K de classe 1 (normes : IEC – NFC)

$$\text{Classe 1} = \pm 1^{\circ}\text{C}$$
$$\text{ou } \pm \{1 + (t - 1100) \times 0.003\}^{\circ}\text{C}$$



### A.5.3 Transmetteur de pression (KELLER)

Précision : 0.1 – 0.2% (  
Compacts et précis  
Excellente stabilité  
Normes ISO 9001 / EN 29001  
Signal de sortie : 4-20mA (2 fils) 0-10V (3 fils)  
Alimentation : 10 – 30Vcc



### A.5.4 Régulateurs de débit (BROOKS INSTRUEMNT)

Compact  
Gamme de mesure : 3ml/min – 2500Nl/min  
Temps de réponse 0.2s  
Alimentation : +24V (80mA)  
Signal d'entrée et de sortie : 0-5V ou 4-20mA  
Précision : 0.01Nl/min côté anode, 0.04Nl/min côté cathode



## A.6 CERTIFICAT D'ANALYSE DE LA BOUTEILLE (CO + CO<sub>2</sub>)



### Certificat d'ANALYSE

Air Products SA/NV  
1789 Waversesteenweg  
Chaussee de Wavre  
B-1160 BRUSSELS  
Date d'Impression: 08 FEV 2008

Type de Container: X50A - 50L Cylindre Aluminium  
Raccord de la valve de sortie: TYPE E  
Poids net: 9.086 kg  
remplir pression @ 15 °C: 109.0 bar-g  
contenu 0°C, 1013 mbar: 6.050 Nm<sup>3</sup>

|                                         |                               |                               |                          |
|-----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Article<br><b>203052 Mélange gazeux</b> | Date de Fabric<br>07 FEV 2008 | Date d'Analyse<br>08 FEV 2008 | Expire le<br>07 FEV 2013 |
| Lot d'Inspection<br><b>040001534751</b> |                               | Lieu Origine<br>0234          |                          |

| LIMITE<br>INFERIEURE       | LIMITE<br>SUPERIEURE | VALEUR<br>NOMINALE | VALEUR<br>MESUREE | UNITE             | INCERT.<br>ETENDUE | NR REP.<br>DEV STD | ANALYSE |      |         |
|----------------------------|----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|------|---------|
|                            |                      |                    |                   |                   |                    |                    | PHASE   | FREQ | METHODE |
| <b>Dioxyde de Carbone</b>  |                      | 38.000             | 38.039            | % mole ± 0.05%rel |                    |                    | I       |      | Grav    |
| <b>Monoxyde de Carbone</b> |                      |                    | 61.961            | % mole ± 0.1%rel  |                    |                    | I       |      | Grav    |

Le certificat est obtenu électroniquement et est valable sans signature.

#### REMARQUES:

Fréquence analytique: I = Analyse individuelle, B = Analyse par lot, C= Valeurs calculées, S= Source.#  
Le suffixe (m) dans l'Unité de Mesure fait référence à la masse.  
Traçable par rapport aux Standards Internationaux : Masses Etalons n° 986682.#  
Relié aux étalons internationaux: Manomètre Etalon n° 405156 / 405157.#  
# Air Products est accrédité ISO 9001:2000 - Cert N° 01131-98-AQ-LDN-UKAS.#  
# Ne pas utiliser en dessous d'une pression de 3 bar (sauf produit fourni à une pression inférieure à 10 bar).#  
Maintenir la température d'utilisation et de stockage entre -10 et 50 °C."

## A.7 LES EQUATIONS UTILISEES POUR LA MODELISATION DU MOTO-COMPRESSEUR

La régulation de vitesse du moteur est réalisée en faisant varier le courant  $I_q$  avec  $I_d=0$ , les équations mécaniques du moteur s'écrivent de la façon suivante :

Le couple moteur 
$$C_m = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot p \cdot I_q \cdot \Phi \quad (A.7.1)$$

où  $\Phi$  est le flux engendré par les aimants (Wb) et  $p$  le nombre de paires de pôles

Le couple de charge

$$C_r = \frac{P_c}{\omega} \quad (\text{A.7.2})$$

avec  $P_c$  la puissance mécanique consommée (W) et  $\omega$  la vitesse angulaire (rad/s)

La puissance mécanique est calculée par l'expression A.7.3 :

$$P_c = \frac{1}{\eta_m} \cdot \dot{q} \dot{m}_{air} \cdot c_p \cdot T_{air} \cdot \left[ \left( \frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (\text{A.7.3})$$

avec,  $\dot{q} \dot{m}_{air}$  le débit massique de l'air (g/s),  $c_p$  la capacité thermique massique de l'air ( $\text{J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )  $\gamma$  le coefficient adiabatique (gaz parfait,  $\gamma = 1,4$ ),  $T_{air}$  : La température de l'air à l'entrée du compresseur ( $15^\circ\text{C}$ ) et  $\eta_m$  le rendement mécanique du moteur.

Le rendement mécanique du moteur qui est égal au rapport entre le travail réel de compression et le travail mécanique consommé par le compresseur sur son arbre d'entraînement est calculé par l'expression A.7.4 :

$$\eta_m = \frac{W_r}{W_C} \quad (\text{A.7.4})$$

Le débit massique d'air est calculé par l'expression A.7.5 :

$$\dot{q} \dot{m}_{air} = \frac{1}{2\pi} \cdot \eta_v \cdot \rho_{air} \cdot V_{comp/t} \cdot \omega \quad (\text{A.7.5})$$

avec  $\eta_v$  le rendement volumétrique,  $\rho_{air}$  la masse volumique de l'air et  $V_{comp/t}$  le volume compressé par tour.

**Rappel :** Le rendement volumétrique représente l'efficacité en remplissage du compresseur et prend en compte les pertes de charges de l'aspiration du compresseur et les fuites internes entre le rotor et le stator. Il est défini par la relation A.7.6 :

$$\eta_v = \frac{m}{\rho_a \cdot V_C} \quad (\text{A.7.6})$$

avec,  $m$  la masse d'air aspirée par le compresseur à chaque cycle,  $V_C$  le volume d'air de la cylindrée du compresseur qui n'a pas été refoulé et  $\rho_a$  la masse volumique de l'air à l'aspiration

Pour faciliter la modélisation du moto-compresseur on choisit un rendement maximal mécanique du moteur à 0,8 et un rendement volumétrique maximal de 0,95.

D'après les expressions A.7.2 et A.7.3 nous avons :

$$C_r = K \cdot P_s \quad (\text{A.7.7})$$

$K$  est une constante calculée d'après les relations précédentes et  $P_s$  la pression de sortie du compresseur.

Les équations de la MSAP sont données par les expressions suivantes :

$$\text{Equation mécanique} \quad C_m - C_r = J \cdot \ddot{\theta} + f \cdot \dot{\theta} \quad (\text{A.7.8})$$

avec  $J = J_{mot} + J_{comp}$  l'inertie totale du moteur + compresseur (kgm<sup>2</sup>).

$$\text{Vitesse du moteur} \quad \omega = \frac{d\theta}{dt} = \dot{\theta} \quad (\text{A.7.9})$$

La puissance électrique consommée par le moteur est donnée par l'expression A.7.10 :

$$P_{elec} = K_{phi} \cdot I_q \cdot \omega \quad (\text{A.7.10})$$

$I_q$  est le courant de Park qui sert à réguler la vitesse du moteur.

Le tableau A.7.1 donne les paramètres de la machine synchrone à aimant permanent :

Tableau A.7.1 Paramètres de la MSAP

|                                                        |                                    |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Nombre de paires de pôles                              | p=4                                |
| Inductance des bobines (H)                             | Ld=0,428.10 <sup>-3</sup> et Lq=Ld |
| Inertie du moteur $J_{mot}$ (Kg.m <sup>2</sup> )       | 4,939.10 <sup>-4</sup>             |
| Inertie du compresseur $J_{comp}$ (Kg.m <sup>2</sup> ) | 54,57.10 <sup>-4</sup>             |
| $K_{phi}$ (V/rad.s <sup>-1</sup> )                     | 0,1631                             |
| Résistance des bobines statoriques ( $\Omega$ )        | 0,106                              |
| Coefficient de frottement $f$                          | 0,1.10 <sup>-3</sup>               |



# Bibliographie

- [ACH94] E. Achenbach, "Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack", *Journal of Power Sources*, 49 (1994) 333 - 348
- [AGU04] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, "Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance", *Journal of Power Sources*, 138 (2004) 120 - 136
- [AHM01] K. Ahmed, K. Föger, "Approach to equilibrium of the water-gas shift reaction on a Ni/zirconia anode under solid oxide fuel-cell conditions", *Journal of Power Sources* 103 (2001) 150 - 153
- [Al-B08] Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi, "Three-dimensional computational fluid dynamics model of a tubular-shaped PEM fuel cell", *Renewable Energy* 33 (2008) 1334 - 1345
- [AMP91] J.C. Amphlett, M. Farahani; R. F. Mann; B. A. Peppley; P. R. Roberge, "The Operation of a Solid Polymer Fuel Cell: A Parametric Model", *Royal Military College of Canada, Proceedings of the 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Boston, MA, Aug. 4 - 9, 1991, Vol. 3, p. 624 - 629*
- [AMP95a] J.C. Amphlett, R.M. Buniert, R.F. Peppley B.A, and Roberge P.R., "Performance modelling of the ballard mark iv solid polymer electrolyte fuel cell I. mechanistic model development", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 1 - 8, 1995
- [AMP95b] J.C. Amphlett, R.M. Buniert, R.F. Peppley B.A, and Roberge P.R., "Performance modelling of the ballard mark iv solid polymer electrolyte fuel cell II. empirical model development", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 9 - 15, 1995
- [ANNSO] <http://www.annso.freesurf.fr/>
- [ANO00] Anon., "Fuel Cell Handbook", 5th ed., US Department of Energy, October 2000
- [AUT04] N. Autissier, D. Larrain, J. Van Herle and D. Favrat, "CFD simulation tool for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 313 - 319

- [BES05] Wolfgang G. Bessler, Stefan Gewies, and Jürgen Warnatz, “Impedance simulations of SOFC pattern and cermet anodes from detailed electrochemical models”, Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX), May 15 - 20, Quebec City, Canada (2005) Electrochemical Society Proceedings, Volume 2005-07, p. 708 – 718
- [BIE00] Anja Bieberle, “The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations”, Doctoral Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2000
- [BLA06] Claude Saint-Blanquet, “Eléments de Rayonnement Thermique”, Université de Nantes, 2006
- [BOU07] Loic Boulon, Marie-Cecile Péra, Daniel Hisse, Alain Bouscayrol, Philippe Delarue, “Energetic Macroscopic Representation of a fuel cell-supercapacitor system”, 2007 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, Texas, USA, September 9 - 12, 2007
- [BOV05] Roberto Bove, Piero Lunghi, Nigel M. Sammes, “SOFC mathematic model for systems simulations - Part 2: definition of an analytical model”, International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005) 189 - 200
- [CAL05] Francesco Calise and Massimo Dentice d’Accadia, Laura Vanoli, Michael R. von Spakovsky, “Single-Level Strategy for the Optimal Synthesis/Design of a Hybrid SOFC-GT Power Plant”, ECOS 2005, Trondheim, Norway, 22 June 2005
- [CAM01] Stefano Campanari, “Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module”, Journal of Power Sources, 92 (2001) 26 - 34
- [CAM04] S. Campanari, P. Iora, “Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry”, Journal of Power Sources, 132 (2004) 113 - 126
- [CHA101] H. Chan, K. Khor and Z. Xia, “A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness”, Journal of Power Sources, 93 (2001) 130 - 140
- [CHA202] S. H. Chan, H. K. Ho, and Y. Tian, “Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant”, Journal of Power Sources, 109 (2002) 111 - 120
- [CHIC04] L.A. Chick, R.E. Williford, J.W. Stevenson, C.F. Windisch Jr., S.P. Simner, “Experimentally-calibrated, spreadsheet-based SOFC unit cell performance model”, PNNL-SA-37014, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, November 19-21, Palm Spring, CA, 2004
- [CHIU04] Lu-Ying Chiu, Bill Diong, Senior Member, IEEE, and Randall S. Gemmen, “An Improved Small-Signal Model of the Dynamic Behavior of PEM Fuel Cells”, IEEE Transactions on Industry Applications, VOL. 40, NO. 4, JULY/AUGUST 2004

- [CHN04] Moussa Chnani, "Etude des actionneurs conditionnant les fluides dans un générateur pile à combustible", Rapport de stage DEA PROTEE, soutenu au L2ES le 31 Août 2004
- [CHN05a] Moussa CHNANI, Hattab MAKER, Marie-Cécile PÉRA, Denis CANDUSSO, Daniel HISSEL, "Modelling of a PEFC Generator", EVS21 Monaco, Avril 2005
- [CHN05b] Moussa Chnani, "Modélisation d'un générateur pile à combustible à électrolyte polymère", Septième Conférence des Jeunes Chercheurs en Génie Electrique (JCGE'05), Montpellier, du 7 au 8 juin 2005, pages 128 - 133
- [CHN05c] Moussa Chnani, Hattab Maker, Denis Candusso, Marie-Cécile Péra and Daniel Hissel, "Electrical Analogy Modelling of PEFC System Fed by a Compressor", 3rd European PEFC Forum, 4 - 8 July 2005, Luzern
- [CHN06] Moussa Chnani, Marie-Cécile Péra, Raynal Glises and Jean-Marie Kauffmann, "Macroscopic Model of Solid Oxide Fuel Cell Stack for Integrating in a Generator Simulation", 7th European SOFC Forum, 2 - 6 July 2006, Luzern
- [CHN07] Moussa Chnani, Marie Cécile Péra, Raynal Glises, Jean Marie Kauffmann, "Transient Thermal Behaviour of a Solid Oxide Fuel cell", The Fifth International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Fuel cell 2007 - 25166, 18 - 20 June 2007, New York
- [CHO04] Woojin Choi, Prasad N. Enjeti, Anthony J. Appleby, "An Advanced Power Converter Topology to Significantly Improve the CO Tolerance of the PEM Fuel Cell Power Systems", Industry Applications Conference, 2004, 39th IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2004 IEEE, Volume 2, 3 - 7 Oct. 2004 Page(s):1185 - 1191 vol.2
- [CHR07] Daniela Chrenko, Marie Cécile Péra, Daniel Hissel, "Modeling and Control of Fuel Cell Systems by Energetic Macroscopic Representation", Fifth International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ASME Conference, FuelCell2007 - 25167, New York, USA, June 18 - 20, 2007
- [CLEFS CEA N° 50/51] CLEFS CEA N° 50/51, "Des concepts innovants pour les plaques bipolaires", Hiver 2004 - 2005, ISSN 0298 - 6248
- [CLEFS CEA N°44] CEA CLEFS CEA N° 44, "Nouvelles technologies de l'énergie", Hiver 2000 - 2001, ISSN 0298 - 6248
- [CLUBPAC] <http://www.clubpac.net/>
- [COS01] P. Costamagna, L. Magistri, A. F. Massardo, "Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine", Journal of Power Sources, 96 (2001) 352 - 368

- [COS04] Paola Costamagna, Azra Selimovic, Marc Del Borghi, Gerry Agnew, "Electrochemical model of integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)", Journal of Power Sources, 102 (2004) 61 - 69
- [DAM06] L. Damm David, G. Fedorov Andrei, "Reduced-order transient thermal modeling for SOFC heating and cooling", Journal of Power Sources, 159 (2006) 956 - 967
- [DOITPOMS] [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.ph.p](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.ph.p)
- [DUM03] L. Dumercy, R. Glises, H. Louahlia-Gualous, J. M. Kauffmann, "Transient thermal computation of a PEM fuel cell by a nodal modelling", VTC'03 Fall, nov 2003, Orlando (USA)
- [DUM04] Laurent DUMERCY, "Contribution à la caractérisation thermique et fluïdique d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEFC)", Thèse de Doctorat UTBM-UFC, préparée au L2ES et soutenue le 27 Octobre 2004
- [FCH04] "Fuel Cell Handbook" (Seventh Edition), By EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, November 2004
- [FELICITAS\_D1] "Report to components on SOFC-PEFC coupling and experimental tests in stationary conditions", M. Chnani, M.- C. Péra, S. Reuber, M. Schneider, Markus Thaler, V. Hacker, J. Rechberger, FELICITAS, Subproject IV, Work package IV.3, Deliverable D IV 3.1.1
- [FELICITAS\_D2] "Results on simulation tool and preliminary report to component design and SOFC-PEFC configuration", S. Reuber, M. Schneider, M. Chnani, M.- C. Péra, F. Harel, M. Pawlak, G. Rabenstein, V. Hacker, J. Rechberger, FELICITAS, Subproject IV, Work package IV.3, Deliverable D IV 3.2.1
- [FELICITAS\_D3] "Report on optimization of SOFC and PEFC coupling", S. Reuber, M. Chnani, M.C. Péra, G. Rabenstein, J. Rechberger, FELICITAS, Subproject IV, Work package IV.3, Deliverable D IV 3.3.1
- [FER96] J.R. Ferguson, J. M Fiard and R. Herbin, "Three dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, 58 (1996) 109 - 122
- [FRA01] X. François, M. C. Péra, D. Hissel, J. M. Kauffmann, "Design of a test bench for a low power PEFC", EPEFC forum, Lucerne, Switzerland, July 2001
- [GAR03] J. Garnier, M-C. Péra, D. Hissel, F. Harel, D. Candusso, N. Glandut, J-P. Diard, A. De Bernardinis, J-M. Kauffmann, G. Coquery, "Dynamic PEM fuel cell modeling for automotive applications", The IEEE Vehicular Technology Conference (VTC03), Orlando, du 4 au 9 octobre 2003

- [GER02] Randall Gemmen, Parviz Famouri, "PEM Fuel Cell Electric Circuit Model, Power Electronics for Fuel Cells" Workshop National Fuel Cell Research Center University of California, Irvine, August 8 - 9, 2002
- [GER96] Luc GERBAUX, "Modélisation d'une pile à combustible de type Hydrogène/air et validation expérimentale", Thèse INP-Grenoble, 1996
- [HAL99] David J. Hall, R. Gerald Colclaser, "Transient modelling and simulation of tubular solid oxide fuel cell", IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 14, pp. 749-753, No. 3, September 1999
- [HAM01] J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperrière, F. Laurencelle, T.K. Bose, "Dynamic behaviour of a PEM fuel cell stack for stationary Applications", International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001) 625 - 629
- [HAR02] F Harel, S Jemeï, X François, M.C. Péra, D Hissel, J.M. Kauffmann, "Experimental investigation on PEFC : a test Bench Design", France-Deutschland Fuel Cell Conference, Forbach, France, 2002, pp. 65 - 72
- [HAR03] Fabien Harel, Xavier François, Samir Jemei, Stéphane Moratin, "Conception et réalisation d'un banc d'essai pour piles à combustible à membrane de faibles puissances" Rapport LTE n° 0310, Mai 2003 INRETS
- [HAY02] C. Haynes, "Simulating process settings for unslaved SOFC response to increases in load demand", Journal of Power Sources, 109 (2002) 365 - 376
- [HER06] Andres HERNANDEZ, "Diagnostic d'une pile à combustible de type PEFC", Thèse de Doctorat UTBM, préparé au L2ES et soutenue en septembre 2006
- [HSI06] Shou-Shing Hsieh, Sheng-Huang Yang, Chih-Lun Feng, "Characterization of the operational parameters of a H<sub>2</sub>/air micro PEFC with different flow fields by impedance spectroscopy", Journal of Power Sources 162 (2006) 262 - 270
- [HTceramix] <http://www.htceramix.ch/>
- [IDE89] H. Ide, "Natural Gas Reformed Fuel Cell Power Generation Systems - A Comparison of Three System Efficiencies", Proceedings of the 24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Washington D.C., 1989
- [INU06] Y. Inui, A. Urata, N. Ito, T. Nakajima, T. Tanaka, "Performance simulation of planar SOFC using mixed hydrogen and carbon monoxide gases as fuel", Energy Conversion and Management, 47 (2006) 1738 - 1747
- [JAN05] Yves Jannot, "Cours de transferts thermiques", 2005

- [JEM04] Samir JEMEI, “Modélisation d’un système pile à combustible de type PEM par réseaux de neurones”, Thèse de Doctorat UTBM-UFC, préparée au L2ES et soutenue en 2004
- [JIA06] Wei Jiang, Ruixian Fang, Jamil A. Khan, Roger A. Dougal, “Parameter setting and analysis of a dynamic tubular SOFC model”, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 316 – 326
- [KHA04] M.A. Khaleel, Z. Lin, P. Singh, W. Surdoval, D. Collin, “A finite element analysis Modelling tool for solid oxide fuel cell development: coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in MARC”, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 136 – 148
- [KIM95] J. Kim, S. M. Lee, S. Srinivasan, and C. E. Chamberlin, “Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation”, *Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 8, pp. 2670 – 2674, Aug. 1995
- [KOH02] Joon-Ho Koh, Hai-Kung Seo, Young-Sung Yoo and Hee Chun Lim, “Consideration of numerical simulation parameters and heat transfer models for a molten carbonate fuel cell stack”, *Chemical Engineering Journal* 87 (2002) 367 – 379
- [LAC04] Jérôme Lachaize, “Etude des stratégies et des structures de commande pour pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction”, Thèse, Laboratoire d’Electrotechnique et d’Electronique Industrielle de l’ENSEEIH à Toulouse, Unité Mixte de Recherche du CNRS N°5828, soutenue le 20 septembre 2004
- [LAC86] D. LaConti, G. Smarz, F. Sribnik, “New Membrane-Catalyst for Solid Polymer Electrolyte Systems”, Final Report prepared by Electro-Chem Products, Hamilton Standard for Los Alamos National Laboratory under Contract No. 9-X53-D6272-1, 1986
- [LAN08] Michael Lang, Corinna Auer, Andreas Eismann, Patric Szabo, Norbert Wagner, “Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 2008
- [LAR01] J. Larminie and A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, 2001 (John Wiley & Sons, Chichester)
- [LAR03] D. Larrain, J. Van herle, F. Maréchal, D. Favrat, “Thermal modelling of a small anode supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 367 – 374
- [LAR05] Diego LARRAIN, “Solid Oxide Fuel Cell stack simulation and optimization, including experimental validation and transient behaviour”, Thèse N° 3275 (2005), École Polytechnique Fédérale de Lausanne

- [LE08] Anh Dinh Le, Biao Zhou, "A general model of proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources* 182 (2008) 197 - 222
- [LU04] Yixin Lu, Laura Schaefer, "A solid oxide fuel cell system fed with hydrogen sulphide and natural gas", *Journal of Power Sources* 135 (2004) 184 - 191
- [MAN99] Lionel Manin, "Modèles de comportement multiniveaux pour la conception mécanique assistée par ordinateur : application à la prévision du comportement thermique de transmissions de puissance par engrenages", 99 ISAL 0019, Thèse (99), Ecole Doctorale des Sciences pour l'Ingénieur de Lyon : Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA)
- [MAU04] Fabrice Mauvy, "Les piles à combustibles produiront-elles l'énergie propre de demain ?", Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS), octobre 2004
- [NAG01] Susumu Nagata, Akihiko Momma, Tohru Kato, Yasuhiro Kasuga, "Numerical analysis of output characteristics of tubular SOFC with internal reformer", *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 60 - 71
- [NOR05] D.A. Noren, M.A. Hoffman, "Clarifying the Butler - Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models", *Journal of Power Sources*, 152 (2005) 175 - 498
- [PAD00] J. Padullés, G.W. Ault, J.R. McDonald, "An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation", *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 495 - 500
- [PAR08] Sang-Kyun Park, Song-Yul Choe, "Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects", *Journal of Power Sources* 179 (2008) 660 - 672
- [PEI03] Pei-Wen Li, Minking K. Chyu, "Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack", *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 487 - 498
- [PET03] L. Petruzzi, S. Cocchi, F. Fineschi, "A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering", *Journal of Power Sources*, 118 (2003) 96 - 107
- [PIC98] D. Picot, "Etude numérique et expérimentale des écoulements dans une pile à combustible PEM adaptable aux applications embarquées", Thèse, Ecole de Mines de Paris, Janvier 1998
- [PUK02] Jay T Pukrushpan Huei Peng Anna G Stefanopoulou, "Simulation and analysis of transient fuel cell system performance based on a dynamic reactant flow model", *Proceedings of IMECE'02 2002, ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, November 17 - 22, 2002, New Orleans, Louisiana, USA

- [PUK04] Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, Huei Peng, "Control of Fuel Cell Power Systems, principles, modeling, analysis and feedback design", ISBN 1852338164, 2004
- [QI05] 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
- [QI06] Yutong Qi, Biao Huang and Jingli Luo, "Nonlinear State Space Modeling and Simulation of A SOFC Fuel Cell", Proceedings of the 2006 American Control Conference Minneapolis, Minnesota, USA, June 14 - 16, 2006
- [REC03] K. P. Recknagle, R.E. Williford, L.A. Chick, D.R. Rector, and M. A. Khaleel, "Three-dimensional thermofluid electrochemical modelling of planar SOFC stacks", Journal of Power Sources, 113 (2003) 109 - 114
- [ROH73] W.M. Rohsenow and al, "Handbook of heat Transfer", Mc Graw-Hill International editions, 1973
- [ROO03] M. Roos, E. Batawi, U. Harnisch, Th. Hocker, "Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method", Journal of Power Sources 118 (2003) 86 - 95
- [SAC92] Data from Allied – Signal Aerospace Company, 1992
- [SAI02] R. Saisset, C. Turpin, S. Astier, B. Lafage, "Study of Thermal Imbalances in Arrangements of Solid Oxide Fuel Cells by mean of Bond Graph Modelling", Power Electronics Specialists Conference, 2002. pesc 02. 2002 IEEE 33rd Annual, Volume 1, 23 - 27 June 2002 Page(s):327 - 332 vol.1
- [SAI06] Rémi Saisset, Guillaume Fontes, Christophe Turpin, Stéphan Astier, "Bond Graph model of a PEM fuel cell", Journal of Power Sources 156 (2006) 100 - 107
- [SED04] Kourosh Sedghisigarchi, Ali Feliachi, "Dynamic and Transient Analysis of Power Distribution Systems With Fuel Cells-Part I: Fuel- Cell Dynamic Model", IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 19, No. 2, June 2004
- [SEL02] Azra Selimovic, "Modelling of Solid Oxide Fuel Cells Applied to the Analysis of Integrated Systems with Gas Turbines", Doctoral Thesis, Division of Thermal Power Engineering Department of Heat and Power Engineering, Lund University, Sweden, April 2002
- [SIN03] Subhash C Singhal and Kevin Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications", Elsevier Advanced Technology, ISBN 1856173879, 2003
- [SIN97] S. C. Singhal, "Recent progress in tubular solid oxide fuel cell technology", Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Electrochemical Society (USA), International Society of Electrochemistry, Aachen,

Germany, June 2 - 5 (1997)

- [SON05] Tae Won Song, Jeong Lak Sohn, Jae Hwan Kim, Tong Seop Kim, Sung Tack Ro, Kenjiro Suzuki, "Performance analysis of a tubular solid oxide fuel cell/micro gas turbine hybrid power system based on a quasi-two dimensional model", *Journal of Power Sources*, 142 (2005) 30 – 42
- [SUD05] K. Sudaprasert, R.P Travis and R.F Martinez-Bots, "A computational fluid dynamic model of a solid oxide fuel cell", Imperial college of London, Department of Mechanical Engineering, London UK, *Proc. IMechE Vol. 219 Part A: J. Power and Energy*, IMechE 2005
- [TAN02] Geneviève Dauphin-Tanguy, Christophe Sueur, "Bond Graph for Modelling, Analysis, Control Design, Fault Diagnosis", *Laboratoire d'Automatique et d'Informatique Industrielle de Lille*, Rosario - 22/11/02
- [TAN07] T. Tanaka, Y. Inui, A. Urata, T. Kanno, "Three, dimensional analysis of planar solid oxide fuel cell stack considering radiation", *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 1491 - 1498
- [TEK04] Mestan Tekin, "Contribution à l'optimisation énergétique d'un système pile à combustible embarqué", *Thèse de doctorat, UTBM-UFC*, décembre 2004
- [TI] Techniques de l'Ingénieur, Thermodynamique chimique - Définitions et relations fondamentales  
<http://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [VAL06] Ianko Valero, Seddik Bacha and Elisabeth Rulliere, "Comparison of energy management controls for fuel cell applications", *Journal of Power Sources* Vol. 156, Issue 1, pp. 50-56, 2006
- [WAG98] N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Muller and M. Lang, "Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp. 3785 - 3793, 1998
- [WAH06] Bouchra WAHDAME, "Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences", *Thèse de Doctorat UTBM-UFC*, préparée au L2ES et soutenue le 21 novembre 2006
- [Wan07] 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
- [WAN08] Yun Wang , Suman Basu, Chao-Yang Wang, "Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels", *Journal of Power Sources* 179 (2008) 60 - 617
- [WEN03] Pei-Wen Li, Minking K. Chyu, "Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack", *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 487 - 498

- [XIN03] Kong Xin and Ashwin M Khambadkone, “Dynamic Modelling of Fuel Cell with Power Electronic Current and Performance Analysis”, Power Electronics and Drive Systems, 2003. PEDS 2003, IEEE, Volume 1, 17-20 Nov. 2003 Page(s): 607 – 612
- [XUE05] X. Xue, J. Tang, N. Sammes, Y. Du, “Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects”, Journal of Power Sources, 142 (2005) 211 – 222
- [YAK01] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma and I. Yasuda, “3-D model calculation for planar SOFC”, Journal of Power Sources, 102 ( 2001) 144 - 154