THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie Électrique

Présentée et soutenue par :

M. JONATHAN LESMAYOUX

le mardi 4 janvier 2022

Titre :

Caractérisation et modélisation en régimes statique et dynamique d'un stack pile à combustible à oxyde solide de température intermédiaire (IT-SOFC)

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEETS)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. AMINE JAAFAR

Rapporteurs :

M. JONATHAN DESEURE, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

MME MARIE-CECILE PERA, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

Membre(s) du jury :

M. OLIVIER JOUBERT, UNIVERSITE DE NANTES, Président

M. AMINE JAAFAR, TOULOUSE INP, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, TOULOUSE INP, Membre

MME JULIE MOUGIN, CEA GRENOBLE, Membre

M. PASCAL LENORMAND, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Invité(e)

M. SOFYANE ABBOU, GROUPE SAFRAN, Invité(e)

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein de groupe GENESYS (Groupe ENergie Electrique et Systémique) du laboratoire LAPLACE.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres et invités du jury, Marie-Cécile Péra, Jonathan Deseure, Olivier Joubert, Julie Mougin, Pascal Lenormand et Sofiane Abbou, pour l'intérêt et le regard extérieur porté à mes travaux ainsi que pour les échanges que nous avons eus.

J'aimerais également remercie Christophe Turpin pour avoir co-encadrer mes travaux de thèse. Je tiens à te remercier de m'avoir transmis au cours de nos échanges cette passion pour le domaine de l'hydrogène. Je souhaite également te remercier pour l'énergie que tu déploies au quotidien afin de faire émerger cette thématique dans la région Toulousaine. Je tiens à sincèrement te remercier pour m'avoir fait confiance tout au long de ma thèse ainsi qu'après en me proposant un poste chez H2PULSE.

Je souhaite également remercie Amine Jaafar pour avoir co-encadrer mes travaux de thèse. C'est grâce à toi que j'ai mis un pied dans le monde de l'hydrogène lors de ma formation à l'n7. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi au cours de ces années de thèse.

Je souhaiterais également remercier Olivier Raillières et Eric Bru pour toute leur gentillesse et leur pédagogie afin que l'ensemble des doctorants puissent aborder leurs expérimentations avec sérénité. Merci pour toutes les compétences que vous m'avez transmis pendant ces années.

Merci également à toute l'équipe GENESYS pour votre accueil dans le groupe et pour ses bons moments passés ensemble. Je souhaite également remercier l'ensemble des doctorants que j'ai côtoyer pendant mes travaux et que je continu de côtoyer chez H2PULSE.

Merci également à Valérie Schwarz, Catherine Moll-Mazela et Jessica Toscano qui font tout leur possible afin de simplifier la vie de laboratoire.

Je tiens également à remercier Gilles Vidal pour toutes ces heures passées autour d'un café à discuter de tout et de rien. Mais aussi Théo Carpi et Robin Acheen, avec qui j'ai fait l'n7, pour toutes ces parties de babyfoot mémorables au foyer.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, ainsi j'aimerais remercier mes enfants (Léo, Inayah et Ilhan) pour tous ce qui m'ont apporté dans ma vie. Enfin j'aimerais remercier ma femme, Samantha, qui m'a soutenu et qui me soutient au quotient quel que soit les épreuves à affronter.

Résumé

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet SOFAERO (Piles à combustible hautes températures SOFC pour applications aéronautiques), porté par le laboratoire LAPLACE en partenariat avec Safran Power Units. Ce projet porte sur l'étude des composants de technologie SO et l'évaluation de leurs potentialités dans un environnement aéronautique. Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes concentrés sur le fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide de température intermédiaire 650°C (IT-SOFC, Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). La première partie du manuscrit retranscrit la culture que nous avons acquise sur les composants SO allant des matériaux composant une cellule jusqu'à l'intégration de cette technologie dans des systèmes. La seconde partie expose les moyens d'essais utilisés et les premières campagnes d'essais réalisées. Dans la troisième partie, nous proposons un modèle quasi-statique de la cellule moyenne équivalente d'un stack IT-SOFC, modèle adapté des travaux menés au sein du laboratoire LAPLACE sur les technologies à membranes échangeuses de protons (PEM, Proton Exchange Membrane) basse température et plus récemment haute température. Une des hypothèses fortes pour cette modélisation est que nous avons considéré une température interne constante et homogène au sein du stack lors du tracé des courbes de polarisation. Dans une quatrième partie, nous discutons de cette hypothèse en proposant une modélisation tenant compte cette fois-ci de la variation de température lors du tracé des courbes de polarisation. Dans ce contexte, nous exposons une méthode originale que nous avons développée afin d'estimer la température interne du stack sans avoir recours à des mesures de température internes (inexistantes sur le composant testé). Cette quatrième partie se poursuit en exposant nos premiers travaux sur la modélisation dynamique d'un stack IT-SOFC, via la modélisation des spectres d'impédance mesurés conjointement avec les courbes de polarisation.

Abstract

The work of this thesis is part of the SOFAERO project (High temperature fuel cells SOFC for aeronautical applications), led by the LAPLACE laboratory in partnership with Safran Power Units. This project focuses on the study of SO technology components and the evaluation of their potential in an aeronautical environment. During this thesis work, we focused on the operation of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC - 650°C). The first part of the manuscript transcribes the culture we have acquired on SO components starting from the materials making up a cell to the integration of this technology into systems. The second part describes the test resources used and the first test campaigns carried out. In the third part, we propose a quasi-static model of the equivalent mean cell of an IT-SOFC stack, model adapted from the work carried out within the LAPLACE laboratory on Proton Exchange Membrane technologies (PEM) low temperature (LT) and more recently high temperature (HT). One of the strong assumptions for this modelling is that we considered a constant and homogeneous internal temperature within the stack when plotting the polarization curves. In a fourth part, we discuss this hypothesis by proposing a model taking into account, this time, the temperature variation during the plotting of the polarization curves. In this context, we present an original method that we have developed to estimate the internal temperature of the stack without using internal temperature measurements (non-existent within the component tested). This fourth part continues by presenting our first work on the dynamic modelling of an IT-SOFC stack, via the modelling of the impedance spectra measured jointly with the polarization curves.

Table des matières

Introduction générale 1
1. Généralités à propos des piles à combustible à oxyde solide 7
1.1 Introduction 7
1.2 Principe de fonctionnement d'une Pile À Combustible (PAC) 8
1.2.1 Principe de fonctionnement d'une PAC à membrane échangeuse de protons (PEMFC) 9
1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PAC à oxyde solide (SOFC) 10
1.2.3 Comparaison entre PEMFC et SOFC 11
1.3 Matériaux et développement des piles à combustible à oxyde solide 13
1.3.1 Matériaux des éléments constitutifs d'une pile à combustible à oxyde solide 13
1.3.2 Les différentes technologies de piles à combustible à oxyde solide 22
1.3.3 Les grands axes de développement des piles à combustible à oxyde solide 25
1.4 Projets autour de la technologie de pile à combustible à oxyde solide 28
1.4.1 Les principaux projets autour des piles à combustible à oxyde solide 28
1.5 Conclusion 34
2 Caractérisation et exploration expérimentale d'un stack de pile à combustible à oxyde solide 37
2.1 Introduction 37
2.2 Contexte expérimental 37
2.2.1 Présentation du banc d'essai au Laplace dédié à la pile à combustible à oxyde solide 37
2.2.2 Présentation de l'objet d'étude 40
2.2.3 Adaptation du banc d'essai au stack E350 42
2.3 Méthodes et outils de caractérisation 44
2.3.1 Méthodes de caractérisation 44
2.3.2 Outils de caractérisation 45
2.4 Première campagne d'essais 46
2.4.1 Montée en température du stack 46
2.4.2 Stabilisation à l'OCV 49
2.4.3 Passage au point de fonctionnement nominal du stack 50
2.4.4 Attente au point de fonctionnement nominal 56
2.4.5 Impact de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène 57
2.4.6 Impact de la variation du coefficient d'utilisation de l'air 60
2.4.7 Courbes de polarisation aller-retour 62
2.5 Deuxième campagne d'essais 67

2.5.1 Courbes de polarisation 67
2.5.2 Spectroscopies d'impédance électrochimique 68
2.6 Conclusion du chapitre 71
3 Modélisation d'un stack pile à combustible à oxyde solide de température intermédiaire (IT-SOFC) 73
3.1 Introduction 73
3.2 Présentation des données utilisées pour la modélisation 74
3.3 Modélisation quasi-statique d'un stack de pile à combustible à oxyde solide 75
3.3.1 Tension réversible 76
3.3.2 Pertes d'activation 78
3.3.3 Pertes par diffusion 85
3.3.4 Pertes ohmiques 89
3.3.5 Pertes par courant de crossover 90
3.3.6 Résumé du modèle quasi-statique utilisé 92
3.4 Présentation de l'algorithme d'identification 92
3.5 Modélisation « courbe à courbe » 93
3.5.1 Modélisation avec $\alpha = 0,5$ 94
3.5.2 Modélisation avec α libre 97
3.6 Modélisation multi-courbes ou simultanée 99
3.6.1 Modélisation avec identification directe de j_0 100
3.6.2 Modélisation avec identification de j_0 via une loi empirique de type Arrhenius 103
3.7 Conclusion 107
4 Prise en compte de l'évolution de la température le long de la courbe de polarisation et modélisation dynamique du stack 111
4.1 Introduction 111
4.2 Modèle quasi-statique dépendant de la température 111
4.2.1 Tension à vide 112
4.2.2 Pertes d'activation 113
4.2.3 Pertes par diffusion 114
4.2.4 Pertes ohmiques 114
4.3 Méthode de mesure indirecte de la température 115
4.3.1 Mesure indirecte de la température par cartographie de la résistance ohmique du stack 115
4.3.2 Cartographie des résistances ohmiques des cellules en fonction de la température 118
4.4 Modélisation quasi-statique avec prise en compte de la température 121
4.4.1 Données expérimentales utilisées pour la modélisation 121

4.4.2 Evolution de la température interne du stack lors du tracé des courbes de polarisation 123
4.4.3 Résultats de la modélisation multi-courbes avec prise en compte de la température 125
4.4.4 Comparaison avec la modélisation sans prise en compte de la variation de température 127
4.5 Modélisation dynamique du stack E350 132
4.5.1 Modélisation dynamique petit signal dans la littérature SO 132
4.5.2 Données expérimentales utilisées pour l'identification du modèle dynamique petit signal 135
4.5.3 Application du modèle dynamique petit signal développé en PEMBT au stack E350 137
4.5.4 Modèle dynamique petit signal par combinaison de R//CPE en série 139
4.6 Conclusion du chapitre 144
Conclusion générale 147
Bibliographie 151
Annexes 159
Annexe A : Principales alliances des piles à combustible à oxydes solides 159
Solid-State Energy Conversion Alliance (SECA) 159
The Fuel Cells Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) 160
Annexe B : Image des matériaux composant une cellule SOFC 2eme génération 162
Annexe C : Principe de la détection synchrone 163
Annexe D : Calcul de la tension réversible 165
Annexe E : Choix du résultat de l'identification paramétrique 167

Table des figures

Figure 1.1 : Principe de fonctionnement d'une PAC alimentée en hydrogène et en oxygène purs. 8
Figure 1.2 : Illustration du principe de fonctionnement d'une PEMFC 10
Figure 1.3 : Illustration du principe de fonctionnement d'une SOFC. 11
Figure 1.4 : Image des matériaux composant une cellule SOFC de 2ème génération au microscope électronique à balayage [Gir12]. 15
Figure 1.5 : Illustration des points triples dans le cas d'une anode en nickel (Ni) pur. 17
Figure 1.6 : Illustration des points triples dans le cas d'une anode en cermet Ni-YSZ. 18
Figure 1.7 : Illustration des points triples dans le cas d'une cathode en LSCF 20
Figure 1.8 : Illustration de l'emplacement de l'interconnecteur dans un stack SO de deux cellules. 21
Figure 1.9 : Architecture d'une pile à combustible à oxyde solide tubulaire [STE00] 23
Figure 1.10 : Architecture d'une pile à combustible à oxyde solide de technologie planaire [Sin14] 24
Figure 1.11 : Architecture d'une pile à combustible à oxyde solide de technologie monolithique [Ste00] 24
Figure 1.12 : Illustration de l'évolution de la technologie SOFC. Les matériaux donnés pour la 3ème génération sont à titre indicatif car d'autres sont à l'étude [Chr13]. 27
Figure 1.13 : Illustration de l'évolution de la technologie SOFC avec les épaisseurs caractéristiques des matériaux [Chr13]. 27
Figure 1.14 : Exemple d'un système micro CHP du projet ENE.FIELD [Nie19] 31
Figure 1.15 : Photo d'un système SOFC-CHP de Siemens [Geo00] 32
Figure 1.16 : Prototype de véhicule e-Bio Fuel Cell, basé sur un fourgon électrique Nissan e-NV200. SOFC de 5 kW 100% à l'éthanol pour charger une batterie de 24 kWh [Nis16] 33
Figure 1.17 : Aperçu des différents éléments du BoP nécessaires pour un système CHP à base d'une pile SO [Vin17] 34

Figure 2.1 : Photo du banc d'essai du laboratoire Laplace dédié à l'étude des piles SO 38
Figure 2.2 : Photo du four où est placé le stack SO 39
Figure 2.3 : Photo des réservoirs d'inertage anodique et cathodique du banc SO 40
Figure 2.4 : Photo du stack Elcogen E350 40
Figure 2.5 : Schéma de l'instrumentation du stack 41
Figure 2.6 : A gauche : photo du stack avec son système de préchauffage des gaz (serpentins). A droite : photo du stack avec son système de préchauffage des gaz placés dans le four 41
Figure 2.7 : Illustration des différences de pression à surveiller. 42
Figure 2.8 : a) Schéma de principe du système de dilution des gaz de sortie b) Système de dilution à la sortie du stack E350 43
Figure 2.9 : Températures du four et du stack lors de la phase de chauffe 46
Figure 2.10 : Evolution des tensions cellules lors de la chauffe 47
Figure 2.11 : Evolution de la tension du stack lors de la chauffe 47
Figure 2.12 : a) Evolution des pressions à l'entrée et à la sortie du stack lors de la chauffe b) Evolution des différences de pression qu'a subi le stack lors de la chauffe 48
Figure 2.13 : Tensions cellule lors du changement d'azote 49
Figure 2.14 : Valeur de l'OCV pour chaque cellule à 650°C 50
Figure 2.15 : Tension stack et courant lors du passage au point de fonctionnement nominal à 650°C 51
Figure 2.16 : Tensions cellule et courant durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C 52

Figure 2 17 : Répartition des tensions cellule à 30 A et à 650°C 52
Figure 2.18 : Répartition des rendements au point de fonctionnement nominal 53
Figure 2.19 : Températures du stack et courant débité par le stack durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C..... 54
Figure 2.20 : Températures et courant durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C obtenus dans les laboratoires d'Elcogen 55
Figure 2.21 : Températures d'entrées et de sorties du stack et courant débité durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C et lors de la phase d'attente 56
Figure 2.22 : Débits d'azote et d'hydrogène et tension stack lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A 58
Figure 2.23 : a) Variation des débits d'hydrogène et d'azote. b) Tensions cellules lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A 59
Figure 2.24 : Répartition des rapports entre les tensions cellules à 70% et à 40% de valeurs respectives pour le coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A 60
Figure 2.25 : Tension stack et débit d'air lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'air à 650°C et à courant nominal 30 A 60
Figure 2.26 : a) Variation du débit d'air. b) Evolution des tensions cellules lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'air à 650°C et à courant nominal 30 A 61
Figure 2.27 : Evolution des températures des gaz lors du tracé de la courbe de polarisation à 650°C avec la première méthode (rampe montante puis descendante de courant)..... 63
Figure 2.28 : Courbe de polarisation du stack à 650° avec la première méthode (rampe montante puis descendante de courant) 63
Figure 2.29 : Courbe de polarisation des cellules à 650°C avec la première méthode (rampe montante puis descendante de courant) 64
Figure 2.30 : Consigne en marches d'escalier utilisée lors du tracé des courbes de polarisation (2ème méthode : marches d'escalier)..... 65
Figure 2.31 : Courbes de polarisation à 600°C, 625°C et 650°C (2ème méthode : marches d'escalier)..... 66
Figure 2.32 : Evolution des températures d'entrées et de sorties lors du tracé des trois courbes de polarisation à 600°C, 625°C et 650°C (2ème méthode : marches d'escalier)..... 66
Figure 2.33 : Courbes de polarisation à 612°C, 625°C, 637°C et 658°C 68
Figure 2.34 : Evolution des températures et du courant lors du tracé de la courbe de polarisation à 658°C..... 68
Figure 2.35 : Ensemble des spectroscopies d'impédance électrochimique effectuées tout le long des courbes de polarisation a) 612°C, b) 625°C, c) 637°C et d) 658°C 69
Figure 2.36 : Evolution de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente (résistance totale du stack divisée par le nombre de cellules) en fonction du courant pour les 4 courbes de polarisation obtenues 70

Figure 3.1. : Courbes de polarisation utilisées pour la modélisation 74
Figure 3.2 : a) Loi de Butler-Volmer et approximation linéaire pour différentes valeurs de la température et $\alpha = 0{,}5$ b) Erreur relative entre la loi de Butler-Volmer et l'approximation linéaire..... 81
Figure 3.3 : Courbes de polarisation typiques en PEMBT et en SOFC avec une comparaison qualitative de la densité de courant d'échange j_0. 82
Figure 3.4 : a) Loi de Butler-Volmer et approximation de Tafel pour pour différentes valeurs de la température avec α = 0,5 et j_0=0,1 A.cm^{-2}..... 83
Figure 3.5 : Illustration de la méthode d'inversion numérique de la loi Butler-Volmer 84

Figure 3.6 : Schéma de principe des phénomènes à l'origine des pertes par diffusion des gaz dans le cas de l'hydrogène à l'anode (lieu de la production d'eau pour une pile SO) 86
Figure 3.7 : Allure des pertes par diffusion pour une valeur de β de 0,2 et une température de 650°C 89
Figure 3.8 : Organigramme de l'algorithme d'identification paramétrique 93
Figure 3.9 : Résultats de la modélisation courbe à courbe avec α fixe égal à 0,5 a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température b) Erreurs relatives absolues pour chaque température 96
Figure 3.10 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation courbe à courbe avec $\alpha = 0{,}5$ 97
Figure 3.11 : Résultats de la modélisation courbe à courbe avec α libre a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température b) Erreurs relatives absolues pour chaque température 98
Figure 3.12 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation courbe à courbe avec α libre 99
Figure 3.13 : Résultats de la modélisation multi-courbes avec identification directe de j_0 a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température b) Erreurs relatives absolues pour chaque température 101
Figure 3.14 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation multi-courbes avec identification directe de j_0 102
Figure 3.15 : Evolution de la densité de courant d'échange j_0 en fonction de la température et approximation par deux courbes de tendance de type Arrhenius (A=2,77A.cm^{-2} et E_{act}=49kJ.mol^{-1} ; A'=1,1mA.cm^{-2} e E_{act}=41kJ.mol^{-1}) 103
Figure 3.16 : Résultats de la modélisation multi-courbes avec identification de j_0 via une loi de type Arrhenius. a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température. b) Erreurs relatives absolues pour chaque température 104
Figure 3.17 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation multi-courbes avec identification de j_0 via une loi de type Arrhenius 105
Figure 3.18 : Analyse des paramètres du modèle obtenus pour la courbe de polarisation a) Valeurs de j_0 obtenues lors des modélisations b) Valeurs de $\beta jlim$ obtenues lors des modélisations 106
Figure 3.19 : Analyse des paramètres du modèle obtenus pour la courbe de polarisation à 612°C lors de 50 identifications multi-courbes successives a) Paramètre β, b) Valeur de la fonction objectif, c) Paramètre $jlim$, d) Produit $\beta jlim$ 107

Figure 4.1 : Cartographie de la tension à vide du stack E350 en fonction de la température 112
Figure 4. 2 : Illustration du calcul numérique des pertes d'activation en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs de température 114
Figure 4.3 : Evolution de la température des gaz de sortie lors de la montée de la température puis à l'OCV (courbe de gauche) et lors de l'évolution du courant débité par le stack (courbe de droite) 116
Figure 4.4 : Résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack E350 obtenue par spectroscopie d'impédance pour différentes températures à un point de fonctionnement très proche de l'OCV soit 4mA.cm^{-2} 117
Figure 4.5 : Evolutions de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction de la température obtenues par le Diagnostack et par la méthode de détection synchrone 119
Figure 4.6 : Cartographie des résistances ohmiques des différentes cellules du stack en fonction de la température obtenue à l'aide de la méthode de détection synchrone 120

Figure 4.7 : Courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais dédiée à la modélisation quasi-statique du stack avec prise en compte de la variation de la température 122
Figure 4.8 : Courbes de polarisation obtenues lors des 2ème et 3ème campagnes d'essais 123
Figure 4.9 : Evolution de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack tout au long des courbes de polarisation obtenues lors des 2ème et 3ème campagnes d'essais 123
Figure 4.10 : Evolution de la température moyenne du stack tout le long des courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais..... 124
Figure 4.11 : Résultats de la modélisation multi-courbes avec prise en compte de la variation de température a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température de référence b) Erreurs relatives absolues pour chaque température de référence 126
Figure 4.12 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes avec prise en compte de la température 127
Figure 4.13 : Résultats de la modélisation multi-courbes sans prise en compte de la variation de température a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température de référence b) Erreurs relatives absolues pour chaque température de référence 128
Figure 4.14 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes sans prise en compte de la température..... 129
Figure 4.15 : Comparaison des résultats de la modélisation multi-courbes avec et sans prise en compte de la variation de la température par rapport aux courbes de polarisation expérimentales 130
Figure 4.16 : Comparaison des pertes d'activation en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes avec et sans prise en compte de la variation de la température 131
Figure 4. 17 : Comparaison des pertes par diffusion en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes avec et sans prise en compte de la variation de la température..... 131
Figure 4.18 : Circuit électrique du modèle petit signal d'une cellule SO [Qi05] 133
Figure 4.19 : Modèle d'impédance électrochimique d'une cellule SO [Len04]..... 133
Figure 4.20 : Circuit électrique modélisant les spectroscopies d'impédance électrochimique [Lan08a]..... 134
Figure 4.21 : Evolution des différentes résistances en fonction de la densité de courant pour une température de 800°C [Lan08]..... 134
Figure 4.22 : Circuit électrique modélisant les spectroscopies d'impédance électrochimique [Leo10]..... 135
Figure 4.23 : Evolution des spectres d'impédance de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction du courant lors de la 2ème campagne d'essais pour la température de référence de 658°C. 136
Figure 4.24 : Modèle petit signal « de base » d'une pile à combustible PEMBT développé dans la thèse de Guillaume Fontes [Fon05]..... 137
Figure 4.25 : Comparaison entre les spectroscopies d'impédance expérimentales et simulées (issues du modèle de base « type PEMBT ») pour quatre densités de courant et pour les quatre températures de référence 139
Figure 4.26 : Modèle d'impédance d'une SOFC développé dans [Lan08] 139
Figure 4.27 : Comparaison entre les spectroscopies d'impédance expérimentales et simulées (issues du modèle [Lan08]) pour quatre densités de courant et pour les quatre températures de référence..... 140

Figure 4.28 : Evolution des paramètres du modèle (R_1, R_2 et R_3) [Lan08] en fonction de la densité de courant pour les différentes températures de référence. 141
Figure 4.29 : Evolution des paramètres (R_1, R_2 et R_3) du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence 142
Figure 4.30 : Evolution des paramètres (CPE_1, CPE_2 et CPE_3) du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence 143
Figure 4.31 : Evolution des paramètres (n_1, n_2 et n_3) du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence 143
Figure 4.32 : Evolution des paramètres R_0 et L du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence 144

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Comparatif de quelques caractéristiques des deux technologies PEMFC basse température et SOFC issu de a : [ben08], b : [Afh11], c : [Wil05], d : [Chr13], e :[Fue09] 11
Tableau 1.2 : Liste non exhaustive des projets européens autour des matériaux [FCH-JU] ... 28
Tableau 1.3 : Liste non exhaustive des projets européens autour du diagnostic [FCH-JU] 29
Tableau 1.4 : Tableau non exhaustif des projets autour des systèmes CHP [FCH-JU] 30
Tableau 1.5 : Exemples de projets SOFC autour du transport [FCH-JU] 32
Tableau1.6 : Tableau non exhaustif des projets autour du BoP des systèmes SOFC [FCH-JU] 33

Tableau 2.1 : Caractéristiques des cellules du stack Elcogen E350 41
Tableau 2.2 : Tableau des débits utilisés lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A 58
Tableau 2.3 : Tableau récapitulatif des débits d'air utilisés pour la variation du coefficient d'utilisation de l'air à 650°C et à courant nominal 30 A 61

Tableau 3.1 : Comparaison entre les valeurs de l'OCV et de la tension réversible pour différents essais expérimentaux de la littérature 78
Tableau 3.2 : Pressions partielles de la vapeur d'eau estimées à l'OCV pour différentes valeurs de température 78
Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification courbe à courbe pour $\alpha = 0,5$ 95
Tableau 3.4 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification courbe à courbe pour α libre 97
Tableau 3.5 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyenne et maximale obtenues lors de l'identification multi-courbes avec identification directe de j_0 100
Tableau 3.6 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification multi-courbes avec identification de j_0 via une loi de type Arrhenius 105

Tableau 4.1 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification multi-courbes avec prise en compte de la variation de la température tout le long de la courbe de polarisation 125
Tableau 4.2 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification multi-courbes sans prise en compte de la variation de la température le long de la courbe de polarisation 127

Introduction générale

La prise de conscience à l'échelle mondiale de l'épuisement des ressources de notre planète a fait émerger le concept de développement durable pour répondre aux besoins de l'humanité. Il a été défini de la manière suivante dans le rapport Brundtland [Brundt87] en 1987 :

« Humanity has the ability to make development sustainable to ensure that it meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs ».

Par la suite, les sommets de Rio (1992) [Rio92], Kyoto (1997) [Kyoto98], Johannesburg (2002) [Joh02], ainsi que plus récemment Paris (2015) [Paris15] et Madrid 2019, ont tenté de poser un cadre, des règles et ainsi de définir des objectifs communs afin de pouvoir inverser la tendance actuelle. La consommation excessive des ressources planétaires a pour conséquence des rejets énormes de gaz à effet de serre. Or, la plupart des scientifiques du domaine du climat sont en accord avec l'idée suivante : les émissions de gaz à effet de serre ont un impact non négligeable sur le changement climatique et même du tout premier ordre. Comme nous pouvons le voir sur la Figure I.1, 40% de la production de ces gaz à effet de serre est dû à la génération de chaleur et d'énergie électrique. La génération d'énergie propre, efficace et sans conséquence sur l'environnement, est donc un des enjeux actuels majeurs du 21eme siècle. Nous nous apercevons que la consommation en énergie primaire ne fait que croître. Face à cette demande énergétique de plus en plus conséquente, des efforts ont été menés afin de trouver des alternatives à l'utilisation d'énergie fossile (hydrocarbures) ou l'utilisation d'énergie fissile (nucléaire), cette dernière étant non seulement une énergie primaire épuisable à relativement court terme mais aussi produisant des déchets toxiques pour l'environnement.

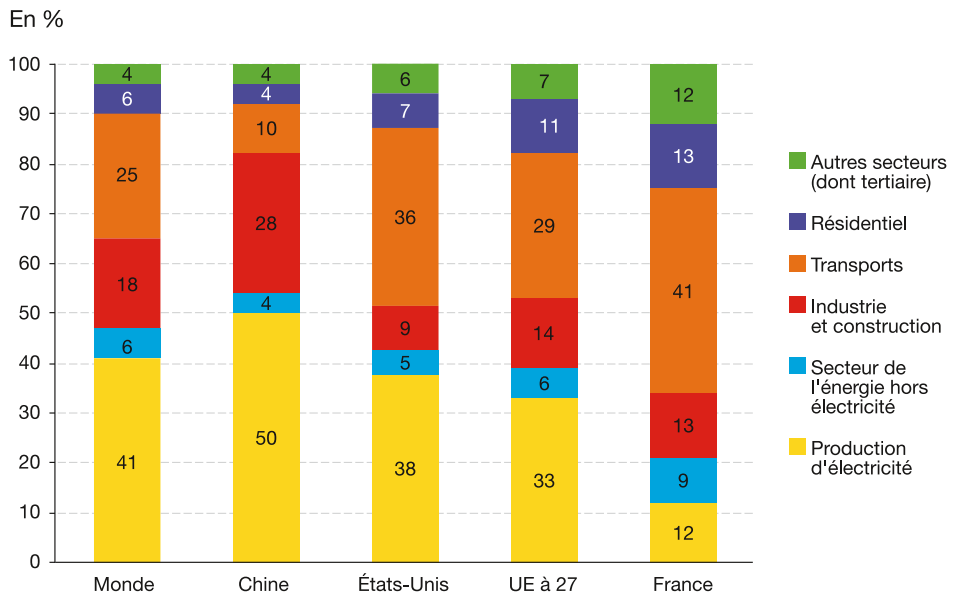


Figure I.1 : Répartition des différents domaines émetteurs de CO_2 en 2018

L'une de ces alternatives est l'utilisation d'énergies dites « renouvelables » telles que le solaire, l'éolien ou encore la géothermie. Afin de pouvoir utiliser ou transporter ces énergies, nous avons besoin de les convertir en une autre forme d'énergie telle que l'énergie électrique. Cependant le caractère intermittent des énergies renouvelables est une réelle problématique, ne garantissant pas une production suffisante au moment souhaité. Il est donc nécessaire d'avoir une autre source énergétique pour combler les phases où les énergies renouvelables sont insuffisantes. Une des solutions prometteuses pour remédier à ce problème est l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. L'hydrogène, un gaz très énergétique et non toxique, est capable de répondre au besoin de stockage des énergies renouvelables. Il va de soi que nous parlons bien ici d'hydrogène « vert » produit, principalement, par électrolyse de l'eau alimentée par de l'électricité renouvelable. Sa conversion en énergie électrique est assurée par la pile à combustible [Bou02]. Effectivement, dans une installation composée d'une ou plusieurs sources d'énergies renouvelables, le système pile à combustible/électrolyseur, appelé aussi « batterie à hydrogène », permettrait de fournir de l'électricité au travers de la réaction d'oxydation de l'hydrogène lorsque les différentes sources énergétiques ne suffiraient plus à satisfaire la demande et de stocker l'excédent sous forme d'hydrogène au travers de la réaction d'électrolyse de l'eau lorsque la demande serait plus faible que la production.

Dans le domaine des applications stationnaires, la pile à combustible trouve un grand intérêt étant donné qu'il est souvent facile de l'utiliser dans une approche de cogénération. Par exemple, il s'agit de récupérer la chaleur dégagée par la pile à combustible pour faire du chauffage résidentiel. Parmi les technologies de piles à combustible existantes, la technologie « Proton Exchange Membrane » fonctionnant à Basse Température (PEMBT) est la plus mature sur le marché. Cependant, il reste souvent très difficile de faire de la cogénération avec cette technologie compte tenu du niveau de sa température de fonctionnement autour de 70°C. En revanche, la technologie de piles à Oxyde Solide (en anglais SOFC pour Solid Oxid Fuel Cell), fonctionnant à très haute température autour de 700°C, est un très bon candidat pour ce genre d'applications.

En plus du large panel d'applications que permet ce vecteur énergétique propre dans le domaine du stationnaire, notamment à travers la flexibilité offerte par le stockage de ce dernier dans les systèmes multi-sources, l'hydrogène est également un bon candidat pour répondre aux problématiques d'émissions de gaz polluants dans le domaine du transport. Son utilisation dans le transport terrestre devient à ce jour de plus en plus mature. Outre le transport routier qui a connu plusieurs modèles de véhicules commercialisables, le transport ferroviaire a intégré récemment le vecteur hydrogène dans la dernière génération de trains [SNCF], [Yos21], [Nis16]. En ce qui concerne le secteur aéronautique, la propulsion à hydrogène commercialisable n'a pas encore connu le jour, même si quelques démonstrateurs de petites tailles existent. Des études très poussées sont en cours et la commercialisation de certains aéronefs à hydrogène est prévue pour 2035 [Kha13], [AIRBUS]. En termes de démonstration, on peut citer un premier exemple avec Boeing qui, en 2008, a développé un prototype d'avion à deux places propulsés par une pile à combustible de technologie PEMBT hybridée par une batterie Lithium-Ion [Luo18]. L'appareil a effectué un vol de 20 minutes à 1000 m d'altitude avec une vitesse moyenne de 100 km/h. En 2010, un autre avion hybride pile à combustible PEMBT-batterie, nommé Rapid 200 FC et développé dans le cadre du projet européen ENFICA, a effectué un vol de 39 minutes avec une vitesse maximale de 135 km/h [Reg13]. En

2016, le DLR a fait voler pendant 10 minutes, un prototype d'avion HY4 quadriplace propulsé également par une pile à combustible PEMBT hybridée par une batterie [DLR16]. Le DLR a développé également un prototype d'avion monoplace propulsé par une pile à combustible PEMBT non hybridée et de 30 kW de puissance. Ce dernier a effectué des essais à une altitude de 2550 m [Hor12] [Hou16].

L'utilisation de la pile à combustible en aéronautique ne s'est pas arrêtée uniquement sur les fonctions propulsives, au contraire, plusieurs études et démonstrateurs ont d'abord été développés autour des fonctions non-propulsives. Ainsi, principalement, la pile à combustible a été envisagée pour le remplacement du GPU (Ground Power Unit) qui est un groupe électrogène assurant l'alimentation électrique de l'avion au sol ou encore le remplacement de l'APU (Auxiliary Power Unit) qui est une turbine à gaz (kérosène) utilisée pour la préparation du vol ou en premier secours en vol. En outre, le GPU et l'APU sont des sources non seulement polluantes, mais aussi bruyantes dans des environnements aéroportuaires. A titre d'exemple, en 2012, Boeing a effectué un vol de 5 heures sur lequel l'APU a été remplacé par un système à pile à combustible [Fow02]. En plus de ces deux fonctions, d'autres études et projets ont développé des démonstrateurs pour l'utilisation de la pile à combustible pour d'autres finalités. Airbus et le DLR ont utilisé la pile à combustible comme source d'énergie assurant la fonction roulage au sol ou taxi sans émissions polluantes et sans bruit (« Green Taxi »). Il s'agit ici d'alimenter des moteurs électriques placés au niveau du train d'atterrissage [Pau02]. D'autres fonctions ont été aussi étudiées telles que l'utilisation de l'eau produite par la pile à bord pour les sanitaires, celle du gaz de sortie de la pile, appauvri en oxygène, pour l'inertage des réservoirs de kérosène ou encore la récupération de la chaleur dégagée par la pile pour, par exemple, dégivrer les ailes avant l'atterrissage. Nous parlons dans ce cas de « pile à combustible multifonctionnelle » dans un environnement multi flux énergétiques. A noter aussi que les fonctionnalités potentielles des piles à combustible à bord dépendent fortement de la technologie de pile. A titre d'exemple, si la PEMBT offre la possibilité de récupérer facilement/directement de l'eau liquide, les technologies PEMHT (Haute Température autour de 160°C) et SOFC (très haute température autour de 700°C) produisent de l'eau à l'état vapeur, mais offrent une récupération de chaleur plus facile et un système de refroidissement moins lourd et moins encombrant par rapport à celui de la PEMBT.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du projet SOFAERO (Piles à combustible hautes températures SOFC pour applications aéronautiques), porté par le laboratoire LAPLACE en partenariat avec Safran Power Units. Ce projet porte sur l'étude des piles à combustible de technologie SO et l'évaluation de leurs potentialités dans un environnement aéronautique. Il s'intéresse au fonctionnement de cette technologie dans les deux modes pile à combustible/électrolyseur et l'étude de sa réversibilité. Il s'agit, plus précisément, pour le mode pile à combustible (SOFC), d'évaluer les domaines de fonctionnement en monocellule et en stack en fonction des conditions opératoires en statique (température de fonctionnement, nature et concentrations des réactifs, pression d'alimentation, plage de fonctionnement) et en dynamique (réponse en régimes transitoires électriques). Pour le mode électrolyseur (SOWE), il s'agit d'évaluer les caractéristiques principales (plage de fonctionnement, température de fonctionnement, caractéristiques d'alimentation) des composants testés en mode pile à combustible.

Lors de ces travaux de thèse, seul le mode pile à combustible a été traité, même si le Laboratoire LAPLACE dispose d'un banc d'essais expérimentaux réversible permettant de tester les deux modes de fonctionnement. De plus, les essais expérimentaux effectués lors de ces travaux concernent une seule technologie de stack commercial compte tenu de la difficulté, que nous avons découverte, pour s'approvisionner en composants, surtout pour les monocellules (nous parlons bien de composants représentatifs de la technologie la plus mûre à ce jour). Les objectifs techniques de ces travaux étaient de transmettre un retour d'expérience à notre partenaire industriel (Safran Power Units) concernant la mise en œuvre expérimentale d'un stack SOFC et d'appliquer à ce dernier les techniques de caractérisation développées par le LAPLACE depuis plus de vingt ans autour de la technologie PEMBT, et plus récemment autour de la technologie PEMHT. Sur le plan scientifique, il s'agissait de valoriser les essais expérimentaux réalisés en développant un modèle quasi-statique et un modèle dynamique d'un stack SOFC pouvant servir à l'intégration d'un tel stack dans une plateforme de simulation système.

Le premier chapitre de ce manuscrit consistera, dans un premier temps, à restituer la nécessaire culture que nous avons dû acquérir sur les composants SO, culture allant des matériaux composant une cellule jusqu'à l'intégration de cette technologie dans des systèmes de puissance. Ces composants étaient en effet jusque-là peu étudiés au sein du laboratoire LAPLACE. Après avoir exposé les différentes technologies de piles à combustible à oxyde solide, nous porterons un intérêt particulier sur les évolutions qu'a connues la technologie planaire, technologie la plus répandue sur le marché. Dans un deuxième temps, nous exposerons un état de l'art des différents projets de recherche et de développement autour de la pile SO. Notre objectif sera *in fine* d'évaluer la maturité de cette technologie et le potentiel qu'elle présente selon le secteur d'application.

Le deuxième chapitre, plutôt à caractère expérimental, reportera les résultats de l'application des outils de caractérisation développés par le LAPLACE autour des PEMFC à la technologie SO. Tout d'abord, nous présenterons le banc d'essai développé, avant ce projet, par le LAPLACE et qu'il a fallu modifier, ainsi que le stack commercial étudié tout au long de ces travaux. Nous décrirons également la toute première campagne d'essais qui a servi à la mise en route du stack en présence du fournisseur (Société ELCOGEN), ainsi que les autres campagnes d'essais qui serviront par la suite à la modélisation du stack.

Le troisième chapitre traite justement de la modélisation quasi-statique de la cellule moyenne équivalente d'un stack SO. Le modèle proposé sera décrit en détail. Il est basé sur les travaux réalisés au LAPLACE dans le cadre de développement de modèles de comportement des piles PEMBT et PEMHT, modèles qui se veulent à la fois macroscopiques et cohérents physiquement. L'hypothèse forte pour cette modélisation sera que la température de fonctionnement du stack est constante lors des essais de caractérisation, notamment lors du tracé de la courbe de polarisation. Nous évaluerons différentes stratégies pour paramétrer ce modèle.

Au niveau du quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit, nous nous intéressons à la modélisation quasi-statique du stack cette fois-ci en tenant compte de la variation de la température en fonction de la densité du courant lors du tracé de la courbe de polarisation. Nous proposerons une méthode originale permettant d'estimer la température interne du stack sans avoir recours à des thermocouples placés au sein de ce dernier. La fin de ce chapitre sera consacrée, de

manière exploratoire, à la modélisation dynamique du stack étudié via la modélisation des spectroscopies d'impédance électrochimique réalisées conjointement avec la mesure de courbes de polarisation.

1. Généralités à propos des piles à combustible à oxyde solide

1.1 Introduction

De toutes les technologies de piles à combustible, celle à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), fonctionne à la température la plus élevée entre 700°C et 1000°C. Cette température de fonctionnement entraine de nombreux avantages par rapport à la technologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEM (Proton Exchange Membrane) basse température. La pile à combustible SO se démarque par une température de fonctionnement permettant à la fois de réduire la taille du système complet en réduisant la taille de son échangeur thermique et de valoriser la chaleur dégagée notamment lors de procédés de cogénération, ce qui conduit souvent à une augmentation notable du rendement du système. De plus, la pile à combustible SO diffère également par la possibilité d'utiliser d'autres combustibles que l'hydrogène pur tel que le méthane ou le biogaz grâce au processus de reformage interne ou externe à la pile, processus grandement favorisé par la présence des températures élevées. Si la température de fonctionnement en SO semble être un avantage majeur par rapport aux autres technologies de piles à combustible, cette dernière est responsable de plusieurs inconvénients tels que les temps de démarrage et d'arrêt extrêmement longs (sans oublier les quantités d'énergie associées), ainsi que les choix de matériaux différents mais devant présenter des coefficients de dilatation thermique assez proches.

Ce chapitre traite des généralités autour de la pile à combustible à oxyde solide allant des matériaux composant la monocellule jusqu'à l'intégration de cette technologie au sein de systèmes de puissance. Compte tenu de l'expérience profonde du laboratoire Laplace autour des piles à combustible PEM basse température et plus récemment autour de la pile PEM haute température[1], nous allons commencer par un rapide rappel du principe de fonctionnement d'une pile PEM. Ceci nous sera utile pour introduire le principe de fonctionnement de la pile à combustible à oxyde solide. Une comparaison de ces deux technologies est également établie. Ensuite, nous présentons brièvement les principaux matériaux utilisés dans toutes les couches constituant une pile à combustible à oxyde solide recensés dans la littérature. Après avoir exposé les différentes technologies de piles à combustible à oxyde solide, nous porterons un intérêt particulier sur les évolutions de la technologie planaire, technologie la plus répandue sur le marché. Différentes générations de cette technologie planaire ont été créées par plusieurs équipes de recherche dans l'objectif de réduire la température de fonctionnement. Nous parlons aujourd'hui de piles SO de température intermédiaire IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) si la température est comprise entre 600 et 800°C.

Enfin, ce chapitre proposera un état de l'art des différents projets de recherche et de développement autour de la pile SO. Notre objectif est d'évaluer la maturité de cette technologie et le potentiel qu'elle présente selon le secteur d'application.

[1] Température de fonctionnement autour de 160 °C.

1.2 Principe de fonctionnement d'une Pile À Combustible (PAC)

Afin d'expliquer de manière simplifiée le fonctionnement d'une Pile à Combustible notée par la suite PAC, nous allons considérer comme réactifs uniquement du dihydrogène et du dioxygène purs. Dans la suite de ce manuscrit, le dihydrogène et le dioxygène seront nommés respectivement hydrogène et oxygène par abus de langage.

Le principe de fonctionnement d'une PAC est illustré sur la Figure 1.1. La pile à combustible est un dispositif qui convertit l'énergie chimique au travers d'un combustible, ici de l'hydrogène (H_2), et d'un comburant, ici de l'oxygène (O_2), en énergie électrique de manière continue tant que l'on alimente la pile en réactifs. Cette conversion électrochimique est régie par une réaction d'oxydoréduction à caractère exothermique, elle dégage donc de la chaleur en plus de l'électricité et de l'eau. Ces trois produits peuvent être valorisés selon les besoins de l'application. Nous parlons de cogénération si la chaleur produite par la pile est valorisée en plus de l'électricité. Si, de plus, l'eau produite par la pile est utilisée, nous parlons alors de tri-génération ou de manière plus générale de pile multifonctionnelle. Les PACs sont en théorie réversibles : elles peuvent fonctionner soit en mode PAC, soit en mode électrolyseur, avec un seul et même composant. En pratique, la réversibilité est plus ou moins facile à mettre en œuvre selon la technologie de PAC considérée[2].

La réaction chimique qui s'opère au sein du composant est donnée par l'équation (1.1). Une mole d'hydrogène (H_2) réagit avec une demi-mole d'oxygène (O_2) pour former une mole d'eau (H_2O). Cette réaction est identique à la réaction de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène sauf que dans le cas d'une PAC, les gaz ne se rencontrent jamais de manière directe[3]. L'état de l'eau, liquide ou vapeur, diffère selon la température de fonctionnement de la PAC et donc selon la technologie.

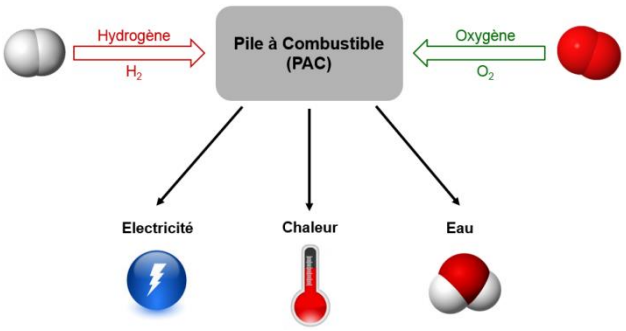


Figure 1.1 : Principe de fonctionnement d'une PAC alimentée en hydrogène et en oxygène purs.

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O + \text{électricité} + \text{chaleur} \qquad (1.1)$$

[2] De nombreux paramètres peuvent influencer la réversibilité d'un composant, comme par exemple l'état de l'eau (liquide ou vapeur), le catalyseur (platine, nickel…) ou encore l'électrode où l'eau est présente (anode, cathode).

[3] Théoriquement, pour une pile à combustible saine, les gaz réactifs ne se rencontrent jamais. Toutefois, le vieillissement de la pile peut conduire à une présence simultanée des réactifs au même endroit. On parle alors d'un phénomène de crossover ou de fuite de gaz qui conduit, en fonction des seuils autorisés, à l'arrêt complet de la pile.

1.2.1 Principe de fonctionnement d'une PAC à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Même si les travaux réalisés lors de cette thèse ne concernent que les piles à combustible à oxyde solide, nous allons, dans cette section, décrire brièvement le fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). En effet, les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse, aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan modélisation des performances, sont nourris par le retour d'expérience du laboratoire Laplace autour des piles PEM Basse Température (notées par la suite PEMBT) durant plus de vingt ans et au cours des cinq dernières années autour des piles PEM Haute Température (notées par la suite PEMHT). Nous tenons à signaler que tout au long de ce manuscrit, si pertinence, nous procéderons à un comparatif de la pile à oxyde solide par rapport à la PEMBT, voire parfois à la PEMHT. Dans cette section, seule la pile PEMBT sera décrite et elle sera comparée un peu plus loin à la technologie à oxyde solide.

La PEMBT nourrit à ce jour le plus d'efforts de recherche et de développement. Cette dernière est composée, grossièrement, d'un électrolyte solide positionné entre deux électrodes poreuses. L'électrolyte est un polymère conducteur ionique, ici les protons H^+, et théoriquement isolant électronique. Les électrodes sont, pour partie (couches actives), des conducteurs mixtes électroniques et ioniques ; elles sont poreuses afin de permettre la diffusion des gaz vers les sites de réaction. Ces électrodes n'ont pas le même potentiel et définissent les bornes électriques de la cellule. L'électrode négative est appelée anode et celle positive est appelée cathode [Ste00], [Lit04].

La réaction globale qui s'opère au sein d'une cellule PAC est donnée par l'équation (1.1). Cette réaction peut être décomposée en deux demi-équations redox qui s'opèrent séparément à chaque électrode : l'équation (1.2) s'opère à l'anode (coté H_2) et l'équation (1.3) s'opère à la cathode (coté O_2).

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \tag{1.2}$$

$$2\,H^+ + ½\,O_2 + 2\,e^- \rightarrow H_2O \tag{1.3}$$

La Figure 1.2 illustre le fonctionnement d'une PEMFC. L'hydrogène présent à l'anode va s'adsorber à la surface du catalyseur de cette électrode, quasi exclusivement du platine. Selon la demi-équation redox (1.2), l'hydrogène (H_2) va se séparer de ses deux électrons (e^-) pour former deux protons (H^+). Compte tenu du gradient de concentration protonique, les protons H^+ vont avoir tendance à se déplacer vers l'autre électrode (la cathode) en traversant l'électrolyte. Les électrons vont également avoir tendance à se déplacer vers la cathode compte tenu du champ électrique créé. L'électrolyte étant théoriquement imperméable aux électrons, la circulation de ces derniers sera assurée via la charge électrique. Il y a donc création d'un courant électrique continu à l'extérieur de la cellule et d'une tension électrique continue aux bornes de la cellule.

Au niveau de la cathode, les électrons vont rencontrer à la fois les protons H^+ qui ont traversé l'électrolyte et l'oxygène comme réactifs cathodiques. La demi-équation redox (1.3) s'opère alors avec une création d'eau qui doit être évacuée via la sortie de la cathode. Il est important de signaler qu'en PEMBT, les performances de la pile sont fortement dépendantes de l'état

hydrique de la cellule. Une gestion de l'eau produite par la pile est nécessaire afin d'éviter l'asséchement de la membrane entravant le transport des protons ou, dans le cas contraire, l'engorgement voire le noyage des électrodes entravant l'accès des réactifs aux sites réactifs [Cai06].

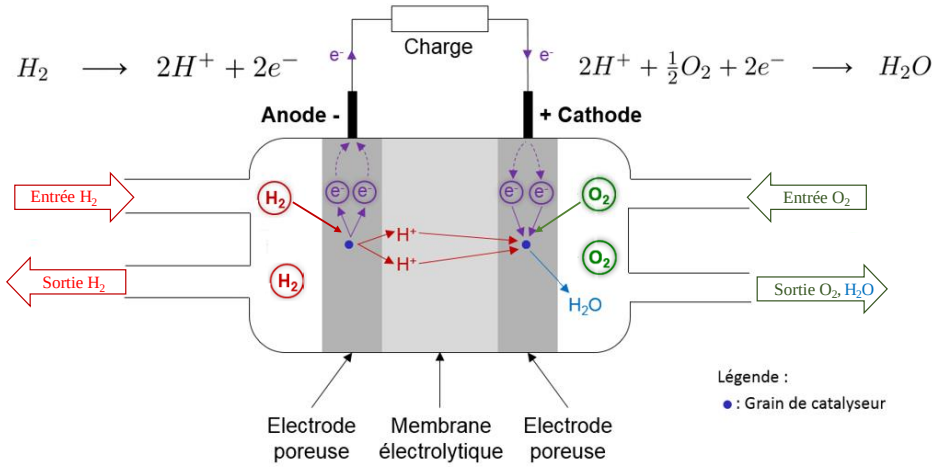


Figure 1.2 : Illustration du principe de fonctionnement d'une PEMFC

1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PAC à oxyde solide (SOFC)

La pile à combustible à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) est une des technologies de piles les plus prometteuses avec les PEMFC. Elle diffère sensiblement de la PEMBT principalement par sa température de fonctionnement qui se situe entre 500 et 1000°C et par la nature des matériaux utilisés. Il s'agit souvent de matériaux de type céramique qui présentent ainsi une excellente résistance au phénomène de corrosion. La température de fonctionnement élevée rend cette technologie de pile à combustible la plus favorable à la cogénération surtout pour les applications stationnaires [Bou02].

Contrairement à la PEMBT, l'électrolyte de la SOFC est une céramique conductrice des ions O^{2-} appelés également ions oxydes. Cette céramique est aussi, dans le cas idéal, isolante électronique. Nous allons décrire de manière simplifiée les réactions chimiques et les mouvements des espèces au sein du composant fonctionnant en mode pile à combustible. La réaction globale qui s'opère au sein de la cellule est la même qu'en PEMFC (équation (1.1)).

Cette réaction peut être décomposée en deux demi-équations redox qui s'opèrent séparément à chaque électrode : l'équation (1.4) s'opère à l'anode (coté H_2) et l'équation (1.5) s'opère à la cathode (coté O_2).

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2\ e^- \qquad (1.4)$$

$$½\ O_2 + 2\ e^- \rightarrow O^{2-} \qquad (1.5)$$

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré par la Figure 1.3. L'hydrogène présent à l'anode va s'adsorber à la surface du catalyseur de cette dernière. Compte tenu de la demi-équation redox (1.4), l'hydrogène (H_2) va se combiner avec un ion O^{2-} venant de traverser l'électrolyte, ce qui va libérer deux électrons et former de l'eau. Contrairement à la PEMFC où

l'eau est produite à la cathode, en SOFC l'eau est produite à l'anode. Il est important de noter que, compte tenu de la température de fonctionnement en SOFC, l'eau ici est à l'état vapeur. Les électrons vont avoir tendance à se déplacer vers l'autre électrode (la cathode) compte tenu du champ électrique créé. L'électrolyte étant idéalement imperméable aux électrons, ces derniers vont circuler à travers la charge électrique afin de gagner la cathode. Il y a donc création d'un courant électrique continu à l'extérieur de la cellule et d'une tension électrique continue aux bornes de la cellule [Hui98].

À la cathode, les électrons vont rencontrer l'oxygène. La demi-équation redox (1.5) va donc s'opérer et il y aura création d'ions O^{2-} qui vont pouvoir diffuser à travers l'électrolyte afin d'atteindre l'anode.

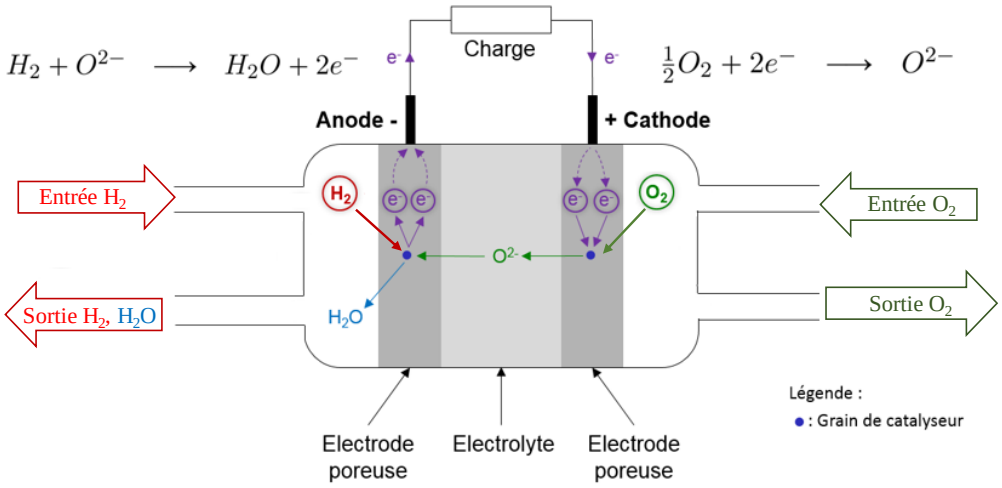


Figure 1.3 : Illustration du principe de fonctionnement d'une SOFC.

1.2.3 Comparaison entre PEMFC et SOFC

Dans cette sous-section, nous donnons une brève comparaison entre les deux technologies PEMFC basse température et SOFC. Le Tableau 1.1 résume les principales caractéristiques de ces deux technologies.

Technologie	PEMFC	SOFC
Température de fonctionnement	70-80°C[a]	700-1000°C[a,b]
Ions mobiles	H^+	O^{2-}
Production de l'eau	Cathode	Anode
Etat de l'eau produite	Eau liquide/Vapeur d'eau	Vapeur d'eau
Rendement	40-60%	50-60%[b,c] >70-80% en cogénération
Combustible	H_2	H_2, CH_4, biogaz, hydrocarbure, NH_3[d,e], CO

Tableau 1.1 : Comparatif de quelques caractéristiques des deux technologies PEMFC basse température et SOFC issu de a : [ben08], b : [Afh11], c : [Wil05], d : [Chr13], e :[Fue09]

Certaines valeurs et spécificités concernant la SOFC vont être commentées ci-après.

✓ **La température de fonctionnement :**

La diffusion des ions O^{2-} à travers l'électrolyte est un phénomène activé thermiquement : plus la température est élevée, plus la conductivité ionique de l''électrolyte est élevée [Mah15], [Bos92]. C'est donc l'électrolyte qui définit la température de fonctionnement des SOFC qui est comprise entre 700 et 1000°C [All19], [Ben08], [Van08]. Cependant, de nombreux efforts de recherche visent à abaisser cette température de fonctionnement. Entre 600 et 800°C, nous parlons de IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFC) [Mao15], [Hui98].

✓ **Le rendement :**

Le rendement des SOFC, de l'ordre de 50 à 60% [Wil05], est comparable à celui des PEMFC souvent entre 40 et 60%. La borne inférieure 50% semble plus élevée qu'en PEMFC, mais ceci est très approximatif. Cela s'explique en grande partie par le fait que les pertes au sein du cœur SOFC sont moindres et qu'une partie de la chaleur produite est valorisée au sein du système (vaporisation de l'eau, préchauffage des gaz…). Cependant, le démarrage de la pile SOFC nécessite une montée en température sur quelques heures et donc un apport d'énergie supplémentaire susceptible de réduire le rendement global du système, même si cela est relatif en fonction de la durée de son fonctionnement une fois allumée.

Il est important de noter que lorsque la SOFC est utilisée pour la cogénération[4], les rendements peuvent être supérieurs à 80% [Wil05]. En effet, la température élevée et la vapeur d'eau produite sont plus simples à valoriser en SOFC qu'en PEMFC.

✓ **Le combustible :**

Contrairement à la PEMFC où l'hydrogène est l'unique combustible, la SOFC permet d'utiliser différents types de combustible. Le gaz naturel et le biogaz[5] sont les combustibles les plus utilisés après l'hydrogène car leur vaporeformage peut être effectué directement à l'anode[6] de la SOFC compte tenu de la température élevée. Le vaporeformage, dit aussi reformage à la vapeur, est le procédé de production de gaz de synthèse riche en hydrogène. Il s'agit d'une réaction endothermique relativement lente et qui nécessite un catalyseur même à des températures supérieures à 800°C. Par exemple le ratio d'équilibre de la réaction de conversion du CH_4 en H_2 à 1 bar est de 37% à 600°C, 68% à 700°C et 87% à 800°C [Gor00]. On considère donc que le reformage interne du CH_4 est possible pour une température supérieure à 600°C en présence d'un catalyseur [Bai12].

Le catalyseur souvent utilisé pour l'oxydation des hydrocarbures est le Cuivre (Cu). En effet, le nickel (Ni), catalyseur le plus couramment utilisé en SOFC, catalyse la réaction de déposition du carbone en créant des liaisons Ni-C. Ceci entraine le craquage du cermet (matériau composite constitutif de l'anode) dû aux contraintes internes causées par le Ni-C [Gor02]. Ainsi le Ni favorise la déposition de carbone à l'anode, ce qui diminue la surface active [Par00].

[4] Production conjointe d'électricité et de chaleur.
[5] Méthane issu d'un méthaniseur.
[6] Dit aussi vaporeformage interne

Toutefois, avec du méthane, on peut obtenir des performances correctes de 500°C à 700°C car, à ces températures, la réaction de formation de carbone à partir de méthane n'est pas favorisée. Le matériau d'anode doit cependant être adapté afin de tolérer le dépôt du carbone qui peut recouvrir la surface active du catalyseur [Gor02], [Par00]. De plus, l'utilisation du méthane permettrait de développer rapidement cette technologie car le réseau de distribution et de stockage du gaz naturel est largement développé dans de nombreux pays, contrairement à l'hydrogène. Le combustible doit être purifié car la présence de soufre réduit les performances de la pile et cela peut être irréversible [Mah15].

Plus généralement, d'autres hydrocarbures gazeux tels que l'éthane [Hua13], le propane [Dan15], le butane [Gor00], [Par00] et même liquides tels que le gazole [Fra13], le méthanol [Rok13], l'éthanol [Rok13], [Nob14] et le di-méthyl éther [Rok13] peuvent potentiellement être utilisés à condition que la SOFC ait été adaptée. L'ammoniac NH_3 peut également être utilisé comme combustible [Fue09], [Chr13].

Les équations (1.6) et (1.7) donnent respectivement les réactions liées au vaporeformage du méthane (CH_4) et de l'éthanol (C_2H_5OH) [Nob14]. L'hydrogène produit peut ensuite être utilisé comme combustible. Du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO_2 sont également produits.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad (1.6)$$

$$C_2H_5OH + 3\,H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2 \quad (1.7)$$

Contrairement à la PEMFC, le monoxyde de carbone n'est pas un « poison » pour la SOFC. Au contraire, il est plutôt utile à la production d'électricité compte tenu des deux réactions chimiques données par les équations (1.8) et (1.9).

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2e^- \quad (1.8)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (1.9)$$

À première vue, la réaction d'oxydation du CO (équation (1.8)) pourrait participer à la production de courant électrique si elle s'opère à l'anode, ce qui ferait du CO un combustible. La réaction de gaz à l'eau (équation (1.9)) permet la production d'H_2. Si elle s'opère à l'anode, le CO est considéré donc comme un précurseur de combustible puisqu'il permet la création d'H_2 en présence d'eau. Toutefois, il est à noter que la cinétique de la réaction d'oxydation du CO est lente par rapport à celle de la réaction de gaz à l'eau pour un catalyseur en Nickel, catalyseur le plus souvent utilisé à l'anode des SOFC lorsque l'on utilise de l'hydrogène comme combustible. Le CO est considéré donc d'avantage un précurseur de combustible plutôt qu'un combustible.

1.3 Matériaux et développement des piles à combustible à oxyde solide

1.3.1 Matériaux des éléments constitutifs d'une pile à combustible à oxyde solide

Le choix des matériaux en SOFC est très contraint compte tenu de la température élevée de fonctionnement conjuguée aux atmosphères réductrices ou oxydantes. Ainsi, il existe peu de matériaux utilisés qui sont suffisamment stables pour assurer un fonctionnement acceptable de la cellule durant plus de 40 000 heures à la température de fonctionnement. Le choix des

matériaux en SOFC est donc complexe et nécessite de trouver un optimum entre de nombreux critères comme par exemple une stabilité chimique acceptable, une conductivité suffisante (électronique et/ou ionique) ou encore des propriétés similaires aux matériaux adjacents telles que le coefficient de dilatation thermique[7]. Dans cette section, nous allons nous concentrer sur les matériaux de chacun des composants d'une cellule SOFC utilisés à ce jour à savoir : l'électrolyte, l'anode, la cathode, les interconnexions et pour finir les joints d'étanchéité. Si la première SOFC a été réalisée par M. Haber en 1905 avec un électrolyte en verre et porcelaine et des électrodes en platine et en or [Mah15], beaucoup de progrès ont été réalisés à ce jour pour aller vers des matériaux moins onéreux et moins nobles.

1.3.1.1 L'électrolyte

L'électrolyte est le cœur de la cellule d'une pile à combustible. Le choix de ce matériau a une conséquence directe sur le choix de tous les autres composants. En effet, le matériau d'électrolyte fixe la température de fonctionnement de la cellule car il doit permettre la conduction des anions O^{2-}, phénomène activé thermiquement.

Actuellement, les matériaux utilisés comme électrolytes solides nécessitent d'être chauffés à une température supérieure à 500°C afin que leur conductivité ionique soit suffisamment élevée[8]. Les matériaux possédant une structure cristalline avec des lacunes en oxygène permettant ainsi la diffusion des ions O^{2-} peuvent être utilisés comme électrolyte. C'est le cas des fluorites, des structures pérovskites, des millérites brunes et des pyrochlores. Cependant, les céramiques deviennent l'unique choix si le matériau doit rester stable durant plus de 40 000 heures à une température élevée. C'est en 1853 que M. Gaugain découvre les électrolytes solides [Mah15]. En 1899, Nernst a été le premier à considérer la zircone substituée à l'oxyde d'yttrium comme un électrolyte potentiel grâce à sa forte conductivité ionique. Aujourd'hui, ce matériau est le plus stable et le plus couramment utilisé comme électrolyte solide. Cette céramique est souvent désignée par le sigle YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). En effet, la zircone est le nom de l'oxyde de zirconium, en anglais Zirconia, ayant pour formule chimique ZrO_2 et l'oxyde d'yttrium porte le nom d'Yttria en anglais et a pour formule chimique Y_2O_3. La substitution à l'yttrium permet de stabiliser le cristal et elle permet également d'augmenter la conduction ionique des anions O^{2-}. La substitution peut être plus ou moins prononcée. La meilleure conductivité ionique de l'ordre de 0,1 $S.cm^{-1}$ à 1000°C a été observée pour une substitution de 8% molaire nommé 8YSZ de formule chimique $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ [Kha04]. Cette conductivité est le minimum requis pour un électrolyte solide, ce qui fait du 8YSZ le matériau d'électrolyte le plus répandu en dessus de 800°C [Mah15].

Un électrolyte performant doit avoir les propriétés suivantes :

- Conductivité ionique suffisamment élevée : supérieure à 0,1 $S.cm^{-1}$ à la température de fonctionnement ;
- Conductivité électronique nulle ;

[7] Le coefficient de dilatation thermique donne l'augmentation relative de volume en fonction de l'augmentation de la température lorsque la pression reste constante.
[8] La conductivité ionique doit être supérieure à 0,1 $S.cm^{-1}$

- Stabilités thermodynamique et chimique suffisantes pour une large plage de température (de la température ambiante à 1000°C) ;
- Volatilité négligeable ;
- Inerte chimiquement par rapport aux électrodes durant la fabrication et le fonctionnement ;
- Coefficient de dilatation thermique proche des composants voisins (électrodes) ;
- Résistance mécanique suffisante (résistance à la rupture > 400 MPa) ;
- Densité suffisante afin d'éviter la diffusion des gaz (cross-over).

La Figure 1.4 est une image au microscope d'une cellule SOFC permettant d'illustrer la différence de porosité entre l'électrolyte et les deux électrodes. Il est évident que l'électrolyte présente une densité suffisante afin d'éviter la diffusion de gaz d'une électrode à une autre alors que ces dernières doivent être poreuses pour assurer la diffusion des réactifs entre l'entrée de la pile et les sites de réaction. Nous signalons que les matériaux des électrodes affichés sur la Figure 1.4 seront présentés dans les sous-sections suivantes.

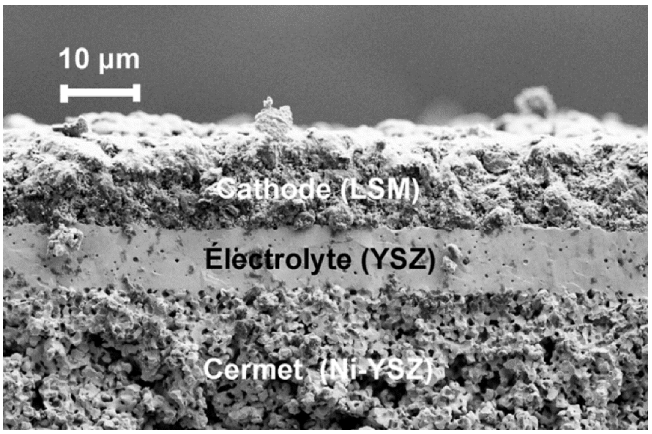


Figure 1.4 : Image des matériaux composant une cellule SOFC de 2ème génération au microscope électronique à balayage [Gir12].

Pour des températures en dessous de 800°C, d'autres matériaux que le YSZ sont à l'étude car ils possèdent une plus forte conductivité ionique à plus basse température. Les deux principaux matériaux sont la zircone ZrO_2 dopée à l'oxyde de scandium Sc_2O_3 (ScYSZ) et l'oxyde de cérium dopée à l'oxyde de gadolinium ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-d}$) appelé aussi CGO (Cérine substituée au Gadolinium) comme couche barrière entre le YSZ et la cathode [Mah15].

1.3.1.2 L'anode

L'anode a pour fonction d'amener le combustible, ici l'hydrogène, aux différents sites catalytiques et d'évacuer aussi les produits de la réaction d'oxydation, ici l'eau. Elle doit également être capable de conduire les électrons libérés par la réaction d'oxydation du combustible. L'un des critères à respecter pour les matériaux de l'anode est la stabilité chimique

dans une atmosphère réductrice[9] [Zhu03]. Les propriétés[10] que doivent respecter les matériaux anodiques imposent l'utilisation de matériaux assurant à la fois une conduction ionique et électronique. De plus, les matériaux anodiques ne doivent pas réagir avec les espèces voisines[11]. Un matériau d'anode performant doit ainsi avoir les propriétés suivantes :

- Conductivités électronique et ionique suffisantes ;
- Activité électro-catalytique suffisante afin de minimiser les pertes d'activation dues à la réaction d'oxydation de l'hydrogène ;
- Stabilités thermique et chimique suffisantes avec un coefficient de dilatation thermique proche de ceux des matériaux adjacents (électrolyte, interconnexions) ;
- Résistance mécanique suffisante pour supporter l'assemblage dans le cas d'une cellule à anode support, le stress mécanique et le cyclage thermique ;
- Compatibilité (faible réactivité) avec différents combustibles comme l'H_2, le CO, le gaz naturel et d'autres hydrocarbures, tout en tolérant le dépôt du carbone, l'empoisonnement au soufre et la ré-oxydation ;

- Porosité suffisante pour permettre la diffusion du combustible de l'anode vers l'interface anode/électrolyte.

À l'origine, plusieurs matériaux ont été utilisés comme électrodes, tels que le graphite, le platine, le fer, le cobalt et le nickel. En particulier, le nickel a été utilisé comme matériau d'anode durant de nombreuses années compte tenu de son faible coût, de sa bonne stabilité chimique et de son excellente activité catalytique concernant la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Cependant, le nickel pur possède un coefficient de dilatation thermique considérablement différent de celui des matériaux d'électrolyte les plus répandus (YSZ), ce qui affaiblit significativement l'activité de l'interface électrode/électrolyte. C'est pour cela que le cermet[12] Nickel-YSZ (Ni-YSZ) a été introduit. Ce cermet constitue aujourd'hui le matériau d'anode le plus utilisé et le plus investigué. Il est apprécié pour ses propriétés chimiques et son faible coût de fabrication [Mah15]. En effet, le Ni-YSZ est très stable chimiquement dans une atmosphère réductrice et possède un coefficient de dilatation thermique proche du matériau classiquement utilisé pour l'électrolyte. Le nickel présent dans le cermet est un excellent électro-catalyseur pour la réaction électrochimique de l'oxydation de l'hydrogène. La phase céramique poly-cristalline (YSZ) permet, quant à elle, de réduire le coefficient de dilatation thermique afin de le rapprocher de celui de l'électrolyte. Elle empêche aussi le nickel de s'agglomérer et ainsi de diminuer la surface active de catalyseur. De plus, elle permet d'agrandir la zone active en permettant aux ions O^{2-} de diffuser à travers l'électrode et ainsi créer des points triples répartis dans le volume de l'électrode et pas seulement à l'interface électrode/électrolyte. Les points

[9] Une atmosphère réductrice est une atmosphère ne contenant pas d'oxygène par opposition à une atmosphère oxydante.
[10] Diffusion des réactifs et des produits, conduction ionique et conduction électronique.
[11] L'électrolyte et les interconnexions ou plaques bipolaires.
[12] Un cermet est un matériau composite qui se compose d'un renfort céramique poreux (cer) intégré dans une matrice métallique (met). Le cermet le plus utilisé pour l'anode d'une pile à combustible SO est le Ni-YSZ où le renfort céramique est du YSZ et la matrice métallique est du nickel Ni.

électro-chimiquement actifs sont nommés les points de triples contact (TPB : Triple Phase Boundary). Ce sont les lieux de rencontre du matériau conducteur électronique, du matériau conducteur ionique et du réactif, ici l'hydrogène. Ainsi, l'augmentation de la densité de points triples au sein de l'électrode conduit à une augmentation de performances.

La Figure 1.5 donne une illustration des points triples dans le cas d'une anode en nickel pur. Etant donné que le nickel est un conducteur électronique et pas ionique, les réactions ne pourront s'effectuer qu'à l'interface entre le matériau d'électrolyte et un grain de nickel. De plus, le grain de nickel en question, doit être relié au collecteur de courant ou matériau d'interconnexion afin que les électrons produits au cours de la demi-équation redox puissent atteindre la cathode. Il est également nécessaire qu'une partie de la surface du grain de nickel soit accessible au gaz afin que l'hydrogène puisse l'atteindre et que l'eau produite puisse être évacuée. La surface active est donc réduite en une zone ponctuelle à l'interface entre le matériau d'électrolyte et le matériau d'électrode. La Figure 1.5 montre aussi d'autres configurations de points ne satisfaisant pas toutes les conditions pour être des points triples.

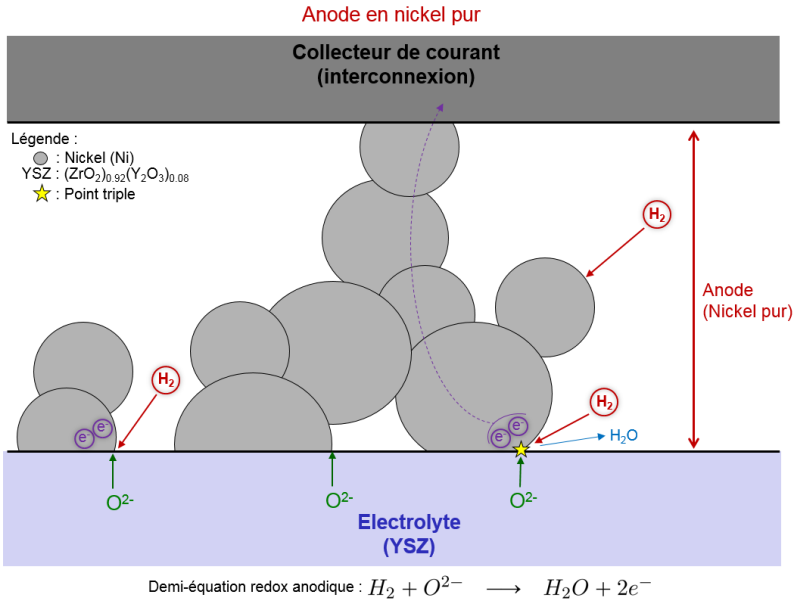


Figure 1.5 : Illustration des points triples dans le cas d'une anode en nickel (Ni) pur.

La Figure 1.6 est une illustration de l'augmentation de la densité des points triples ainsi de leur répartition dans le volume de l'électrode dans le cas d'une anode en cermet Ni-YSZ. En effet, dans un cermet Ni-YSZ, des grains de nickel (conducteur électronique) côtoient des grains de YSZ (conducteur ionique). Ceci permet généralement d'augmenter le nombre de points triples car ils ne sont plus situés uniquement à l'interface entre le matériau d'électrolyte et le matériau d'électrode. Nous notons l'apparition de points triples à l'interface entre un grain de nickel du matériau d'anode et un grain de YSZ appartenant également au matériau d'anode. Cependant, il est nécessaire que le grain de YSZ anodique soit connecté à l'électrolyte afin que les ions O^{2-} puissent atteindre le point triple. De manière similaire, il est nécessaire que le grain de nickel soit connecté au matériau d'interconnexion afin que les électrons puissent rejoindre la cathode.

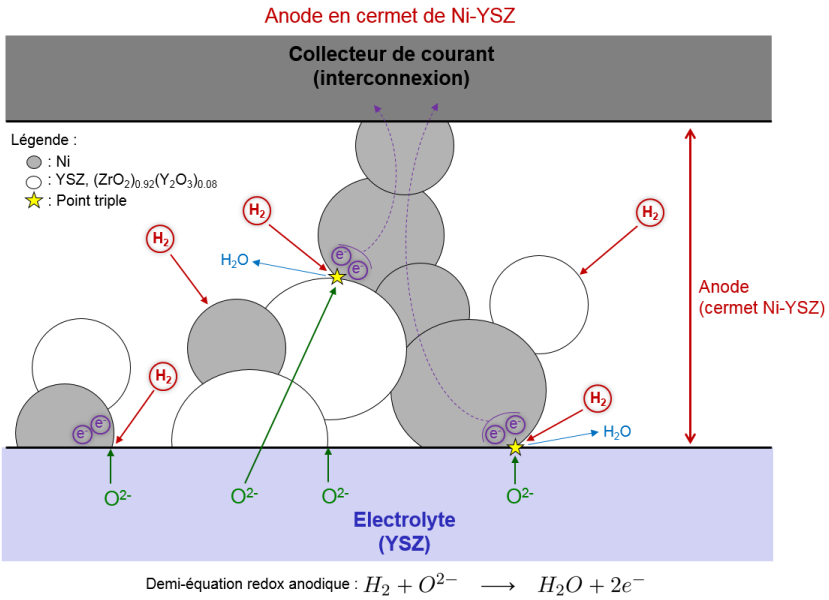


Figure 1.6 : Illustration des points triples dans le cas d'une anode en cermet Ni-YSZ.

Cependant, l'utilisation du cermet Ni-YSZ fait face à de nombreuses difficultés : la variation de performances selon le combustible utilisé et le changement de propriétés lorsque l'on assemble d'autres matériaux avec le cermet notamment les plaques d'interconnexions. De plus, lorsque des hydrocarbures sont utilisés, le Ni-YSZ montre une certaine instabilité à l'oxydation. En effet, lors de la ré-oxydation du Ni en NiO, une expansion de l'anode aura lieu et cause du stress mécanique à l'interface électrode/électrolyte. De plus, le cermet montre une certaine susceptibilité au dépôt du carbone, à l'empoisonnement au soufre et à l'agglomération du nickel lors d'un usage prolongé à la température de fonctionnement. L'agglomération et l'empoisonnement peuvent être significativement réduits en dopant le matériau avec des métaux de transition permettant de remplacer le nickel dans la structure cristalline. Toutefois, cela entraine une réduction significative des performances.

De nombreux autres matériaux d'électrodes ont été la cible d'efforts de recherche : matériaux de type pérovskites, composites céramiques, titanates, pyrochlores, tungstène bronze et fluorites. Les recherches se concentrent particulièrement sur l'empoisonnement au soufre qui apparait, de fait, comme un élément clef du développement de nouveaux matériaux d'anode. Dans ce domaine, les cermets à base de cuivre sont prometteurs et de nombreux efforts de recherche sont fournis en ce sens. Les autres principales motivations de recherche concernent la minimisation de la résistance de l'électrode, l'amélioration de la durabilité des matériaux et le développement de nouveaux matériaux d'anode pour des températures intermédiaires (600 à 800°C).

1.3.1.3 La cathode

La cathode est le lieu où se produit la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène, réaction qui nécessite une présence simultanée des électrons et de l'oxygène et qui donne lieu à des ions O^{2-} qui traversent par la suite l'électrolyte pour rejoindre l'anode. Les principales caractéristiques de la cathode sont [Mah15] :

- Conductivités électronique et ionique élevées ;
- Coefficient de dilatation thermique faible et proche de celui des matériaux adjacents ;
- Bonne compatibilité chimique avec l'électrolyte et les interconnexions ;
- Porosité suffisante pour permettre la diffusion de l'oxygène de la cathode vers l'interface cathode/électrolyte ;
- Bonne stabilité sous atmosphère oxydante à la fabrication et en fonctionnement ;
- Activité catalytique élevée concernant la réaction de réduction de l'oxygène.

Les premières cathodes étaient en métaux nobles purs tels que le platine ou l'or, puis en cermets formés d'une phase céramique en YSZ et d'un métal noble servant de catalyseur et permettant la conduction électronique. Des recherches intensives ont été menées sur le cermet Platine-YSZ (Pt-YSZ) et il resta l'unique matériau de cathode jusqu'en 1966. En effet, en 1966, Button et Archer furent les premiers à utiliser des matériaux pérovskites[13] comme matériaux de cathode. Les structures pérovskites sont ainsi apparues comme une alternative peu onéreuse au platine, possédant de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène, de bonnes stabilités thermique et chimique et des conductivités ionique et électronique appréciables. Après cette date, de nombreuses structures pérovskites ont été testées comme matériaux de cathode. Depuis 1973, la structure de type pérovskite LSM de formule chimique $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Lanthanum Strontium Manganite - Manganite de Lanthane substitué au Strontium) est le matériau le plus utilisé pour les cathodes de SOFC et celui qui a occasionné le plus d'investigations. C'est le lanthane qui est responsable de l'activité catalytique du LSM. Cependant, le lanthane a tendance à diffuser dans l'électrolyte et à réagir avec lui pour former des composés non conducteurs ioniques ou électroniques. Pour parer ce problème, une couche barrière d'oxyde de cérium dopée à l'oxyde de gadolinium $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-d}$ (classiquement nommé CGO) est déposée entre l'électrolyte et la cathode. Le lanthane est inerte vis-à-vis du CGO qui est considéré comme un bon conducteur ionique.

Il est à noter que le LSM est un conducteur électronique, ce qui permet d'étendre la surface active du catalyseur à toute l'épaisseur du matériau de cathode. S'il est considéré comme un bon conducteur électronique et aussi un bon catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène avec un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'électrolyte (YSZ) [Tsi08], le LSM présente néanmoins une faible conduction ionique. C'est pour cette raison que ce matériau est de moins en moins utilisé au profit de la férrocobaltite de lantane substituée au strontium LSCF de formule chimique $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}\ Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ qui possède des propriétés équivalentes avec une meilleure conductivité électronique et ionique [Sun10]. De plus, le LSCF permet de réduire la température de fonctionnement tout en gardant les mêmes performances obtenues avec du LSM [Hwa05].

La Figure 1.7 donne une illustration sur la localisation des points triples dans le cas d'une cathode composée d'un matériau conducteur mixte pur tel que le LSCF. Dans ce cas, la surface active est plus grande que pour un cermet Ni-YSZ coté anode car les réactions peuvent s'opérer

[13] Les matériaux souvent utilisés sont les oxydes mixtes de structure pérovskite de type ABO_3. Cette structure est composée de deux cations A et B et d'un anion O^{2-}. Le plus souvent sur le site du cation A est placé une terre rare et sur le site du cation B un métal de transition (Fe, Cu, Co, Ni…). Généralement, la structure $LaBO_3$ (Lanthane sur le site A) est utilisée.

sur toute la surface d'un grain de LSCF et pas seulement en une zone ponctuelle définie par le contact entre deux grains tel que cela est illustré par la Figure 1.6. Bien évidemment, le grain de LSCF en question doit être connecté à la fois à l'électrolyte et au matériau d'interconnexion afin que les électrons et les ions O^{2-} puissent être présents.

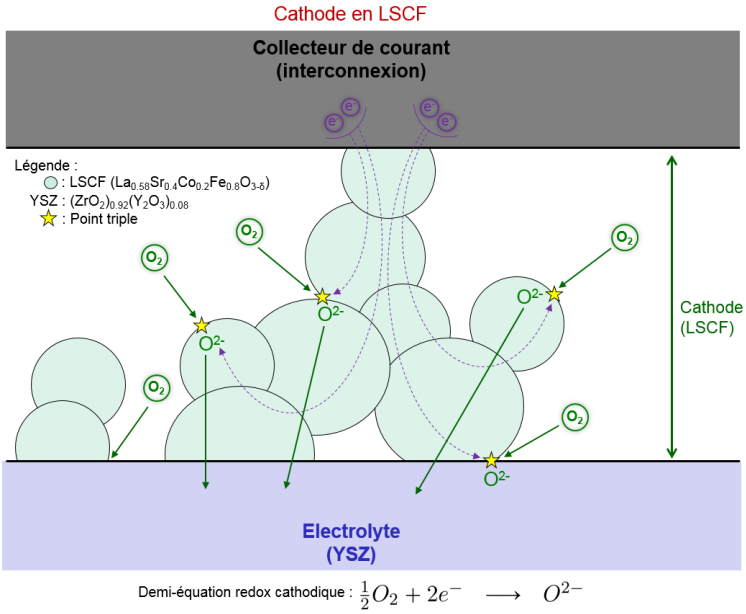


Figure 1.7 : Illustration des points triples dans le cas d'une cathode en LSCF

1.3.1.4 Les interconnecteurs

Les interconnecteurs, appelés également plaques bipolaires dans le cas d'un empilement planaire[14] de cellules, font office de barrière physique entre les deux atmosphères réductrice et oxydante, respectivement l'anode et la cathode. Ils permettent de connecter électriquement deux cellules en série placées dans un stack tel que le montre la Figure 1.8. Ils assurent également la distribution des réactifs sur la surface de chaque électrode. Le choix de leurs matériaux est le plus contraint des matériaux d'une SOFC. En effet, le matériau d'interconnexion doit au minimum posséder les propriétés suivantes [Mah15] :

- Suffisamment hermétique aux gaz ;
- Avoir un coefficient de dilatation thermique faible et proche de celui des matériaux adjacents afin d'éviter les stress mécaniques qui peuvent causer des craquages et donc des fuites de gaz ;
- Bonne tolérance aux cycles thermiques répétés ;
- Bonne résistance et endurance sous contraintes mécaniques externes, statiques et dynamiques ;
- Bonne stabilité sous atmosphère oxydante et réductrice pendant plus de 40 000 heures ;
- Bonne compatibilité chimique avec les matériaux composant la cellule ;

[14] La configuration planaire est un type de technologie de pile à combustible SO qui sera présenté plus tard dans ce chapitre.

- Résistance au craquage et à la fragilisation due à la présence d'hydrogène ;
- Bonne conduction électronique ;
- Bonne isolation ionique ;
- Faible impact sur les performances de la cellule et du stack ;
- Simplicité de fabrication et de montage.

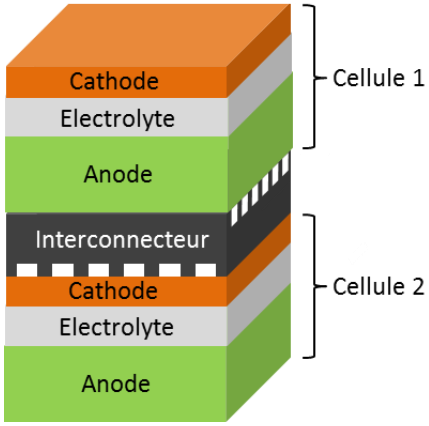


Figure 1.8 : Illustration de l'emplacement de l'interconnecteur dans un stack SO de deux cellules.

Généralement les matériaux d'interconnexion sont classés en deux catégories : les alliages métalliques et les céramiques. À ce jour, les matériaux les plus utilisés sont les céramiques. Ce sont les chromites de lanthane $LaCrO_3$ qui sont le mieux adaptés entre 800 et 1000°C. En effet, le $LaCrO_3$ est le plus stable des oxydes de type pérovskite. C'est un semi-conducteur de « type p » dans des conditions oxydantes qui possède une conductivité électronique élevée comparé aux autres céramiques. Son point de fusion est à 2510°C et son coefficient de dilatation thermique est proche de celui du YSZ[15].

Un des principaux inconvénients de cette céramique est la volatilité du chrome qui induit des modifications des propriétés du matériau d'interconnexion et des matériaux adjacents. La durée de vie des stacks est généralement plus faible que celle des cellules et c'est en partie dû au chrome qui "empoisonne" le stack [Sch12], [Mig15]. Des astuces de fabrication ont été mises au point pour maîtriser davantage la volatilité du chrome. Un autre inconvénient est que certaines propriétés peuvent être modifiées par la proximité d'autres matériaux dans un assemblage. Afin de trouver le meilleur compromis entre la conductivité électronique et les propriétés mécaniques, de nombreux dopages différents, avec en général du Ca, Sr, Ni, Cu, Al et Ce, sont utilisés sur la base du $LaCrO_3$ pour modifier ses propriétés.

Pour finir avec les céramiques, il est important de signaler que ces matériaux ne sont pas adaptés au progrès visant à diminuer la température de fonctionnement de la SOFC. Aujourd'hui ce sont les interconnecteurs à base d'alliages métalliques, tels que les alliages à

[15] Le coefficient de dilatation thermique du $LaCrO_3$ est de 9.5 10^{-6} K^{-1} et de 10.5 10^{-6} K^{-1}pour le YSZ.

base de chrome, qui constituent la majorité des métaux utilisés comme interconnecteurs dans les piles à combustible à oxyde solide de température intermédiaire[16] [Yan03].

Toutefois, il est important de signaler que les alliages métalliques seuls ne sont pas des matériaux d'interconnexion intéressants compte tenu de leur faible résistance à l'oxydation, en plus d'une grande volatilité et leur coût élevé. Il est nécessaire de les protéger de la corrosion par une couche d'oxyde protectrice. Des revêtements à base de nitrure, d'oxides de type pérovskite ou de spinelle sont généralement utilisés. Des alliages sont à l'étude et certains sont prometteurs comme le Crofer® 22 APU (acier inoxydable ferritique haute température spécial SOFC) avec revêtement de spinelle de $(Mn,Cr)_3O_4$ [VDM10]. Ce matériau semblerait être le matériau d'interconnexion idéal capable de tenir à la fois une atmosphère oxydante et réductrice, sans dégradation de performances et durant une durée prolongée d'exposition.

1.3.1.5 Les joints d'étanchéité

Les joints d'étanchéité sont utilisés afin d'éviter les fuites de combustible à l'anode et d'oxydant à la cathode. Ils ont un impact sur les performances lors du vieillissement de la cellule car ils peuvent réagir avec les autres matériaux ou augmenter les résistances de contact s'ils ne maintiennent plus suffisamment l'édifice. Ces joints doivent posséder un coefficient de dilatation thermique proche de ceux des matériaux adjacents. Si les piles à combustible SO tubulaires[17] peuvent être fabriquées sans joints ou avec des joints placés à des zones de faibles températures, les technologies planaires ont des problèmes d'oxydation et d'instabilité chimique spécialement avec les joints métalliques. De plus, les joints doivent avoir une certaine flexibilité afin d'appliquer une contrainte mécanique à l'édifice même lorsque ce dernier subit de forts stress mécaniques. Les joints en verre et mica sans potassium ont montré de bonnes performances lorsqu'ils sont au contact d'une interconnexion en alliage ferritique [Met09].

1.3.2 Les différentes technologies de piles à combustible à oxyde solide

A ce jour, il existe principalement[18] trois structures ou technologies de piles à combustible à oxyde solide : les piles tubulaires, planaires et monolithiques. Ces structures se différencient par leur géométrie et non par la composition de leurs électrodes ou électrolytes. Nous donnons dans cette section un bref aperçu sur ces trois technologies.

1.3.2.1 La technologie tubulaire

Depuis plus de trente ans, Siemens-Westinghouse a développé la technologie tubulaire pour les cellules SOFC avec l'appui du département de l'énergie des Etats-Unis d'Amérique (DOE). Dans la configuration de cette technologie, le support est un cylindre en céramique poreuse d'environ 50% de porosité, fermé à une extrémité avec un diamètre de 15 à 20 mm et une longueur qui peut atteindre 1,5 m. Ce tube support est recouvert extérieurement de couches successives de cathode, d'électrolyte et d'anode. Un dépôt est ensuite appliqué servant d'interconnecteur comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.9. Dans cette technologie, l'air

[16] ITSOFC dont la température varie entre 600 et 800°C.
[17] Voir la section suivante.
[18] Nous trouvons dans la littérature la technologie Sulzer Hexis qui regroupe les caractéristiques des technologie planaires et tubulaires [Mau04].

est distribué[19] à l'aide du tube support en céramique poreuse tandis que le combustible lui circule à l'extérieur du tube. L'avantage que possède cette technologie tubulaire est que les joints d'étanchéité peuvent être placés dans des zones où la température est la plus basse telle que l'extrémité ouverte du tube, diminuant ainsi les différentes contraintes thermomécaniques appliquées sur les joints, ce qui permet d'améliorer la fiabilité du composant.

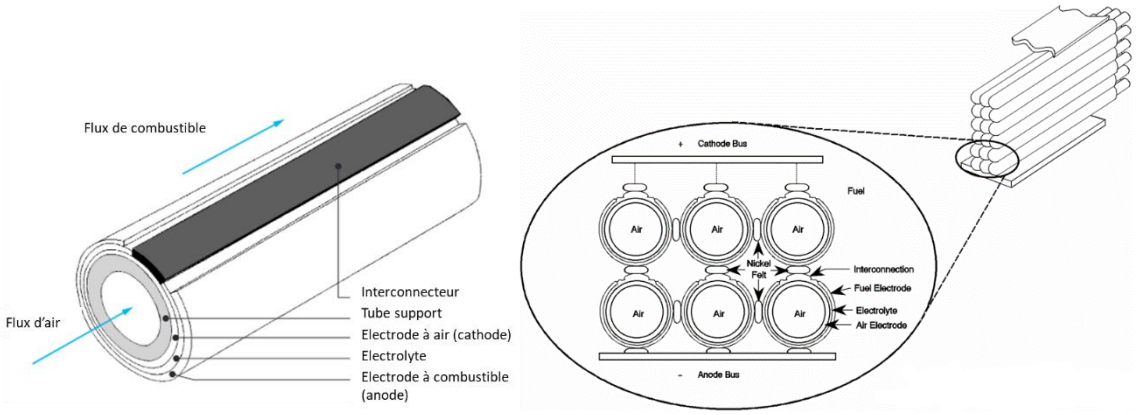


Figure 1.9 : Architecture d'une pile à combustible à oxyde solide tubulaire [STE00]

Les principaux inconvénients de la technologie tubulaire sont liés d'une part aux grandes longueurs de matériau d'interconnexion entre les tubes et d'autre part, à l'épaisseur importante de l'électrolyte par rapport à la technologie planaire décrite dans la section suivante. Ceci augmente considérablement la résistance ohmique de la cellule entraînant une dégradation de performances. De plus, la technologie tubulaire souffre d'un coût de fabrication élevé.

1.3.2.2 La technologie planaire

La technologie planaire est la technologie la plus récente. En effet, elle a été créée à la fin des années 1990. Elle consiste en un empilement de couches de matériaux actifs qui forment la cellule SOFC. Contrairement à la technologie tubulaire pour laquelle certains matériaux sont utilisés juste pour la tenue mécanique de la structure tel que le tube support, tous les composants de la technologie planaire sont actifs [Chn08]. Le fait donc d'empiler les couches de matériaux actifs permet de diminuer non seulement l'encombrement de la cellule mais aussi les pertes thermiques. De plus, ceci permet d'augmenter la densité de puissance de la cellule et de réduire le temps de montée en température.

Si la technologie planaire se caractérise par une bonne flexibilité de la géométrie dont la section pouvant être carrée, rectangulaire, ronde ou hexagonale et par une fabrication relativement simple, l'utilisation de joints haute température parfaitement étanches entre les compartiments constitue une difficulté majeure. De plus, la réalisation indépendante de chacune des couches augmente la résistance de contact lors de l'assemblage final.

La Figure 1.10 donne une illustration de la technologie planaire. La tenue mécanique de ce type de technologie est réalisée par une des couches composant la cellule. Nous revenons dans

[19] L'air circule à l'intérieur du tube support.

la section 3.3 sur les différentes générations de la technologie planaire dont la couche support peut être différente d'une génération à une autre.

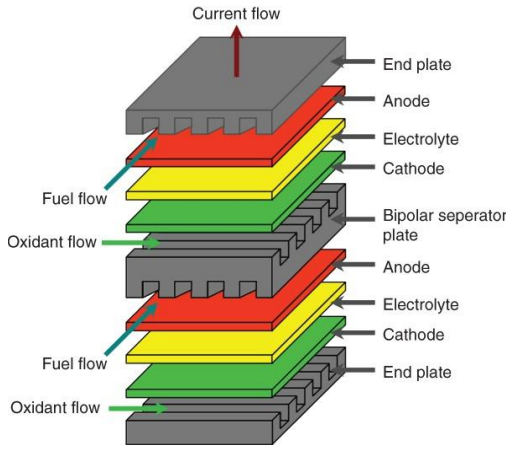


Figure 1.10 : Architecture d'une pile à combustible à oxyde solide de technologie planaire [Sin14]

1.3.2.3 La technologie monolithique

La structure monolithique de piles à combustible SO a été développée par Argonne National Laboratory dans les années 1980. Cette structure est dite en nid d'abeilles et a une forme de carton renforcé [Myl90]. Elle se compose de deux types de couches d'électrode, les couches dites plissées et les couches planes. Chaque couche plissée est en contact avec une couche plane de même nature[20], ce qui permet d'augmenter la surface d'échange avec le combustible ou le comburant et de créer des canaux naturels au sein de la pile. En ce qui concerne les couches planes, nous retrouvons deux empilements possibles : soit cathode/électrolyte/anode soit anode/interconnexion/cathode. La Figure 1.11 donne une illustration des différents éléments constituant ce type de technologie.

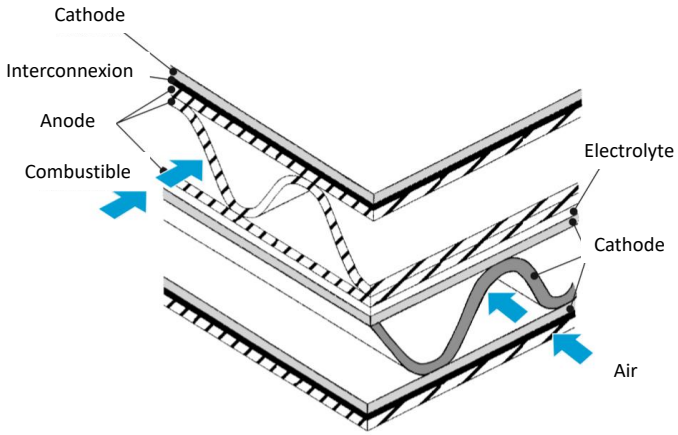


Figure 1.11 : Architecture d'une pile à combustible à oxyde solide de technologie monolithique [Ste00]

[20] L'anode plissée est prise en sandwich avec deux couches d'anode planes, idem pour la cathode.

Le repliement des supports d'électrode de la technologie monolithique permet d'une part d'augmenter la surface active par rapport à la technologie planaire et d'une autre part de réduire les pertes résistives compte tenu de la réduction du chemin des courants ionique et électronique. Il en résulte alors une augmentation de la densité de puissance qui peut atteindre 4 kW/dm^3 [Myl90], [Chn08]. Toutefois, l'inconvénient majeur de cette technologie reste l'obtention de la structure ondulée [Rot05].

1.3.3 Les grands axes de développement des piles à combustible à oxyde solide

Les recherches menées sur l'amélioration des performances des piles à combustible à oxyde solide visent majoritairement à abaisser la température de fonctionnement de la cellule. En effet, une température de fonctionnement plus faible entraine :

- une durée de vie plus longue car la diffusion de matière est moins favorisée et les contraintes thermomécaniques sont plus faibles ;
- une plus grande rapidité d'utilisation car la montée en température se fait plus rapidement ;
- une diminution du coût des matériaux étant donné qu'il est possible d'utiliser des alliages métalliques en dessous de 750°C qui sont moins onéreux que les céramiques utilisées actuellement.

Dans l'objectif alors de réduire la température de fonctionnement pour les piles SO et de répondre aux attentes citées ci-dessus, deux voies sont à ce jour retenues [All19] :

- mise en œuvre de couches très minces avec l'électrolyte le plus utilisé YSZ afin de diminuer la résistance interne, ce qui permet de réduire les pertes ohmiques et par la suite d'améliorer les performances de la cellule. Compte tenu que les performances de la cellule augmentent avec la température, il est donc possible de diminuer la température de fonctionnement tout en obtenant des performances similaires. Dit autrement, il s'agit de compenser le gain de performances suite à la diminution des pertes ohmiques par une baisse de température. C'est principalement cette voie qui a permis d'obtenir les résultats les plus encourageants à ce jour.

- recherche d'un électrolyte suffisamment conducteur ionique, stable à plus basse température tout en restant isolant électronique, comme le ScYSZ[21] ou le CGO-YSZ[22].

L'abaissement de la température de 1000°C avant les années 2000 à 650°C environ aujourd'hui a nécessité des évolutions des cellules SOFC, notamment concernant les matériaux et leurs épaisseurs. Chaque évolution majeure est appelée génération. Aujourd'hui, nous avons atteint la 3ème génération de SOFC. Nous présentons sur la figure 12 les différentes générations de piles SO.

[21] La zircone ZrO_2 dopée à l'oxyde de scandium Sc_2O_3

[22] L'oxyde de cérium dopée à l'oxyde de gadolinium ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-d}$) appelé aussi CGO (Cérine substituée au Gadolinium) est utilisé comme couche barrière entre l'électrolyte YSZ et la cathode afin d'empêcher la diffusion du lanthane contenu dans la cathode dans le YSZ.

La **1ère génération est dite à électrolyte support** car c'est l'électrolyte qui supporte l'édifice ou la cellule. Avec cette technologie, l'épaisseur de l'électrolyte est environ 20 fois plus grande que celle des électrodes, ce qui lui permet d'avoir une résistance suffisante aux contraintes mécaniques extérieures. Néanmoins, cette épaisseur de l'électrolyte relativement importante conduit à une température de fonctionnement élevée afin de garantir une conductivité ionique suffisante. C'est pour cette raison que la température de fonctionnement de la 1ère génération des piles SO se trouve entre 900 et 1100°C. Tel que nous l'avons signalé plus haut, une des pistes prometteuses pour réduire la température de fonctionnement est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte. Cependant, avec des épaisseurs trop faibles, ce dernier ne peut plus assurer la fonction support mécanique de la cellule d'où l'apparition des piles SO à anode support.

La **2ème génération est dite à anode support** car c'est l'anode qui possède la plus grande épaisseur généralement 10 fois celle de la cathode et 50 fois celle de l'électrolyte. Cette génération a permis donc de réduire considérablement l'épaisseur de l'électrolyte et par la suite d'atteindre des températures de fonctionnement entre 600 et 800°C. Une telle plage de température a permis également de remplacer les interconnecteurs céramiques utilisés dans la 1ère génération par des interconnecteurs à base d'alliages métalliques moins onéreux [Yan03].

La **3ème génération** représente une rupture technologique car la cellule n'est plus composée uniquement de matériaux céramiques puisqu'elle est **posée sur un support métallique poreux placé entre l'anode et les interconnecteurs**. Les différents matériaux actifs composant la cellule sont ainsi déposés sous forme de fines couches, ce qui permet de réduire d'une part la température de fonctionnement de la cellule et d'autre part le coût de la matière avec une bonne tenue mécanique de l'ensemble. De plus, le support métallique favorise l'homogénéité de la température à l'intérieure de la cellule [Ble11]. Toutefois, les performances de cette génération sont encore faibles et il est difficile d'affirmer quels seront les matériaux utilisés *in fine* compte tenu de la maturité de cette technologie. La figure 1.12 indique seulement certains matériaux mais d'autres sont à l'étude.

La littérature qualifie aujourd'hui les piles SO de 2ème et 3ème générations comme des piles IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFC) dont la température varie entre 600 et 800°C.

La figure 1.13 reprend les différentes générations en faisant apparaître une génération intermédiaire entre la 2ème et la 3ème génération qualifiée de « 2,5ème génération » [Chr13]. Les cellules de 2,5ème génération sont des cellules à anode support, mais qui diffèrent de la 2ème génération par les matériaux de la cathode. En effet, les cellules de 2,5ème génération utilisent du LSCF[23] en remplacement du LSM[24] comme matériau de cathode. Le LSFC montre de meilleures performances, ce qui permet de diminuer la température de fonctionnement en maintenant des performances similaires.

De plus, une fine couche de CGO est déposée entre l'électrolyte et la cathode afin d'empêcher la diffusion du lanthane de la cathode vers l'électrolyte. Il faut cependant garder à l'esprit que nous pouvons trouver d'autres configurations comme une cathode en LSM avec une couche barrière en CGO.

[23] Ferrite de cobalt et de strontium de lanthane de formule chimique $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}\ Fe_{0.8}O_{3-\delta}$

[24] Matériaux de type pérovskite de formule chimique $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

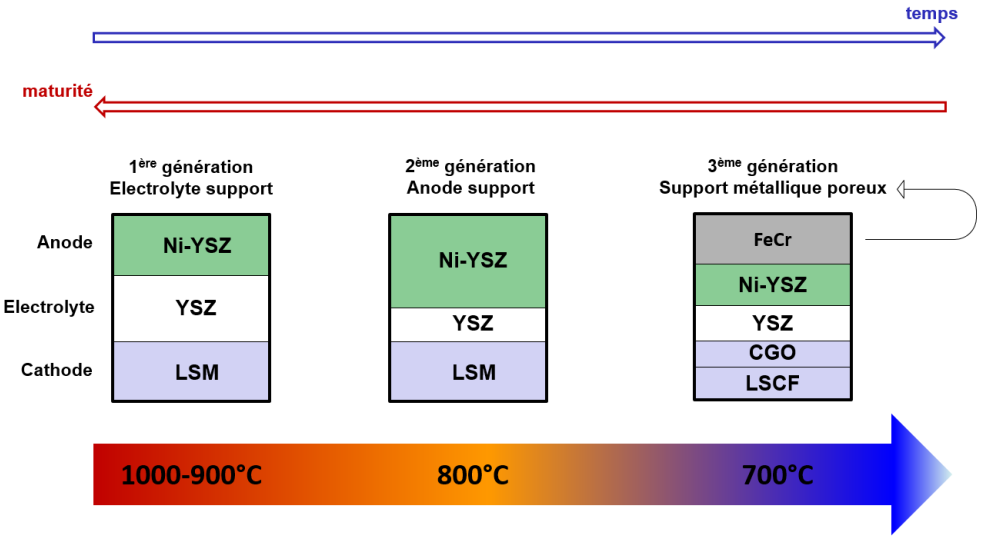


Figure 1.12 : Illustration de l'évolution de la technologie SOFC. Les matériaux donnés pour la 3ème génération sont à titre indicatif car d'autres sont à l'étude [Chr13].

Les épaisseurs typiques des matériaux trouvées dans la littérature sont également données sur la figure 1. 13. Nous relevons que l'épaisseur de la cathode est constante quelle que soit la génération considérée. Cette épaisseur d'environ 50 µm résulte d'un compromis entre la résistance électrique de l'électrode qui augmente avec l'épaisseur, la taille de la surface active qui augmente avec l'épaisseur et l'accessibilité aux gaz qui diminue avec l'épaisseur car la couche de diffusion s'agrandit avec l'épaisseur [Kim99]. Concernant l'électrolyte, son épaisseur est passée d'environ 500 µm à une dizaine de micromètres entre la 1ère et la 2ème génération. Certains utilisent des électrolytes de moins de 10 µm, jusqu'à 1 µm [Han12], [Men13]. Cependant une faible épaisseur d'électrolyte induit une plus faible durée de vie car la résistance mécanique est moindre. Beaucoup de fabricants utilisent des épaisseurs de plusieurs dizaines de micromètres afin de garantir une certaine durée de vie de la cellule.

Il est à noter que ces épaisseurs typiques sont un ordre de grandeur, elles peuvent différer selon le fabricant, la méthode de fabrication et surtout l'application.

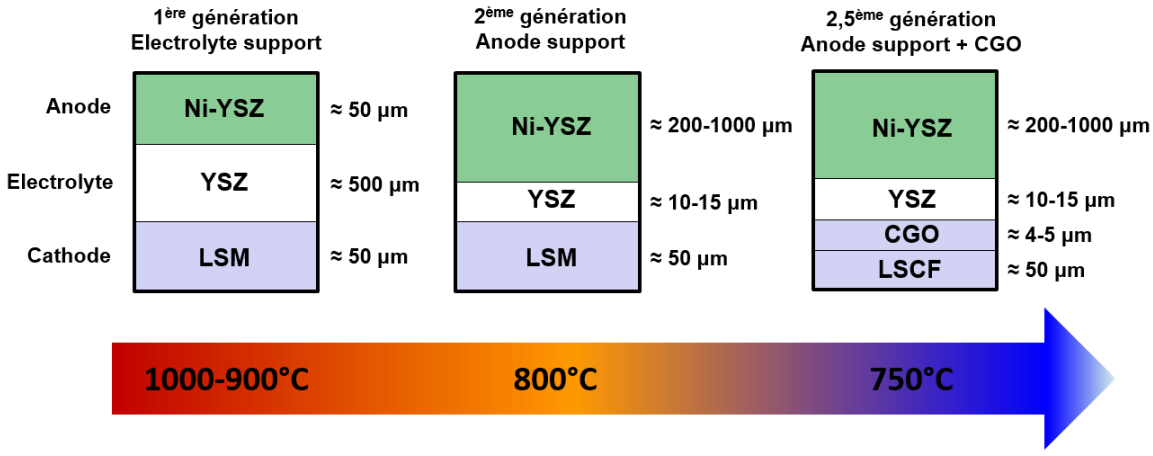


Figure 1.13 : Illustration de l'évolution de la technologie SOFC avec les épaisseurs caractéristiques des matériaux [Chr13].

1.4 Projets autour de la technologie de pile à combustible à oxyde solide

Plusieurs alliances se sont formées dans le but de rendre la technologie de pile à combustible à oxyde solide plus mature, plus fiable et plus robuste. Dans l'Annexe A, un état de l'art rapide de certaines alliances est proposé en particulier « Solid-State Energie Conversion Alliance » aux Etats Unis et « The Fuel Cells Hydrogen Joint Undertaking » en Europe. Nous allons ici recenser les principaux projets autour des piles SOFC afin d'évaluer le potentiel de cette technologie dans des applications de conversion d'énergie.

1.4.1 Les principaux projets autour des piles à combustible à oxyde solide

1.4.1.1 Projets autour des matériaux SOFC et/ou des procédés de fabrication

Beaucoup d'efforts ont été portés sur le développement de nouveaux matériaux pour la technologie SO. Ce développement se fait dans l'idée d'améliorer les performances des piles mais aussi leur durée de vie. L'accent est porté également sur l'optimisation des procédés de fabrication afin de les rendre moins onéreux et viables pour de la production à grande échelle. Le tableau 2 donne une liste non exhaustive des projets européens autour des matériaux SOFC et leurs procédés de fabrication.

Projet	Date	Technologie	Elément	Objectifs
SCOTAS-SOFC	2011 – 2014	Planaire à anode support	Anode	Résoudre les problèmes de cokéfaction[25], de désactivation par trace de soufre[26] et de ré-oxydation
RAMSES	2011 – 2014	Planaire/tubulaire à métal support	Cellule	Améliorer les procédés de fabrication afin d'obtenir la porosité, la frittabilité et la résistance à l'oxydation voulue
METSAPP	2011 – 2015	Planaire à métal support	Cellule	Augmenter la durée de vie
EVOLVE	2012 – 2017	Planaire à métal support	Cellule	Augmenter les performances de la cellule
PROSOFC	2013 – 2017	Planaire anode support	Procédé de fabrication	Améliorer les coûts de production d'une cellule SOFC
Cell3Ditor	2016 – 2019	Monolithique	Procédé de fabrication	Développement d'une imprimante 3D pour fabriquer des monocellules
qSOFC	2017 – 2020	Planaire anode support	Procédé de fabrication	Améliorer les coûts de production d'une cellule SOFC

Tableau 1.2 : Liste non exhaustive des projets européens autour des matériaux [FCH-JU]

[25] La cokéfaction est le dépôt de carbone sur les couches actives en utilisant des hydrocarbures comme gaz d'alimentation [He06].
[26] Les traces de soufre sont souvent présentes dans le gaz naturel transporté par pipeline.

Si plusieurs projets avaient pour objectif d'augmenter la maturité de la pile SO de 2ème génération[27], d'autres se sont intéressés au développement de la 3ème génération à métal support. Le projet Cell3Ditor est en particulier intéressant vu qu'il propose le développement d'une imprimante 3D pour la fabrication des monocellules et des stacks SO avec des coûts compétitifs.

1.4.1.2 Projets autour du diagnostic

Afin de diminuer les coûts de maintenance des piles SO et augmenter leur durée de vie, il est nécessaire de comprendre les phénomènes de dégradation et de pouvoir les diagnostiquer. C'est avec ces objectifs que de nombreux projets ont vu le jour. Le tableau 3 recense quelques projets autour du diagnostic.

Les principaux mécanismes de dégradation traités à travers ces projets sont l'empoisonnement au soufre et la cokéfaction [He06].

Concernant l'empoisonnement au soufre, la température élevée permet d'alimenter la pile à combustible avec d'autres gaz que l'hydrogène tels que le gaz naturel. Certains auteurs montrent que la présence de sulfite dans les gaz d'alimentation de la pile entraine une dégradation importante de l'anode [MAT00], [Xio09]. Toutefois, cette dégradation semble réversible après un long temps sans exposition.

La cokéfaction est la formation de carbone solide à l'anode due à l'utilisation d'hydrocarbures ou à la présence de monoxyde de carbone dans les gaz d'alimentation [He06]. La solution envisagée pour remédier à ce problème est l'utilisation de métaux tels que le cuivre ou des oxydes comme matériaux anodiques. Néanmoins, ces matériaux semblent être moins performants que l'anode à base de Ni/YSZ.

Projet	Date	Technologie	Elément	Objectifs
ROBANODE	2010 2013	-	Anode	Comprendre et modéliser les phénomènes de dégradation
GENIUS	2010 2013	-	Système	Détection et identification des défauts du système
DESIGN	2011 2014	-	Cellule/Stack	Détecter des défauts internes à la pile
INSIGHT	2017 2019	-	Stack	Développer un outil permettant d'augmenter la durée de vie des stacks SO

Tableau 1.3 : Liste non exhaustive des projets européens autour du diagnostic [FCH-JU]

1.4.1.3 Projets autour du système

Durant les dernières années, des projets autour de l'élaboration de systèmes pile à combustible à oxyde solide se sont développés. Ces projets couvrent un large spectre d'applications embarquées et stationnaires, en particulier liées à la cogénération. Ils ont

[27] Pour rappel, pile SO à anode support.

également intégrés les auxiliaires de la pile, sous appelés le BoP[28], ainsi que l'aspect production d'hydrogène. Nous allons dans la suite lister quelques projets en fonction de leurs domaines d'applications.

1.4.1.3.1 Projets autour des systèmes stationnaires de cogénération

Les piles à combustible à oxyde solide sont potentiellement intéressantes lorsqu'elles sont placées dans des systèmes où la chaleur dégagée est réutilisée et valorisée, ce qui permet d'augmenter notablement leur rendement. Ces systèmes sont connus souvent sous le nom de CHP pour Combined Heat and Power. Il existe plusieurs structures de systèmes CHP. Par exemple, dans le cas d'une application résidentielle, la chaleur dégagée par la réaction exothermique de la pile, sert à faire monter en température un ballon d'eau chaude à l'aide d'échangeurs thermiques.

L'électricité produite par la pile va servir à alimenter la résidence ou le bâtiment dans lequel est installé le système. On parle donc d'une cogénération pour une génération simultanée d'électricité et de chaleur. La plupart du temps, les piles à combustible mises en place dans les systèmes CHP fonctionnent à l'aide du méthane CH_4, dit aussi gaz de ville. Le tableau 4 cite quelques projets européens autour des systèmes de cogénération.

Projet	Date	Technologie	Objectifs
LOTUS	2011 – 2014	Planaire à anode support	Concevoir et tester un système micro CHP[29]
ASTERIX3	2011 – 2014	-	Développer et optimiser un système CHP
DEMOSOFC	2015 – 2020	-	Développement un système CHP de moyenne puissance alimentée en biogaz
ENE.FIELD	2012 – 2017	-	Développer et installer plusieurs milliers de systèmes CHP chez le consommateur
CHP2	2017 – 2020	-	Mettre en place une technologie permettant de faire de la cogénération de chaleur et d'hydrogène
ComSos	2018 – 2021	-	Renforcer le leadership européen des systèmes CH_4
WASTE2WATTS	2019 – 2020	-	Développer des systèmes CHP de faibles et moyennes puissances alimentés au biogaz

Tableau 1.4 : Tableau non exhaustif des projets autour des systèmes CHP [FCH-JU]

Les systèmes CHP semblent être un domaine de prédilection de la technologie SO. Par exemple, le projet ENE.FIELD a donné lieu à 1046 systèmes micro CHP[30] à base de piles à combustible PEMBT et SO installés dans dix pays de l'Union Européenne [Nie19]. Ce projet avait pour objectif de faire de ce type de systèmes une réalité chez les particuliers dans le

[28] Balance of Plant
[29] Un système micro CHP est un système CHP de faible puissance
[30] Voir la note de bas de page précédente numéro 36

domaine résidentiel. Il a rassemblé les efforts de dix fabricants de systèmes CHP matures pour mener des essais sur toutes les technologies de cogénération possibles. Il a ainsi permis d'installer 443 unités de technologie PEMBT et 603 unités de technologie SOFC. La puissance électrique délivrée par les systèmes pile à combustible à oxyde solide variait entre 0.7 et 2.5 kW donnant lieu à une puissance thermique entre 0.6 et 2.5 kW. L'ensemble des systèmes ont fonctionné pendant plus de 5.5 millions d'heures et ont produit 4.5 GWh d'énergie électrique sur la durée du projet. La capacité de puissance électrique totale installée était de 1.155 MW. La figure1.14 donne un aperçu d'un exemple de système micro CHP résidentiel installé dans le cadre du projet ENE.FIELD. Ce système est alimenté par du gaz naturel et il est équipé d'une chaudière d'appoint.

Des systèmes CHP de forte puissance existent également. Nous pouvons citer le prototype de Siemens mis en service en 1997 et qui peut délivrer jusqu'à 100 kW électrique. Un aperçu de ce prototype est donné sur la figure 1.15. Il est formé de 1152 cellules SOFC tubulaires dont chacune fait 22 mm de diamètre pour une longueur active de 150 cm. A l'issue de 3700 heures de fonctionnement avec un rendement électrique de 42%, une inspection du système a montré qu'une fuite d'air vers le combustible a entrainé une baisse de performances, étant donné que le rendement attendu initialement était de l'ordre de 47%. La réparation de cette fuite a conduit à une nette amélioration des performances électriques du système avec un rendement de l'ordre de 46%. Après 2200 heures, ce prototype a été arrêté à cause d'une panne sur un convertisseur statique [Geo00].



Figure 1.14 : Exemple d'un système micro CHP du projet ENE.FIELD [Nie19]

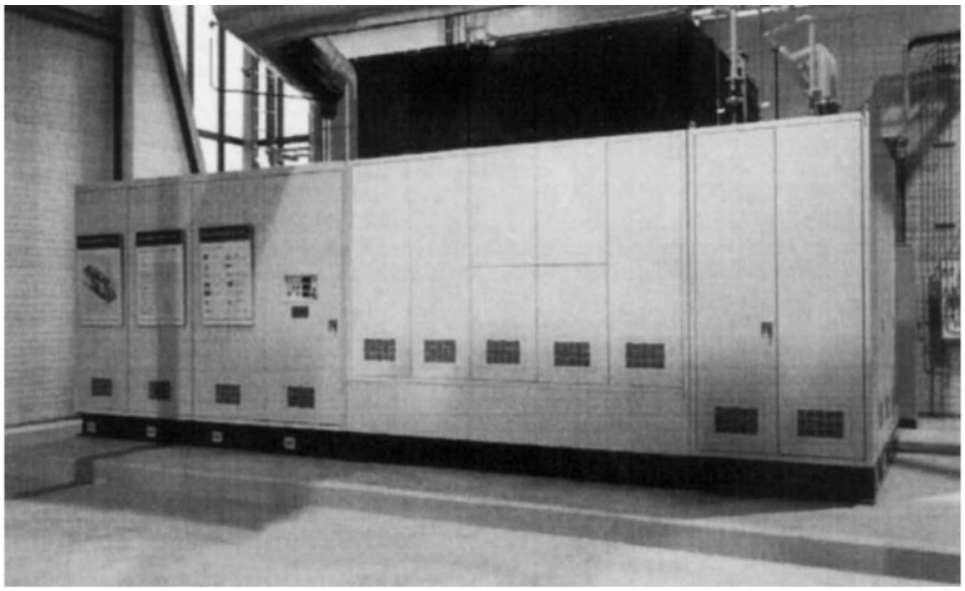


Figure 1.15 : Photo d'un système SOFC-CHP de Siemens [Geo00]

1.4.1.3.2 Projets SOFC dans le transport

La pile à combustible SO dans le transport est pour l'instant utilisée comme groupe auxiliaire de puissance APU[31]. Dans un véhicule, l'APU est un système dédié à fournir de l'énergie pour des fonctions différentes de la propulsion. L'APU pourra également jouer le rôle d'un « range extender » pour prolonger l'autonomie des véhicules électriques ou hybrides. Le tableau 5 donne quelques exemples de projets utilisant la pile SO comme APU.

Projet	Date	Technologie	Objectifs
DESTA	2012 – 2015	Planaire à anode support	Développer un APU pour camion lourd
SAPIENS	2012 – 2015	Tubulaire	Développer un APU pour camping-car fonctionnant au GPL
SAFARI	2014 – 2016	Planaire/micro -tubulaire	Développer un APU pour alimenter la cabine d'un camion
NISSAN	2016	Ceres	Elaborer un range extender pour une voiture

Tableau 1.5 : Exemples de projets SOFC autour du transport [FCH-JU]

En 2016, Nissan et Ceres Power ont développé un range extender à base d'une pile SO pour une voiture électrique Nissan e-NV200. Ce système est alimenté par de l'éthanol liquide stocké dans un réservoir conventionnel. La pile quant à elle est alimentée par de l'hydrogène issu du reformage de l'éthanol ou d'un mélange éthanol & H_2O en utilisant un reformeur embarqué. La pile assure la recharge d'une batterie de traction de 24 kWh, ce qui permet d'augmenter

[31] Auxiliary Power Unit

l'autonomie du véhicule à plus de 600 Km [Nis16]. La figure 1.16 présente le prototype et le schéma de principe de ce type de véhicule.

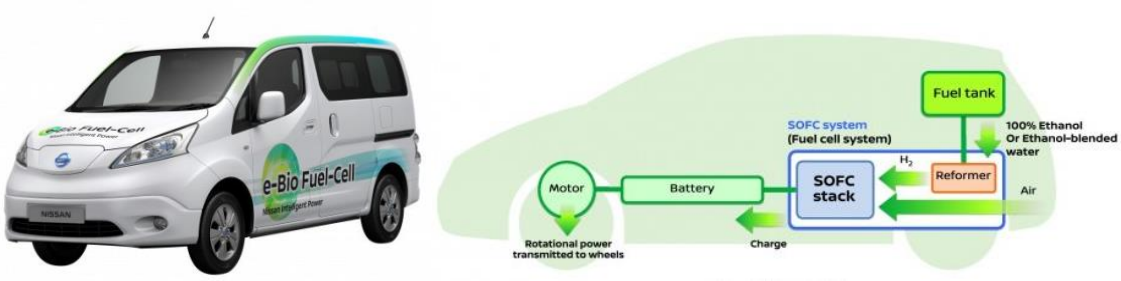


Figure 1.16 : Prototype de véhicule e-Bio Fuel Cell, basé sur un fourgon électrique Nissan e-NV200. SOFC de 5 kW 100% à l'éthanol pour charger une batterie de 24 kWh [Nis16]

En plus de ces applications terrestres, la SOFC a été également utilisée pour des applications marines et sous-marines. Là aussi, la SOFC est utilisée comme APU pour alimenter les charges électriques à bord des navires. Par exemple, en 2007, un navire de la compagnie Suédoise Wallenius a été équipé d'une SOFC de 20 kW alimentée au méthanol, comme générateur de secours lors des escales. Cette même compagnie a équipé en 2010 un autre navire dédié au transport de véhicules par une SOFC de 20 KW et de même type d'alimentation faisant fonction d'APU. En 2015, dans le cadre du projet Allemand SchiBZ, la société ThyssenKrupp Marine Systems a équipé un navire d'un APU à base d'une SOFC de 50 KW [All20]. En ce qui concerne l'utilisation de la SOFC pour des fonctions de propulsion, seules à ce jour des applications sous-marines sont concernées.

1.4.1.3.3 Projets autour du BoP

Le BoP « Balance of Plant » est l'ensemble des composants auxiliaires utiles au bon fonctionnement du système. Nous y trouvons par exemple les compresseurs, les échangeurs thermiques, les reformeurs qui sont utiles si la pile est alimentée avec un autre carburant que l'hydrogène, les désulfuriseurs… Le coût global du système est fortement impacté par le coût de ses auxiliaires. Ainsi, plusieurs efforts sont orientés vers le BoP pour non seulement réduire le coût global du système mais aussi pour améliorer son efficacité énergétique. Le tableau 6 liste quelques projets européens qui se sont intéressés aux systèmes piles à combustible SO et au BoP en particulier.

Projet	Date	Elément	Objectifs
ASSENT	2010 – 2013	BoP	Gestion des combustibles
CATION	2011 – 2014	BoP	Gestion des combustibles
SOCTESQA	2014 – 2017	Système	Traiter les aspects de sécurité, assurer la liaison avec les organismes de normalisation.
INNO-SOFC	2015 – 2019	Système	Développer un système SOFC innovant

Tableau1.6 : Tableau non exhaustif des projets autour du BoP des systèmes SOFC [FCH-JU]

A titre d'exemple, les membres du projet ASSENT ont fait le constat que beaucoup d'efforts ont été consacrés aux problèmes liés au cœur de pile et au stack mais peu aux éléments auxiliaires d'un système pile à combustible à oxyde solide. En effet, le traitement du combustible, la gestion thermique, l'humidification, l'alimentation et la gestion des fluides et l'électronique de puissance sont des éléments essentiels à une commercialisation réussie des systèmes pile à combustible. Le projet ASSENT porte donc sur le management des combustibles et de l'eau dans un système pile à combustible SO et plus particulièrement sur leur recirculation. En effet la recirculation des combustibles est une étape cruciale pour atteindre des rendements électriques élevés. D'une part, elle augmente le taux d'utilisation du combustible et d'une autre part le management de l'eau produite permet de fournir l'eau nécessaire au reformage des carburants. La figure 17 donne un aperçu des différents éléments du BoP nécessaires pour un système CHP à base d'une pile SO.

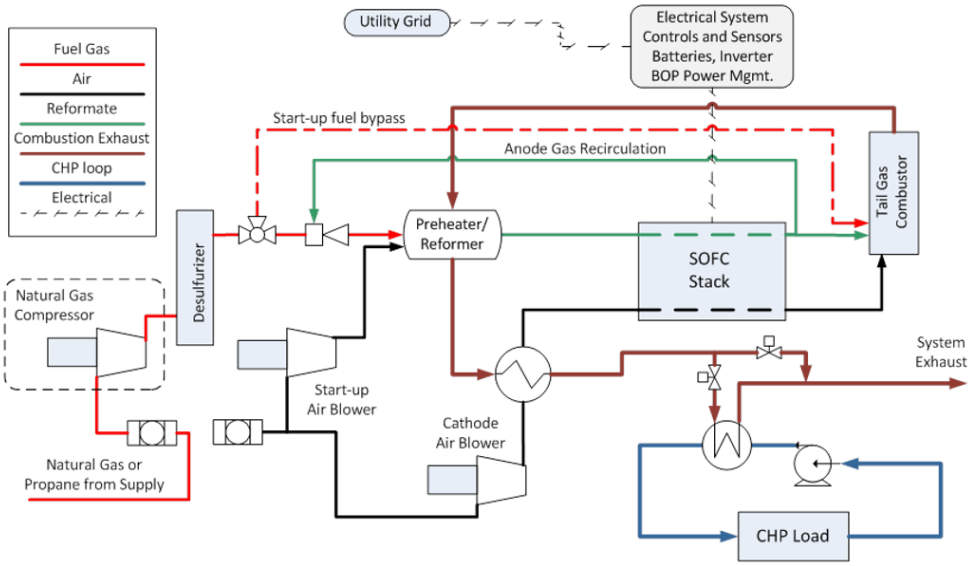


Figure 1.17 : Aperçu des différents éléments du BoP nécessaires pour un système CHP à base d'une pile SO [Vin17]

Une étude réalisée en 2017 par Battelle Memorial Institute a montré que le coût total d'un système CHP[32] à base d'une pile à combustible SO est moins élevé qu'un système CHP à base d'une pile de technologie PEM basse température. Cela s'explique par la nature et la complexité des composants constituant le BoP de chaque système. En effet la pile PEMFC nécessite un gaz de meilleure qualité que la SOFC et nécessite également plus d'échangeurs thermiques. A titre indicatif, le coût du BoP d'un système CHP à base d'une PEMFC est trois fois plus important que celui d'un système CHP à base d'une SOFC [Vin17].

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, le principe de fonctionnement de la pile à combustible à oxyde solide SOFC a été exposé en se basant sur celui de pile à membrane échangeuse de protons PEMFC. Une comparaison de ces deux technologies a été ensuite établie. Outre la différence majeure

[32] Combined Heat and Power

concernant la température de fonctionnement de ces deux technologies, nous retiendrons que les ions qui diffusent à travers l'électrolyte sont des protons H^+ dans le cas de la PEMFC alors que ce sont les ions oxydes O^{2-} dans le cas de la SOFC. C'est l'électrolyte qui fixe la température de fonctionnement car la diffusion des ions O^{2-} est un phénomène activé thermiquement. Nous notons également que l'eau produite par la réaction est à l'état liquide pour la PEMFC basse température alors qu'elle est à l'état vapeur pour la SOFC. Contrairement à la PEMFC où l'eau est produite à la cathode, l'anode est le lieu de production de l'eau pour la SOFC. De plus, La SOFC peut utiliser de l'hydrogène ou des hydrocarbures comme combustible car la température de fonctionnement élevée entre 600 et 1000°C permet d'effectuer le vaporeformage interne des hydrocarbures. Ceci constitue un des avantages majeurs de la SOFC par rapport à la PEMFC. D'après l'étude bibliographique réalisée ici, nous constatons que l'oxygène pur est rarement utilisé dans les expérimentations ou les systèmes SOFC contrairement à l'air qui est le comburant le plus répandu. La température de fonctionnement élevée en SOFC est également en faveur d'un rendement meilleur du système notamment à travers la valorisation de la chaleur dégagée dans un procédé de cogénération. Nous signalons aussi que la température de fonctionnement élevée permet de réduire la taille du système complet par rapport à la PEMFC en réduisant la taille de son échangeur thermique.

Lors de ce chapitre, nous avons fait le tour de l'état de l'art sur les technologies SOFC. Il s'avère que la technologie planaire est la plus utilisée et la plus mature à l'heure actuelle. Les matériaux utilisés en SOFC sont principalement des oxydes céramiques car ils sont suffisamment stables pour supporter une température élevée de fonctionnement durant toute la durée de vie espérée de la pile, durée souvent estimée supérieure à 40 000 heures. Toutefois, les céramiques sont relativement onéreuses à fabriquer et le choix des matériaux est très restreint. C'est pourquoi la majorité des recherches menées sur la SOFC visent à diminuer la température de fonctionnement, ce qui permet d'augmenter la durée de vie, la rapidité d'utilisation et le choix des matériaux et par la suite diminuer le coût de la cellule. Plusieurs générations de SOFC ont vu le jour. Les piles SO de 2ème génération, dites aussi piles à anode support, sont aujourd'hui les plus mâtures sur le marché. A ce jour, la 3ème génération où la cellule est supportée par un alliage métallique poreux est en cours de développement. La littérature qualifie aujourd'hui les piles SO de 2ème et 3ème génération comme des piles IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFC) dont la température varie entre 600 et 800°C.

La fin de ce chapitre a été consacrée à l'évaluation du potentiel de la SOFC via différents projets. Différentes alliances se sont fondées pour augmenter la maturité de cette technologie et favoriser sa pénétration dans le marché de la conversion de l'énergie en réduisant son coût et en augmentant son rendement et sa durée de vie. Nous citons en particulier « Solid-State Energie Conversion Alliance » aux Etats Unis et « The Fuel Cells Hydrogen Joint Undertaking » en Europe. Pour les différents projets consultés, la SOFC couvre une large plage de puissance. Cependant, le domaine d'application de cette technologie reste restreint. La SOFC est largement utilisée dans les applications stationnaires de cogénération alors que son utilisation dans le domaine du transport, en particulier le transport terrestre, se réduit en un groupe auxiliaire de puissance pour des fonctions secondaires ou pour prolonger l'autonomie. Son utilisation dans l'aéronautique n'a pas encore vu le jour contrairement à la PEMFC pour laquelle certains démonstrateurs existent et d'autres sont en cours de réalisation.

2 Caractérisation et exploration expérimentale d'un stack de pile à combustible à oxyde solide

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les moyens d'essais expérimentaux disponibles au laboratoire Laplace et dédiés à l'expérimentation et la caractérisation des composants à Oxyde Solide (SO), en particulier un stack de 350 W fourni par la société européenne Elcogen et qui a servi d'objet d'étude tout le long de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, un descriptif du banc d'essai développé au laboratoire Laplace sera présenté. Ce banc est générique dans le sens où il permet de tester une large gamme de composants à oxyde solide allant des monocellules de quelques watts à des stack de 2 kW de puissance électrique. Dans un second temps, le stack étudié durant cette thèse sera présenté ainsi que les modifications apportées au banc dans le but de pouvoir respecter les contraintes imposées par le fabriquant du stack. Nous allons également détailler la campagne d'essais dédiée à la première mise en route du stack en présence du fournisseur, campagne qui a servi à effectuer des essais exploratoires du stack tels que la variation des conditions opératoires liées à la température et à la stœchiométrie des gaz réactifs. Enfin, nous présenterons une deuxième campagne d'essais qui a servi à la modélisation du stack, partie traitée dans le 3ème chapitre de ce manuscrit. La caractérisation du stack lors de cette campagne est basée principalement sur des courbes de polarisation associées à des spectroscopies d'impédance électrochimique.

2.2 Contexte expérimental

Durant cette thèse, nous avons constaté qu'il est délicat voire difficile de se procurer un objet d'étude représentatif de la technologie actuellement commercialisée par les fabricants, particulièrement les monocellules SO[1]. C'est donc au travers de nos relations industrielles, notamment avec Safran (partenaire du projet), et plus particulièrement Safran Power Unit (SPU), que nous avons pu obtenir un stack de pile à combustible SO. Une collaboration a été mise en place avec l'industriel européen Elcogen (partie Finlande) et nous avons pu accéder à un stack SO de 350W, régulièrement nommé E350 dans la suite. Dans l'objectif de tester ce stack avec nos moyens expérimentaux décrits dans la section suivante, des modifications importantes ont été effectuées non seulement coté banc d'essai, mais aussi coté entrées et sorties du stack. Ces modifications sont décrites dans le paragraphe suivant.

2.2.1 Présentation du banc d'essai au Laplace dédié à la pile à combustible à oxyde solide

Le banc d'essai utilisé lors de ces travaux est présenté à la figure 2.1. Ce banc permet de tester des composants SO allant de la monocellule jusqu'au stack avec une puissance maximale de 2 kW. Il a été entièrement conçu et fabriqué par le LAPLACE dans un précédent projet mené avec SAFRAN. Il permet également d'alimenter la pile avec de l'air ou de l'oxygène côté cathode et avec de l'hydrogène et/ou de l'azote coté anode. Le banc couvre une large gamme de débits avec un contrôle adéquat afin de permettre un fonctionnement en monocellule ou en

[1] Pour Oxyde Solide

stack. Il a été également conçu pour pouvoir fonctionner dans le mode électrolyseur afin d'étudier la réversibilité du composant à tester, mais ce mode a été fort peu investigué à ce jour.

Pour les piles à combustible à oxyde solide, même si la réaction est exothermique, il faut d'abord amener de la chaleur à la pile pour amorcer la réaction étant donné que l'électrolyte ne devient un conducteur ionique satisfaisant qu'à partir de 400°C environ.

Dans ce sens, notre banc dispose d'un four électrique permettant de garantir la chauffe de monocellules ou de stacks (figure 2.2). Ce four est équipé de trois thermocouples afin de mesurer la température à trois niveaux différents (en bas, au milieu et en haut du four). Il est également ventilé avec de l'air comprimé afin d'éliminer toute trace d'hydrogène et donc éviter une accumulation de gaz. En effet, souvent l'étanchéité des stack SO vis-à-vis de l'extérieur n'est pas parfaite, les éventuelles fuites d'hydrogène sont donc brulées dans le four.



Figure 2.1 : Photo du banc d'essai du laboratoire Laplace dédié à l'étude des piles SO

Notre banc d'essai possède aussi la particularité de pouvoir humidifier les gaz d'entrée anodique et/ou cathodique à l'aide de CEMs (Controlled Evaporator Mixers), option permettant à ce banc de pouvoir tester la réversibilité (mode pile à combustible ou mode électrolyseur). Nous signalons que la réversibilité des composants SO ne sera pas traitée dans cette thèse. Pour des raisons de sécurité et pour des contraintes d'environnement, le banc est équipé d'échangeurs thermiques afin de refroidir les gaz de sortie et de les évacuer vers l'extérieur à une température inférieure à 100°C.

Coté électrique, le courant débité par le stack est consommé par une charge active pilotable. A l'aide de l'interface homme machine (IHM) du banc développée sous Labview, nous pouvons piloter certaines grandeurs physiques telles que le courant débité dans la charge active, les débits de gaz et la température du four. Toutes les grandeurs physiques liées au fonctionnement du stack sont mesurées et affichées par la supervision sur l'IHM. Nous pouvons citer les pressions d'entrée et de sortie du stack, les températures anodique et cathodique d'entrée et de

sortie, les températures du four[2], les débits des gaz, l'ensemble des tensions cellules, la tension et le courant du stack…



Figure 2.2 : Photo du four où est placé le stack SO

Différents niveaux de sécurité sont également mis en place afin de pouvoir assurer la sécurité de l'utilisateur, du banc et du stack en cas de défaut. Ces niveaux de sécurité dépendent de l'état de fonctionnement du banc, plus précisément du stack (phase de démarrage ou de chauffe, phase de fonctionnement nominal et phase d'arrêt) et donnent lieu à différentes actions de sécurité en fonction de la nature du défaut. Ces actions de sécurité se déclenchent lorsqu'un seuil haut ou un seuil bas est franchi par la grandeur physique contrôlée. Nous tenons à signaler qu'en cas de défaut majeur entrainant un arrêt brutal du stack, une action d'inertage du stack et de toutes les lignes fluidiques est déclenchée avec une coupure de l'alimentation électrique du banc.

L'inertage consiste ici à balayer le stack et les lignes fluidiques du banc par de l'azote comme gaz inerte. En effet, notre banc d'essai est équipé de deux réservoirs d'azote placés respectivement sur la ligne anodique et la ligne cathodique (cf figure 2.3) et qui, en cas de défaut, se vident dans les lignes fluidiques du banc y compris le stack afin d'éliminer[3] tous les gaz actifs. Il est à noter que le remplissage et la vérification de la pression de ces deux réservoirs d'azote font partie des étapes obligatoires du démarrage du banc.

[2] Nous rappelons ici que le four dispose de trois thermocouples placés à trois niveaux différents.

[3] Pousser vers l'extérieur, ici l'atmosphère.



Figure 2.3 : Photo des réservoirs d'inertage anodique et cathodique du banc SO

2.2.2 Présentation de l'objet d'étude

Comme nous l'avons évoqué en début de ce chapitre, le stack SO utilisé durant ces travaux de thèse est fourni par la société Elcogen. Il s'agit d'un stack commercial de deuxième génération de 15 cellules à anode support et de puissance nominale 350 W (E350). La température de fonctionnement nominale de ce stack est de 650°C. Dans la gamme de température de la technologie SO, ce stack appartient à la famille des IT-SOFC[4] (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) étant donné qu'une température de 650°C est considérée comme une température intermédiaire située entre la première technologie des piles SO (température autour de 1000°C) et l'objectif visé par les fabricants SO (se rapprocher des 500°C). Une photo de ce stack est proposée sur la Figure 2.4 et les caractéristiques principales des cellules sont données par le Tableau 2.1.



Figure 2.4 : Photo du stack Elcogen E350

[4] Ce sont les technologies de deuxième et troisième générations où l'électrolyte est déposé sur l'anode en faible quantité, ce qui réduit son coût ainsi que la température de fonctionnement. Voir chapitre 1.

	Composition	Epaisseur
Anode	NiO/YSZ	400 µm
Cathode	LSC	12 +/- 5 µm
Electrolyte	YSZ	3 à 6 µm
Barrière Electrolyte/Cathode	GDC	-

Tableau 2.1 : Caractéristiques des cellules du stack Elcogen E350

Le stack est instrumenté de quatre sondes de pression et de quatre thermocouples placés en entrée et en sortie de chaque compartiment (anodique et cathodique) comme l'illustre la figure 2.5.

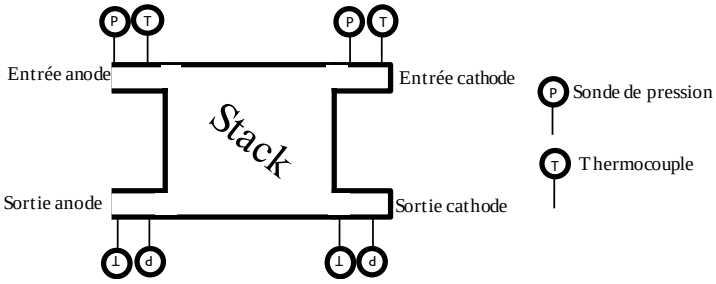


Figure 2.5 : Schéma de l'instrumentation du stack

Les gaz d'entrée doivent être préchauffés à plus de 580°C avant de pénétrer dans le stack afin d'éviter les chocs thermiques entre ces gaz et l'intérieur du stack. La société Elcogen nous a donc proposé une solution de préchauffage des gaz d'entrée. L'idée consiste à augmenter le temps de séjour des gaz d'entrée dans le four avant d'arriver aux entrées du stack. Deux serpentins de gaz anodique et cathodique sont donc proposés par Elcogen tout en respectant les dimensions du four disponible sur notre banc. Nous signalons que ces serpentins sont directement connectés (soudés) aux entrées du stack. L'ensemble serpentin/stack est placé dans le four comme nous pouvons le voir sur la figure 2.6.

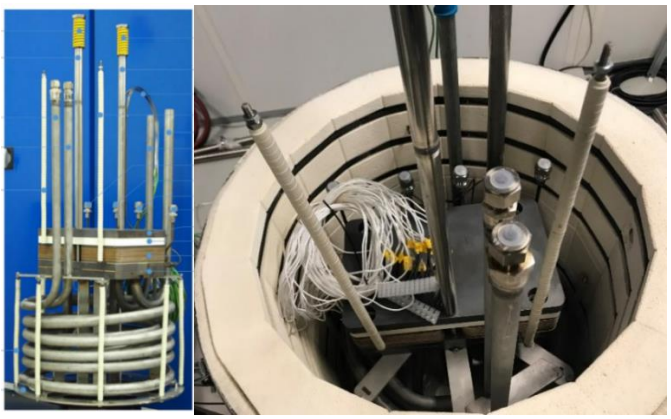


Figure 2.6 : A gauche : photo du stack avec son système de préchauffage des gaz (serpentins). A droite : photo du stack avec son système de préchauffage des gaz placés dans le four

Afin de préserver l'état de santé du stack SO, deux grandeurs importantes doivent être monitorées. Premièrement, la tension de chaque cellule en fonctionnement ne doit pas être inférieure à 0.6 V. Cette contrainte peut se traduire par des conséquences thermiques néfastes au stack. En effet, au-delà de 0.6 V, les pertes au sein du stack conduisent à une augmentation de la température du stack qui peut engendrer un stress thermique capable d'endommager les éléments constitutifs de ce dernier. Deuxièmement, la différence de pression entre le compartiment anodique et cathodique du stack doit être surveillée et ne doit pas dépasser 10 mbar, contrainte très forte[5] imposée par le fabriquant. La figure 2.7 donne une illustration des différences de pression susceptibles d'être contrôlées. Ainsi nous mesurons la différence de pression entre les entrées anodique et cathodique ΔP_1, entre les sorties anodique et cathodique ΔP_2 et les différences de pression croisées ΔP_3 et ΔP_4 entre les deux compartiments. Nous tenons à signaler que cette valeur faible de différence de pression à respecter impose d'utiliser des sondes de pression avec un haut niveau de précision.

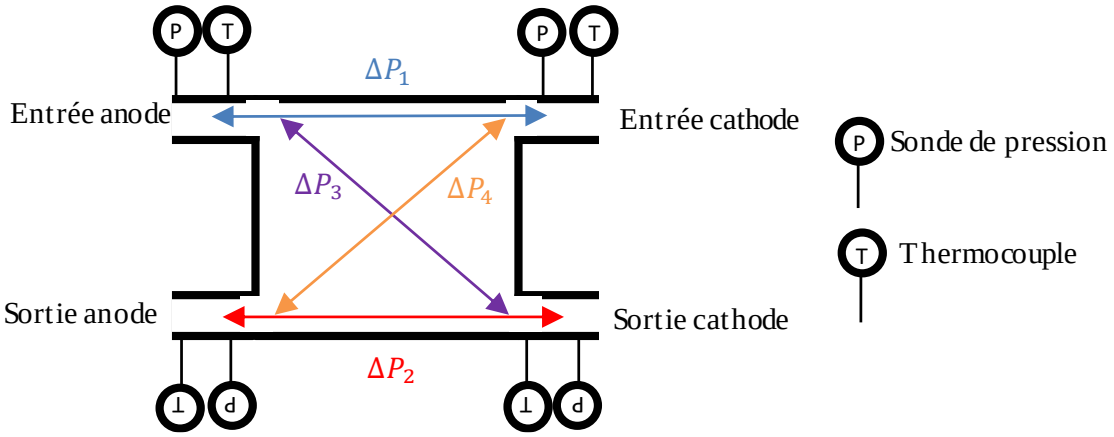


Figure 2.7 : Illustration des différences de pression à surveiller.

2.2.3 Adaptation du banc d'essai au stack E350

Le banc SO du laboratoire Laplace a été conçu pour pouvoir tester des monocellules ou des stacks de manière générique. Cependant, suite à notre première expérience et nos échanges avec la société Elcogen, nous nous sommes rendu compte qu'il fallait adapter certaines parties du banc en fonction du composant à tester.

La plus grosse adaptation a été celle liée au post-traitement des gaz évacués du banc vers l'extérieur du bâtiment. Afin de refroidir les gaz de sortie rejetés vers l'extérieur de la salle d'essai à une température inférieure à 100°C, contrainte imposée par l'environnement du laboratoire Laplace, notre banc SO a été conçu à l'origine avec un échangeur thermique à eau et à ventilation forcée placé entre les sorties anodique et cathodique du stack et les tuyaux de sortie vers l'extérieur de la salle à pression atmosphérique. Compte tenu des diamètres des tuyaux de sorties soudés au stack, l'échangeur thermique initialement installé sur le banc s'est avéré non adéquat dans le sens où il était constitué de restrictions fluidiques générant des pertes de charges importantes. Ceci conduisait alors à une différence de pression trop importante entre

[5] Cette contrainte est 30 fois plus sévère par rapport à la technologie PEMBT. En effet, en PEMBT, la différence de pression entre le compartiment anodique et cathodique ne doit pas dépasser les 300 mbars typiquement.

l'entrée et la sortie du stack respectivement à l'anode et à la cathode ; de plus, une dissymétrie de la variation de la pression entre ces deux compartiments était constatée. Or comme nous venons de le signaler dans le paragraphe précédent, le fabricant de stack, ici Elcogen, nous impose une différence de pression maximale de 10 mbars entre le compartiment anodique et cathodique. Le respect de cette contrainte demeurait impossible avec l'échangeur thermique disponible sur le banc.

L'objectif était donc de trouver une solution pour refroidir les gaz de sortie à une température inférieure à 100°C sans créer de pertes de charges supplémentaires.

Afin de résoudre le problème de pertes de charges sur les lignes de gaz de sortie, nous avons complètement remplacé l'installation par deux tuyaux inox de diamètre supérieur aux tuyaux de sortie du stack. Ces deux tuyaux ont été directement connectés, par soudure, aux deux sorties du stack d'un côté et ils ont été placés à pression atmosphérique de l'autre côté.

Restait donc à solutionner le refroidissement des gaz de sortie. Pour répondre à ce verrou, nous avons choisi de faire une dilution du gaz de sortie anodique (mélange de H_2 non consommé, N_2, H_2O) par de l'azote et une dilution du gaz de sortie cathodique (air, N_2) par de l'air comprimé. Le principe de la dilution des gaz de sortie est illustré sur la figure 2.8 a. Les débits de dilution ont été choisis égaux aux débits de gaz de sortie et sont régulés par des Mass Flow Controller[6].

Des purgeurs d'eau ont également été placés sur les deux lignes de sortie afin de récupérer l'eau générée par la pile à combustible et qui se condense dans les tuyaux de sortie lors du refroidissement des gaz ; le but étant de ne pas créer de pertes de charge supplémentaires à cause de la condensation de cette eau dans les tuyaux.

Les solutions de dilution des gaz de sortie et de récupération d'eau sont visibles sur la figure 2.8 b.

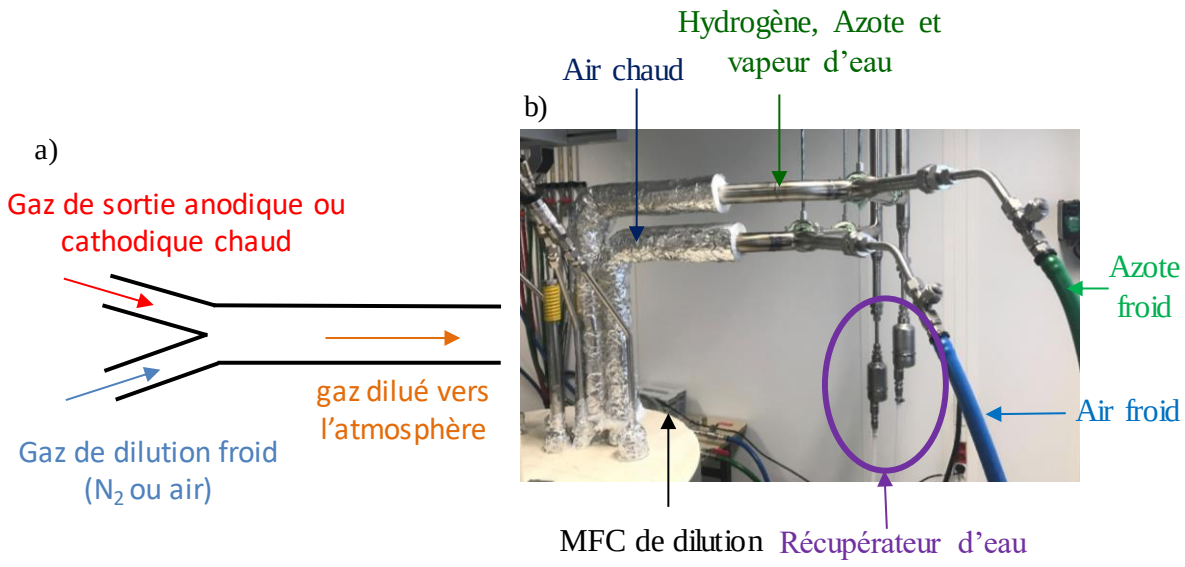


Figure 2.8 : a) Schéma de principe du système de dilution des gaz de sortie
b) Système de dilution à la sortie du stack E350

[6] Régulateur de débit massique

De plus, deux thermocouples sont placés en fin des lignes de sortie pour mesurer la température des gaz avant de les relâcher dans l'atmosphère. Des essais de validation de cette solution de refroidissement des gaz de sortie par dilution ont été réalisés et ont prouvé l'efficacité de cette solution. En effet, les gaz de sortie ne dépassent pas les 80°C juste avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

Il est important de signaler que malgré la satisfaction obtenue avec cette solution de dilution des gaz de sortie, cette dernière reste très coûteuse en termes de consommation d'azote. En effet, outre le débit d'azote nécessaire pour le fonctionnement du stack[7], la dilution par de l'azote nous a obligés à mettre en place un générateur d'azote au lieu des bouteilles d'azote initialement prévues. De plus, la qualité de l'azote produit par le générateur doit être très pure afin de ne pas dégrader les performances du stack. L'impact de la qualité d'azote sur la tension du stack sera expliqué plus tard dans ce chapitre. A titre d'exemple, la consommation totale d'azote sur une semaine d'essais est de l'ordre de 160Nm^3.

2.3 Méthodes et outils de caractérisation

Cette partie a pour but de présenter les méthodes de caractérisation utilisées au Laplace par l'équipe GENESYS pour les technologies de piles PEMBT et PEMHT[8] et de les adapter à la technologie de piles SO. Pour plus de détails sur ces méthodes de caractérisation en PEMBT, nous invitons le lecteur à consulter la thèse d'Olivier Rallières [Ral11].

2.3.1 Méthodes de caractérisation

- **La courbe de polarisation :**

La courbe de polarisation d'une pile à combustible est le tracé de la tension en fonction du courant. Afin d'obtenir cette courbe, il est donc nécessaire d'imposer le courant débité par la pile et de récupérer sa tension (méthode galvano-statique) ou d'imposer le potentiel et récupérer le courant (méthode potentio-statique). Dans ces travaux de thèse, nous avons choisi d'imposer le courant débité par le stack. Il existe plusieurs façons de tracer une courbe de polarisation en imposant le courant. La différence réside dans la consigne en courant imposée à la pile à combustible. Par exemple, cette consigne peut être sous la forme d'une rampe de courant ou sous la formes de marches d'escalier (où chaque marche d'escalier correspond à un palier de courant et donc à un point de la courbe de polarisation) avec entre chaque marche d'escalier une rampe ou un front.

- **La spectroscopie d'impédance électrochimique :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de caractérisation visant à imposer à la pile un courant constant superposé à une excitation sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude afin de ne pas modifier le comportement de la pile autour de ce point de fonctionnement. Pour chaque fréquence d'excitation, la tension et le courant sont mesurés et l'impédance du composant est alors calculée et tracée dans le plan de Nyquist[9]. Cette

[7] Nous tenons à signaler que l'azote est nécessaire afin de diluer l'hydrogène à l'entrée du stack.

[8] La PEMHT (Proton Exchange Membrane Haute température) est une technologie récemment testée au Laplace (depuis 2016) fonctionnant à 160°C.

[9] Le plan de Nyquist est le plan des imaginaires en fonction des réels

excitation avec des fréquences variables permet de solliciter différents phénomènes dynamiques dans la pile à combustible. Dans la littérature, plusieurs plages de variation fréquentielle sont évoquées pour la pile à combustible SO. A titre d'exemple, dans la thèse d'André Leonide [Leo10], la fréquence varie entre 0.1 Hz et 1 MHz alors que dans la thèse de Moussa Chnani [Chn08], la fréquence est comprise entre 2 mHz et 30 kHz. Durant cette thèse, nous avons utilisé le Diagnostack[10] pour réaliser les spectroscopies d'impédance électrochimique. Cet outil ne permet pas d'explorer des fréquences supérieures à 20 kHz, la plage fréquentielle sera donc comprise entre 10 mHz et 20 kHz. La borne basse, ici 10 mHz, est un compromis lié aux temps de mesure et de calcul étant donné que plus la fréquence est basse, plus le temps de réalisation d'une spectroscopie est élevé. Pour plus de détails sur la spectroscopie d'impédance, nous invitons le lecteur à consulter [Ral11].

Les spectroscopies d'impédance électrochimique donnent beaucoup d'informations sur les phénomènes intrinsèques de la pile tels que les phénomènes d'activation électrochimique, de diffusion des gaz et des pertes ohmiques. A titre d'exemple, la résistance ohmique (représentative des perte ohmiques)[11] à une densité de courant donnée est facilement extractible à partir de la spectroscopie d'impédance effectuée à ce courant. Cette résistance est généralement approximée à la valeur de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses à haute fréquence.

2.3.2 Outils de caractérisation

- **La supervision du banc :**

La supervision du banc d'essai permet non seulement de gérer tous les paramètres de réglages des conditions opératoires, mais aussi de piloter une charge active afin de pouvoir imposer à la pile un profil de courant donné.

En particulier, nous pouvons tracer des courbes de polarisation en imposant l'évolution du courant débité par la pile (rampe, marches d'escalier…). Nous tenons à signaler que la supervision programmée sur notre banc d'essai ne permet pas de réaliser des spectroscopies d'impédance.

- **Le Diagnostack :**

Le Diagnostack est un outil développé par la société AREVA Stockage d'énergie en collaboration avec le LAPLACE. Ce dispositif possède deux entrées analogiques afin de mesurer la tension et le courant de la pile, ainsi que deux sorties analogiques afin de piloter la charge active.

En jouant sur le profil de courant imposé par le Diagnostack, ce dernier permet de réaliser des courbes de polarisation et des spectroscopies d'impédance. Il est possible également d'effectuer des spectroscopies d'impédance tout le long de la courbe de polarisation si cette dernière est obtenue par la méthode de marches d'escalier en courant.

---

[10] Ce système a été développé par la société AREVA Stockage d'énergie (redevenue Hélion Hydrogen Power, puis récemment devenue Alstom Hydrogène) en collaboration avec le LAPLACE

[11] Plus de détails sur les pertes ohmiques seront donnés dans la section 3.3.4 du chapitre 3.

2.4 Première campagne d'essais

Au travers de cette partie, nous présentons les premiers essais effectués sur le stack E350 avec le banc d'essai du laboratoire Laplace. Ces premiers essais ont pour objectifs de prendre en main le fonctionnement du stack, de valider ses performances et d'effectuer certains essais exploratoires en présence du fournisseur Elcogen. Nous tenons à signaler que ce stack a été testé chez Elcogen avant d'être livré au Laplace.

2.4.1 Montée en température du stack

Lors de cette phase, la consigne de la température du four est de 650°C avec un gradient de température de 2°C.min^{-1} afin de ne pas dégrader les joints de scellement et les différents matériaux du stack. Il en résulte une durée de chauffe conséquente (5 heures environ). La figure 2.9 donne l'évolution de la température du four mesurée par trois thermocouples placés à des niveaux différents et l'évolution de la température du stack mesurée par quatre thermocouples placés au niveau des entrées et des sorties de ce dernier. Nous constatons que la température du four converge bien vers la consigne (650°C), alors que la température du stack tend vers une valeur (690°C) supérieure à la consigne du four. Cet écart entre la température du stack et la température du four est dû à la disposition du stack et des thermocouples du four. En effet, le stack est placé au centre du four alors que les thermocouples du four sont placés sur la périphérie du four avec des positionnements différents (haut, milieu et bas). Comme c'est la température du stack qui nous intéresse en particulier, nous avons procédé à un réajustement à la baisse de la consigne du four.

Durant cette phase de chauffe, le stack est alimenté en gaz actifs, un mélange de 5% H_2 (0,41 Nl.min^{-1}) et 95% N_2 (7,75 Nl.min^{-1}) à l'anode et uniquement de l'air (33 Nl.min^{-1}) à la cathode, mais aucun courant n'est débité. Le stack étant stocké à l'air libre, l'oxygène présent dans l'air oxyde le nickel constituant l'anode (formation de NiO). L'utilisation de gaz actif durant la montée en température a pour but de réduire l'oxyde de nickel à l'anode de chaque cellule. Il s'agit de transformer l'oxyde de nickel (NiO) en nickel (Ni) pur selon la réaction donnée par l'équation (2.1).

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O \qquad (2.1)$$

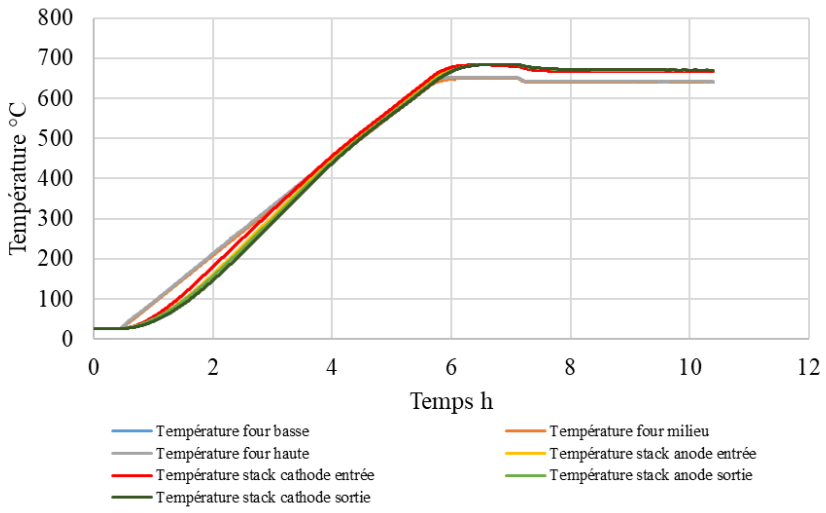


Figure 2.9 : Températures du four et du stack lors de la phase de chauffe

Les évolutions des tensions cellules et de la tension stack lors de cette phase de chauffe sont données respectivement sur la figure 2.10 et la figure 2.11. Le saut brutal observé sur les tensions cellules, et également sur la tension stack après 5 h d'essai environ, est dû à un changement de débit d'hydrogène de 0,41 Nl.min^{-1} à 1 Nl.min^{-1}. Effectivement, à ce moment-là de la chauffe, les tensions cellules n'étaient pas assez élevées selon le retour d'expérience d'Elcogen[12], nous avons donc augmenté le débit d'hydrogène pour favoriser davantage l'oxydation du nickel à l'anode et donc améliorer la tension aux bornes de chaque cellule, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.10 et la figure 2.11. Nous avons ensuite décidé de garder cette consigne de débit jusqu'au régime nominal, régime pour lequel la température du stack atteint sa consigne et les tensions cellules demeurent stables.

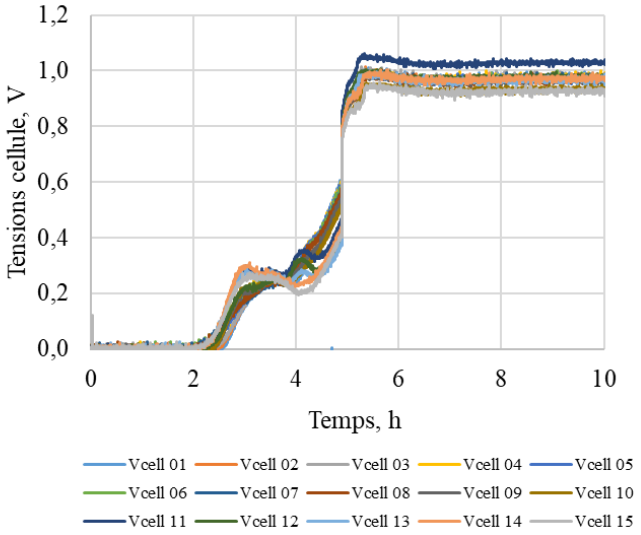


Figure 2.10 : Evolution des tensions cellules lors de la chauffe

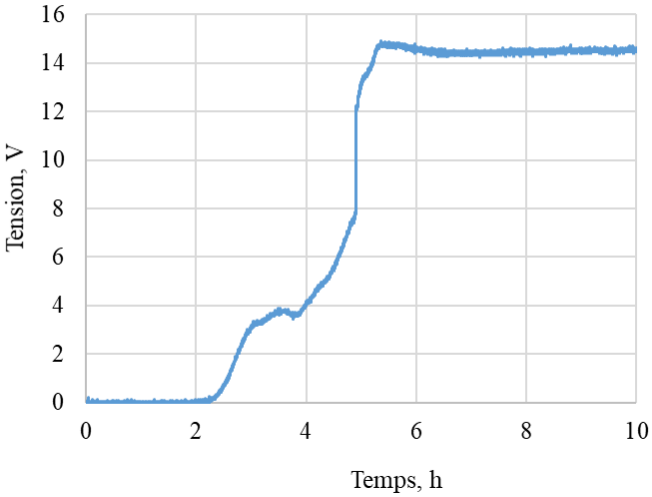


Figure 2.11 : Evolution de la tension du stack lors de la chauffe

[12] Nous tenons à signaler qu'un ingénieur Elcogen nous a accompagnés en présentiel durant ce premier démarrage.

La figure 2.12.a montre l'évolution des pressions anodiques et cathodiques à l'entrée et à la sortie du stack lors de la chauffe. Quant à elle, la figure 2.12.b montre l'évolution des différences de pression au sein du stack. Nous pouvons voir sur ces figures que les pressions mesurées atteignent leurs valeurs maximales à la fin de la chauffe. Nous observons également que la différence de pression entre le compartiment anodique et celui cathodique reste inférieure à 10 mbar, seuil préconisé par Elcogen.

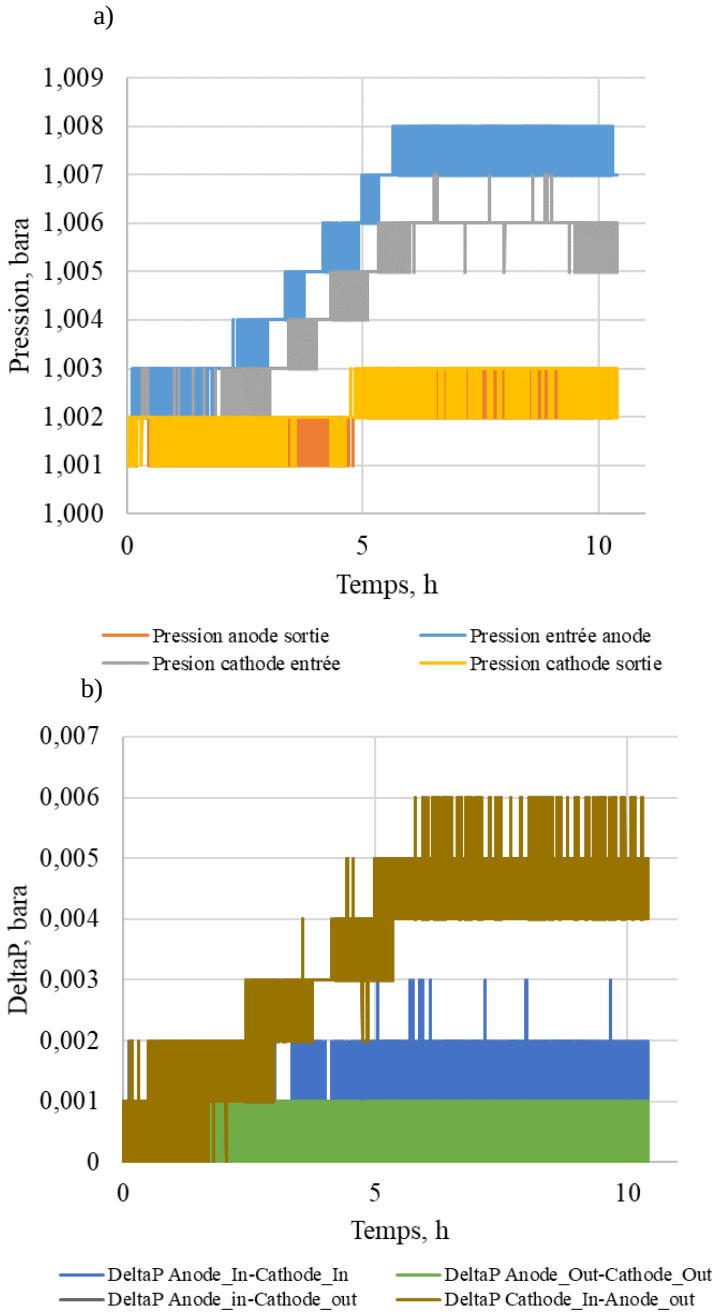


Figure 2.12 : a) Evolution des pressions à l'entrée et à la sortie du stack lors de la chauffe
b) Evolution des différences de pression qu'a subi le stack lors de la chauffe

2.4.2 Stabilisation à l'OCV

En suivant le protocole standard de test préconisé par Elcogen, la phase de chauffe doit être suivie d'une phase de stabilisation à l'OCV (pour Open Circuit Voltage) de durée 1 heure. Lors de cette phase, la température du stack est égale à sa valeur nominale (650°C) avec un débit anodique composé de 7,75 $Nl.min^{-1}$ d'H_2 et 7,75 $Nl.min^{-1}$ d'N_2 et un débit cathodique de 33 $Nl.min^{-1}$ d'air. Malheureusement, à l'issue de cette phase de stabilisation, les tensions cellules étaient toujours autour de 1 V environ alors qu'une tension de 1,2 V par cellule est attendue. Une prolongation de la durée de cette phase jusqu'à 4 heures a été décidée, mais le résultat était toujours le même. Nous avons donc émis l'hypothèse que l'azote fourni par le générateur n'était pas de qualité suffisante. Nous avons donc décidé d'utiliser de l'azote issu de bouteilles au lieu du générateur d'azote. Effectivement, à partir du moment où l'azote bouteille a été déployé dans le réseau, une nette amélioration des performances est apparue sur les tensions cellules avec une convergence vers la valeur attendue (1,2 V) tel qu'il est illustré sur la figure 2.13.

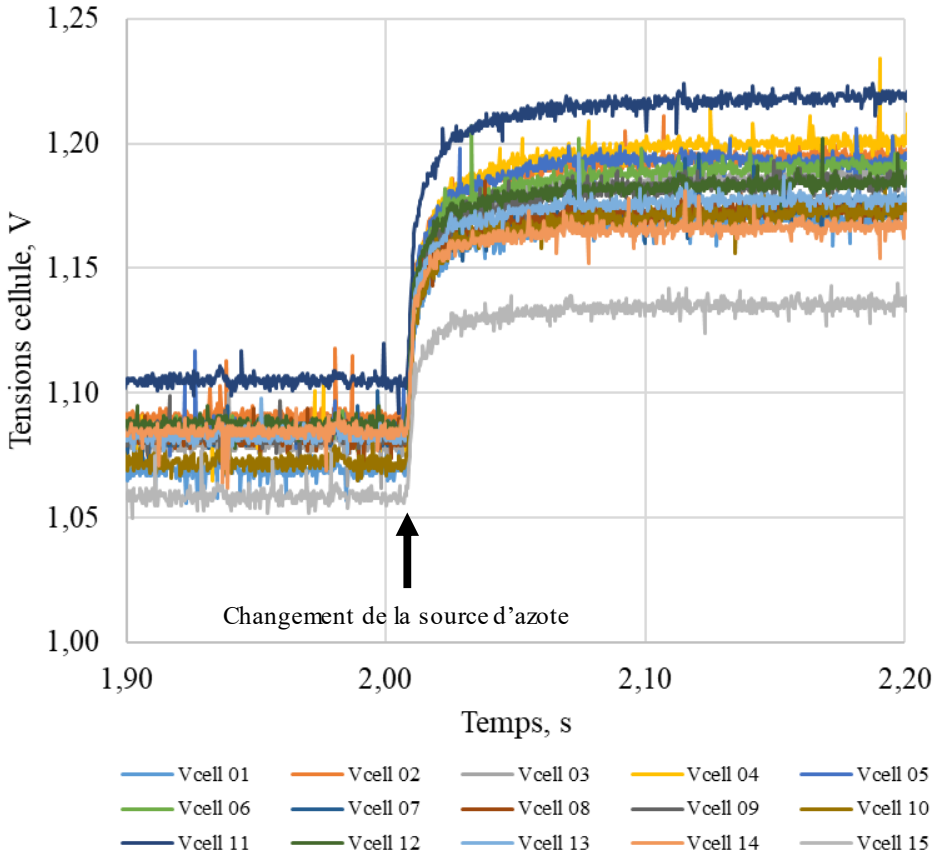


Figure 2.13 : Tensions cellule lors du changement d'azote

En fait, la baisse des performances des cellules avant le changement de la source d'azote s'explique par la présence d'un résidu d'oxygène dans l'azote dû à une séparation de l'azote et de l'oxygène présents dans l'air par le générateur d'azote qui n'est pas totale. Ce résidu d'oxygène, présent à l'anode, réagit avec l'hydrogène en formant de l'eau. La présence de cette

eau dans le compartiment anodique augmente la pression partielle de l'eau à l'état vapeur et conduit donc à une baisse de l'OCV de la pile[13].

La figure 2.14 donne la distribution des tensions cellules à l'OCV à 650°C. Ces dernières sont comprises entre 1,14 V et 1,22 V. Malgré cette légère dispersion, toutes les tensions cellules sont conformes aux attentes du fabricant du stack. La cellule 15 possède la valeur de tension à l'OCV la plus faible tandis que la cellule 11 possède la valeur la plus haute.

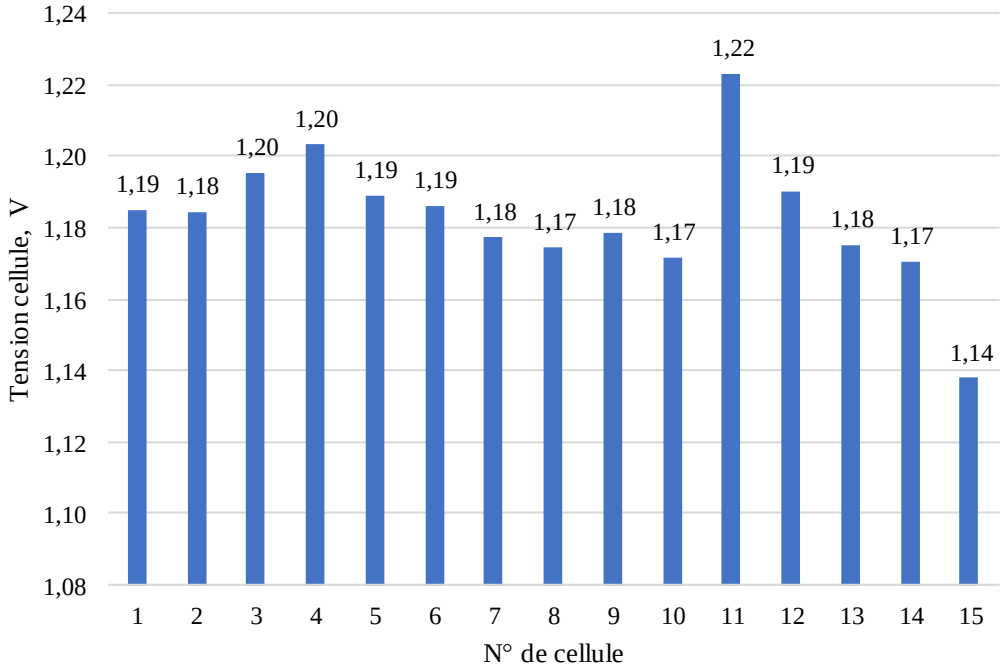


Figure 2.14 : Valeur de l'OCV pour chaque cellule à 650°C

Nous tenons à signaler que la suite des essais effectués dans cette thèse a été réalisé dans un premier temps sur des bouteilles d'azote avec un azote de dilution du gaz de sortie anodique issu du générateur utilisé précédemment et, dans un deuxième temps, à l'aide d'un nouveau générateur d'azote de très bonne qualité assurant à la fois l'azote pour le fonctionnement du stack et pour la dilution.

2.4.3 Passage au point de fonctionnement nominal du stack

Cette phase constitue la troisième étape du protocole d'essais préconisé par Elcogen. Elle consiste à faire augmenter le courant débité par le stack suivant une rampe de 1 $A.min^{-1}$ jusqu'à une valeur maximale de 35 A et ensuite à diminuer le courant suivant la même rampe jusqu'à 30 A, point de fonctionnement nominal du stack. Cette variation du courant débité par le stack est réalisée avec des débits constants, autrement dit, les coefficients stœchiométriques des réactifs sont ici variables. Ce point de fonctionnement à 30 A, correspondant à une densité de courant de 0,25 $A.cm^{-2}$, a été défini et conseillé par le fabriquant du stack étant donné que le

[13] Selon la loi de Nernst (équation 3.2) donnée au chapitre 3

fait de travailler à des densités de courants supérieures[14] engendre plus de pertes électrochimiques qui conduisent à une augmentation de la température moyenne du stack et par la suite à l'apparition de fragilités liées à un stress thermomécanique.

La figure 2.15 donne l'évolution du courant et de la tension stack en fonction du temps lors de cette phase d'essai. La figure 2.16 donne aussi l'évolution de l'ensemble des tensions cellules. Nous constatons que la cellule 11 possède les meilleures performances quel que soit le courant débité alors que la cellule 1 présente les performances les plus faibles uniquement lorsque la densité de courant est supérieure à 0,11 A.cm^{-2}, soit un courant de 13 A environ. Ce résultat n'est pas attendu étant donné que la cellule 1 est la première cellule alimentée en réactif et souvent, selon notre retour d'expérience en PEMBT, c'est la première cellule d'un stack dans l'ordre d'alimentation fluidique qui présente les meilleures performances. En comparant les cellules entre elles tout au long de la plage de variation du courant, il est difficile de tirer des conclusions pertinentes. Cependant, il est possible de faire des comparaisons en un point de fonctionnement donné. Par exemple, l'histogramme de la figure 2.17 donne la répartition des tensions cellules au point de fonctionnement nominal (30A). En ce point de fonctionnement, la répartition des tensions cellules n'est pas homogène. En plus, cette répartition est différente de celle obtenue à l'OCV.

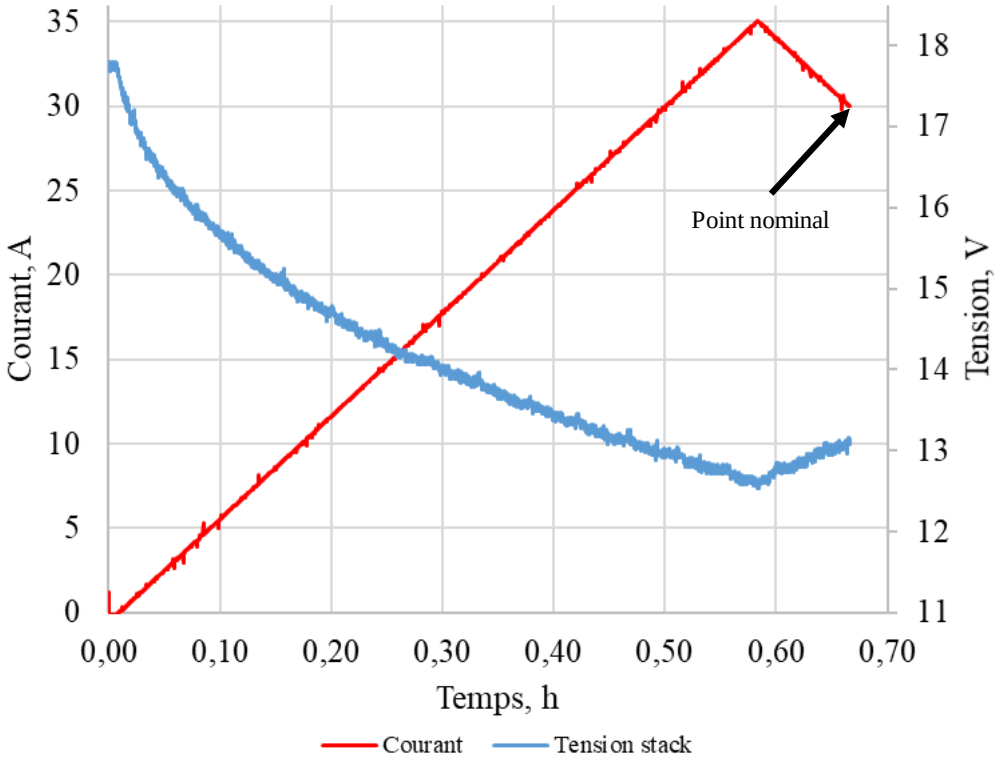


Figure 2.15 : Tension stack et courant lors du passage au point de fonctionnement nominal à 650°C

[14] Le fournisseur du stack Elcogen nous autorise une valeur maximale du courant de 35 A.

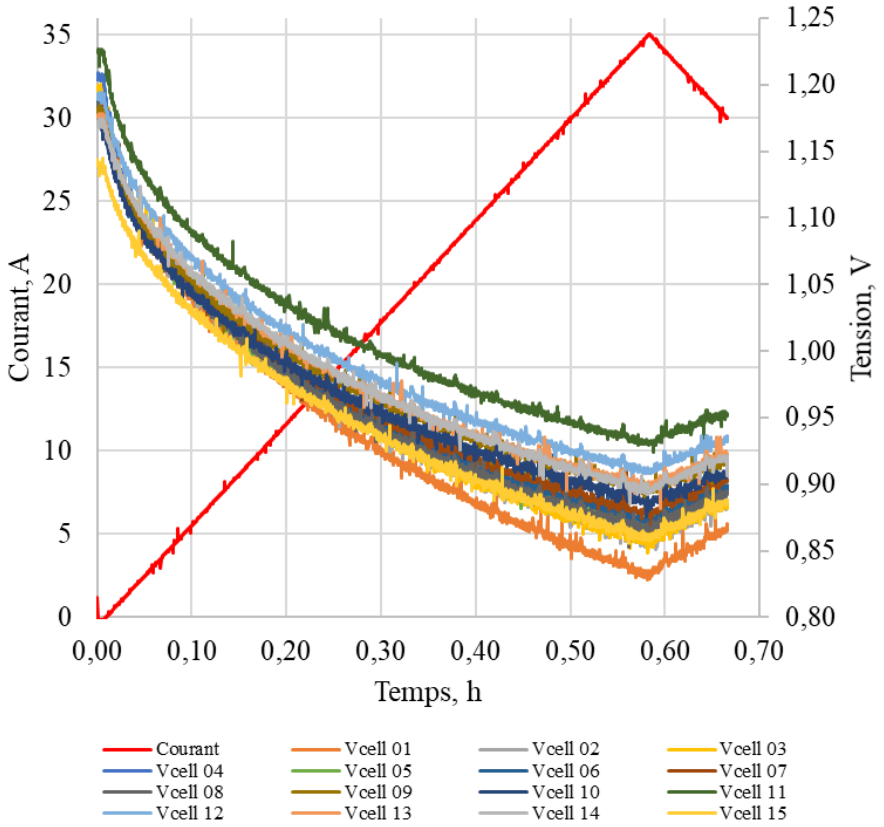


Figure 2.16 : Tensions cellule et courant durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C

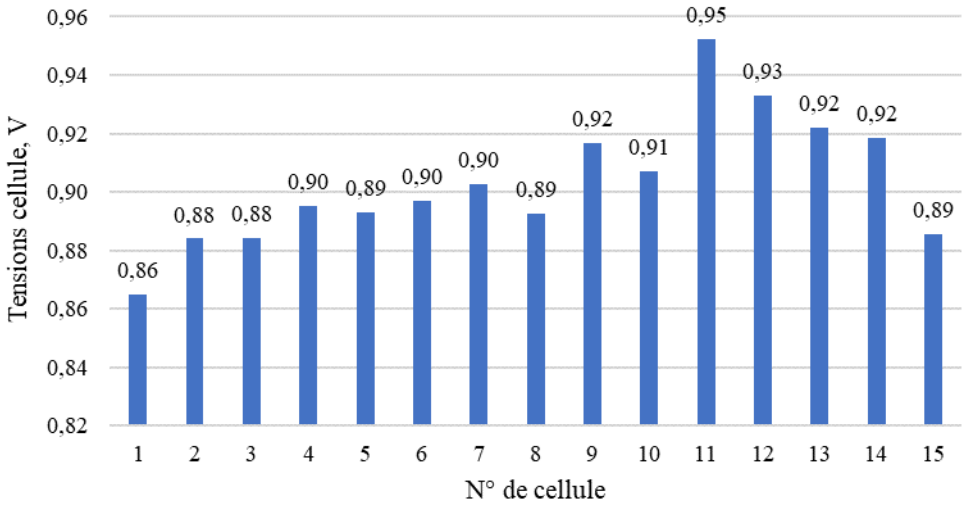


Figure 2 17 : Répartition des tensions cellule à 30 A et à 650°C

En se basant sur la répartition des tensions cellules à l'OCV (figure 2.14) et sur celle obtenue pour le point de fonctionnement nominal 30 A (figure 2.17), nous pouvons calculer un rendement par rapport à l'OCV (cf. équation 2.2) et définir ainsi un indicateur de performance pour chaque cellule.

$$\eta_{30\,A}(\%) = \frac{V_{cell_{30\,A}}}{V_{OCV}} * 100 \quad (2.2)$$

Avec :

$\eta_{30\,A}$: Rendement par rapport à l'OCV à 30 A
$V_{cell_{30\,A}}$: Tension cellule à 30 A
V_{OCV} : Tension cellule à l'OCV.

La figure 2.18 montre la répartition des rendements au point de fonctionnement nominal.

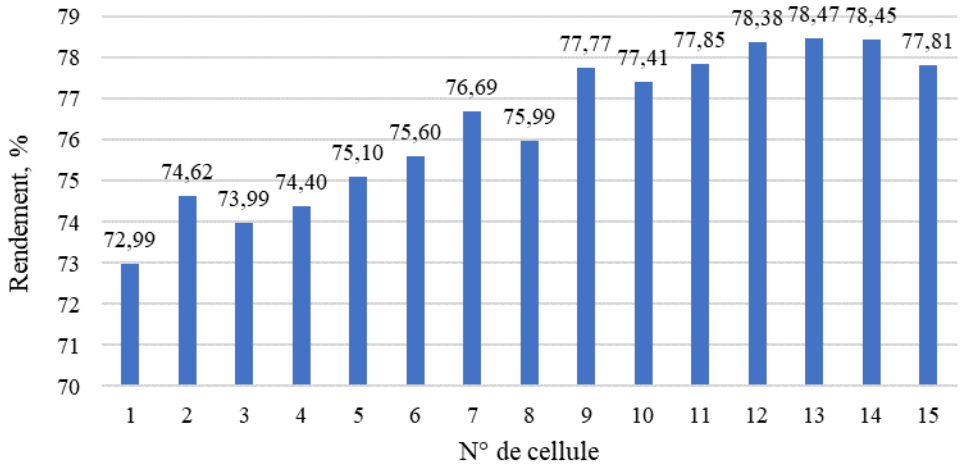


Figure 2.18 : Répartition des rendements au point de fonctionnement nominal

Comme il a été dit précédemment, compte tenu de l'emplacement des cellules dans le stack (la cellule 1 est la première alimentée en gaz alors que la cellule 15 est située au dernier rang), les performances obtenues sur la figure 2.18 ne sont pas cohérentes vis-à-vis de l'alimentation en réactif. Cependant, si nous effectuons une analyse basée sur les échanges thermiques possibles entre le stack et le four, nous pouvons apporter certaines explications à cette tendance. En effet, les cellules 1 et 15 sont placées respectivement aux extrémités du stack et donc ce sont les cellules qui ont le plus d'échanges thermiques avec le four alors que les cellules placées au milieu du stack présentent le moins d'échanges thermiques. En se basant sur ce raisonnement lié à l'emplacement géométrique des cellules, nous nous attendons à ce que les cellules placées au milieu du stack présentent les meilleures performances car ces cellules profitent d'une température plus élevée. Toutefois, il ne faut pas oublier que toutes les cellules du stack sont balayées par les gaz réactifs dont les entrées sont placées auprès de la cellule 1. Plus ces gaz réactifs se rapprochent donc de la dernière cellule du stack, plus ils sont chauds et conduisent donc à une augmentation des températures des dernières cellules. En particulier, la cellule 15 bénéficie pleinement de ce phénomène d'élévation de la température par les réactifs, mais elle est *a priori* plus fortement pénalisée d'une part par un échange thermique plus favorable avec le four et, d'autre part, par la possibilité d'être moins bien alimentée en réactif. Un phénomène de compensation peut donc justifier les performances obtenues pour la cellule 15.

En ce qui concerne la cellule 1, cette dernière se trouve la plus pénalisée à la fois en termes de température des réactifs qui reste relativement faible par rapport à la cellule 15 et l'échange

thermique très favorable avec le four bien qu'elle soit la mieux desservie en réactif. Ceci peut justifier les plus faibles performances obtenues pour la cellule 1.

Compte tenu de tous ces phénomènes (alimentation en gaz, échanges thermiques et température des gaz réactifs), les dernières cellules du stack se trouvent *a priori* dans un meilleur compromis et présentent donc de bonnes performances par rapport aux premières cellules.

La figure 2.19 illustre l'écart entre la température d'entrée et la température de sortie, respectivement coté hydrogène (anode) et coté air (cathode). Nous notons que cet écart est d'autant plus important que le courant débité par le stack est grand.

Nous tenons à signaler également que les cellules ne possèdent pas forcément la même épaisseur d'électrolyte suite à la faible épaisseur de ce dernier et qu'il est donc difficile d'avoir des cellules identiques lors du processus de fabrication. L'épaisseur de l'électrolyte augmente la résistance anionique de ce dernier et, par voie de conséquence, une augmentation des pertes ohmiques. De ce fait, le comportement inattendu de certaines cellules pourrait être attribué à cette différence d'épaisseur entre les cellules même si elle reste assez faible.

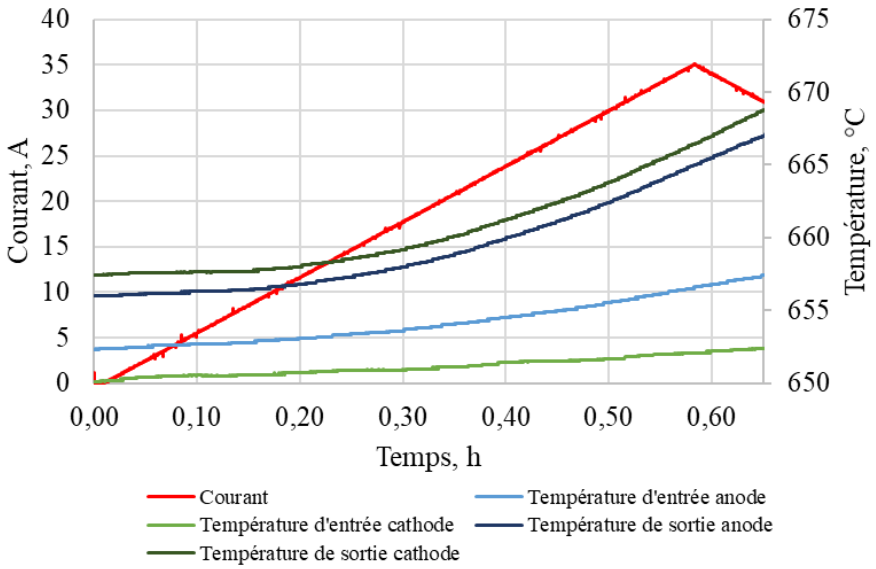


Figure 2.19 : Températures du stack et courant débité par le stack durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C

La température du stack n'étant pas régulée avec précision vu que la régulation est effectuée sur les températures mesurées par les thermocouples du four, elle augmente donc en fonction du courant débité étant donné que les pertes sont plus importantes à fortes densités de courant. La figure 2.19 montre un écart de température à courant nominal (30 A) de 10°C entre l'entrée et la sortie de l'anode et un écart de 17°C respectivement coté cathode. De plus, les allures de l'évolution de la température à l'entrée et à la sortie du stack coté anode ne sont pas similaires ; même constat côté cathode. Ceci montre que la température du stack n'est pas homogène et qu'elle dépend directement du courant débité. En plus, la mesure de la température des gaz à l'entrée et à la sortie du stack ne donne pas une estimation réelle de la vraie température du stack. En effet, les gaz circulent rapidement dans le stack et ne peuvent pas extraire toutes les

calories. Ils ne sont donc pas à la température du stack, mais à une température plus faible *a priori*.

La société Elcogen possède le même stack, mais instrumenté d'un thermocouple mesurant la température de la cellule n°1. La figure 2.20 montre l'évolution de cette température en fonction du courant lors du passage au point de fonctionnement nominal[15]. Nous retrouvons donc la même allure des températures d'entrée et de sortie obtenues sur notre banc d'essai, ce qui est rassurant vis-à-vis de la reproductibilité des résultats. Cependant, nous observons, sur cette figure, que la température de la cellule 1 est très supérieure à celle des gaz circulant dans le stack. Par exemple, nous relevons un écart de 45°C entre la température de la cellule 1 et la température du gaz de sortie cathodique soit environ 7% d'écart par rapport à la température nominale du stack (650°C).

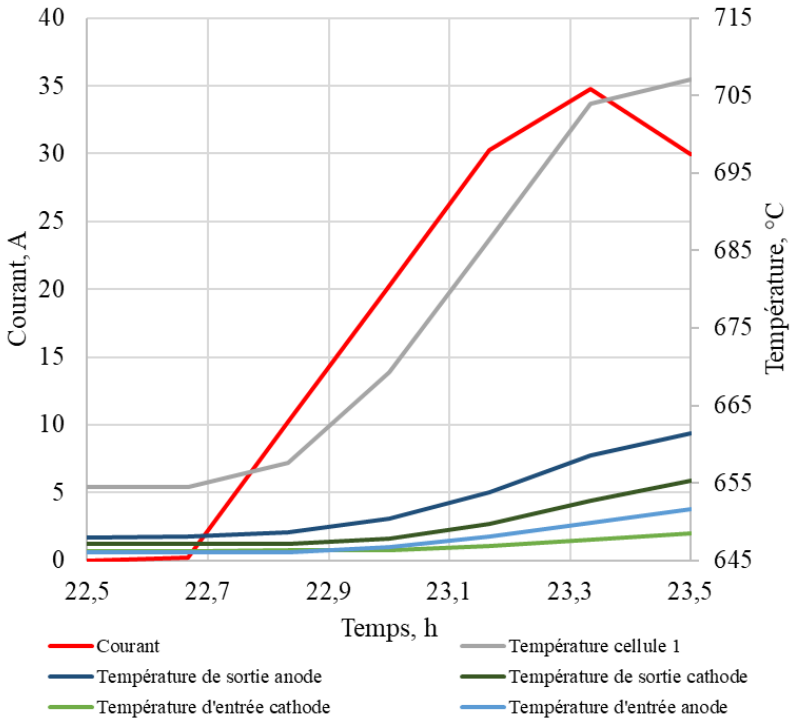


Figure 2.20 : Températures et courant durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C obtenus dans les laboratoires d'Elcogen

Comme nous ne sommes pas en mesure de garantir une température constante au sein du stack, ni de l'estimer, nous prenons comme référence, lorsque nous parlerons de la température de fonctionnement du stack, la moyenne des températures des gaz de sorties mesurées à l'OCV. Par exemple, lorsque nous parlons de la température nominale du stack, ici 650°C, il s'agit bien de la température moyenne des gaz de sortie à l'OCV. Cette notion de température de référence nous sera très utile surtout lorsque nous allons tracer plusieurs courbes de polarisation du stack à des températures différentes.

[15] Essai identique à celui que nous avons effectué pour passer de l'OCV au courant nominal avec une rampe de courant (figure 2.19).

2.4.4 Attente au point de fonctionnement nominal

Cette étape consiste à faire débiter le stack à 30 A pendant 1 heure afin de stabiliser la température au sein du stack. Ce dernier est toujours alimenté avec les mêmes débits, un mélange de 50% H2 (7,75 Nl.min^{-1}) et 50% N2 (7,75 Nl.min^{-1}) à l'anode et de l'air (33 Nl.min^{-1}) à la cathode.

La figure 2.21 montre l'évolution des températures des gaz d'entrée et de sortie lors du passage au point de fonctionnement nominal et de l'étape d'attente. Nous pouvons constater qu'après une rampe de courant, une heure d'attente est *a minima* nécessaire pour que la température se stabilise. De plus, la figure 2.21 montre que la température de l'air rentrant dans le stack est plus faible que la température de l'hydrogène et de l'azote formant le gaz d'entrée anodique. Cela est due à la différence de débit à l'anode et à la cathode (7,75 Nl.min^{-1}pour l'H_2 et l'N_2 contre 33 Nl.min^{-1}pour l'air) : l'azote et l'hydrogène possèdent donc un temps de séjour dans le serpentin de préchauffage supérieur à celui de l'air. Nous remarquons aussi que les gaz de sorties sont plus chauds que les gaz d'entrées, ce qui est normal compte tenu du caractère exothermique de la réaction. La circulation des gaz à l'intérieur du stack ne fait donc qu'augmenter leurs températures. Il est à noter que contrairement à la température des gaz d'entrées, la tendance s'inverse pour la température des gaz de sorties. En effet, la température de sortie cathodique est plus élevée que celle anodique étant donné que la réaction cathodique[16] est la réaction la plus exothermique.

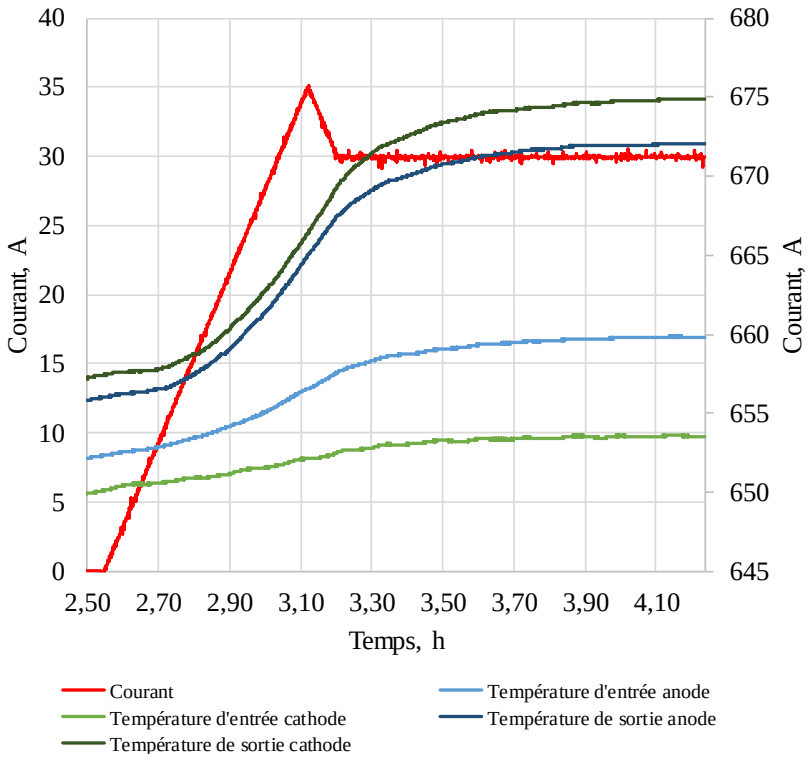


Figure 2.21 : Températures d'entrées et de sorties du stack et courant débité durant le passage au point de fonctionnement nominal à 650°C et lors de la phase d'attente

[16] Réduction de l'oxygène

2.4.5 Impact de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène

Le coefficient d'utilisation de l'hydrogène CU_{H_2}représente la quantité d'hydrogène réellement utile pour la réaction par rapport à la quantité totale injectée à l'entrée du stack (cf. équation 2.3). Nous signalons au lecteur que cette notion de coefficient d'utilisation est souvent rencontrée dans la littérature pour la technologie SO. En PEMFC, on parle de sur-stœchiométrie (λ_{H_2}) qui est l'inverse du coefficient d'utilisation $CU_{H_2} = \frac{1}{\lambda_{H_2}}$.

$$CU_{H_2} = \frac{Q_{H_2\,utile}}{Q_{H_2}} \tag{2.3}$$

Avec :

CU_{H2} : Coefficient d'utilisation de l'hydrogène [-]
$Q_{H_2\,utile}$: Débit utile à la réaction [NL.min^{-1}]
Q_{H_2} : Débit total d'hydrogène injecté à l'entrée du stack [NL.min^{-1}].

Le débit utile à la réaction ($Q_{H_2\,utile}$) est calculé avec la loi de Faraday (cf. équation 2.4) :

$$Q_{H_2\,utile} = \frac{I}{n \times F} \times N_{cell} \times V_m \tag{2.4}$$

Avec :

n : Nombre d'électrons échangés [-], souvent n = 2
F : Constante de Faraday [C.mol^{-1}]
N_{cell} : Nombre de cellules du stack [-]
V_m : Volume molaire du dihydrogène [L.mol^{-1}]
I : Courant débité par le stack [A].

Lors de cette phase d'essai, nous avons envisagé d'étudier l'impact du coefficient d'utilisation de l'hydrogène sur les performances du stack. Il s'agit alors de faire varier ce coefficient en agissant simultanément sur les débits d'azote et d'hydrogène, tout en les gardant égaux afin de ne pas perturber les pressions partielles des gaz d'entrée. Le débit d'air, quant à lui, est maintenu constant à 33 NL.min^{-1}. Nous tenons à préciser que cet essai exploratoire s'est déroulé à température nominale et à courant nominal respectivement ici 650°C et 30 A. Les différents paliers de débits et les coefficients d'utilisation correspondants sont donnés par le tableau 2.2. Nous avons fait varier le coefficient d'utilisation entre 40% et 70%, ce qui correspond à un coefficient de sur-stœchiométrie d'hydrogène respectivement de 2,5 et 1,4.

La figure 2.22 montre l'évolution de la tension stack et des débits anodiques lors de la variation du coefficient d'utilisation d'hydrogène. Nous constatons que la tension diminue lorsque ce coefficient d'utilisation augmente. Dit autrement, les performances du stack diminuent lorsque la stœchiométrie d'hydrogène baisse. Ce phénomène pourrait être assimilé à des pertes diffusives dans le compartiment anodique. En effet, plus le débit de l'hydrogène est faible, plus il est difficile d'évacuer la vapeur d'eau produite par la réaction à l'anode. Nous soupçonnons que la présence de grandes quantités d'eau à l'état vapeur gêne le réactif, ici

l'hydrogène, pour arriver sur les sites de la réaction. Ce phénomène a été également observé dans la littérature [Hui98] et [Pad00], bien qu'aucune explication physique n'ait été donnée.

Débit d'hydrogène ($NL.min^{-1}$)	7,76	6,9	6,21	5,65	5,18	4,78	4,44
Coefficient d'utilisation (%)	40	46	51	56	61	66	70

Tableau 2.2 : Tableau des débits utilisés lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A

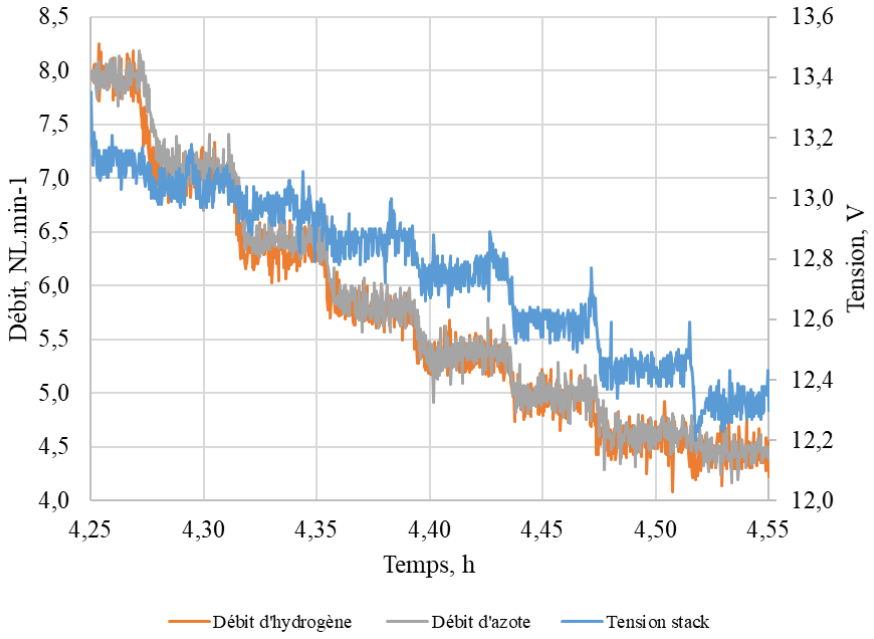


Figure 2.22 : Débits d'azote et d'hydrogène et tension stack lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A

La figure 2.23.a donne l'évolution des débits (azote et hydrogène) tandis que la figure 2.23.b donne l'évolution des tensions cellules lors de la variation du coefficient d'utilisation. Nous constatons que les performances de toutes les cellules évoluent de manière similaire. Nous pouvons calculer le rapport entre les tensions cellules à 70% et à 40% de valeurs respectives pour le coefficient d'utilisation de l'hydrogène (cf. équation 2.5). Ce rapport peut se traduire comme un indicateur de perte de performances lorsque le coefficient d'utilisation augmente[17]. La figure 2.31 donne les valeurs de cet indicateur pour les différentes cellules du stack. Bien qu'il soit difficile de décrire l'évolution de cet indicateur d'une cellule à une autre, la tendance

[17] Pour rappel, la stœchiométrie d'hydrogène diminue de manière inversement proportionnelle lorsque le coefficient d'utilisation augmente.

générale montre que la perte de performance maximale est de 10%, valeur obtenue pour la cellule 1, en diminuant les débits anodiques de 42,8%.

$$\eta_{CU} = \frac{V_{cell_{70\%}}}{V_{cell_{40\%}}} * 100 \quad (2.5)$$

Avec :

η_{CU} : Rapport entre les tensions cellules à 70% et à 40% de valeurs respectives pour le coefficient d'utilisation de l'hydrogène [%]

$V_{cell_{70\%}}$: Tension cellule à 70% de valeur pour le coefficient d'utilisation d'hydrogène [V]

$V_{cell_{40\%}}$: Tension cellule à 40% de valeur pour le coefficient d'utilisation d'hydrogène [V]

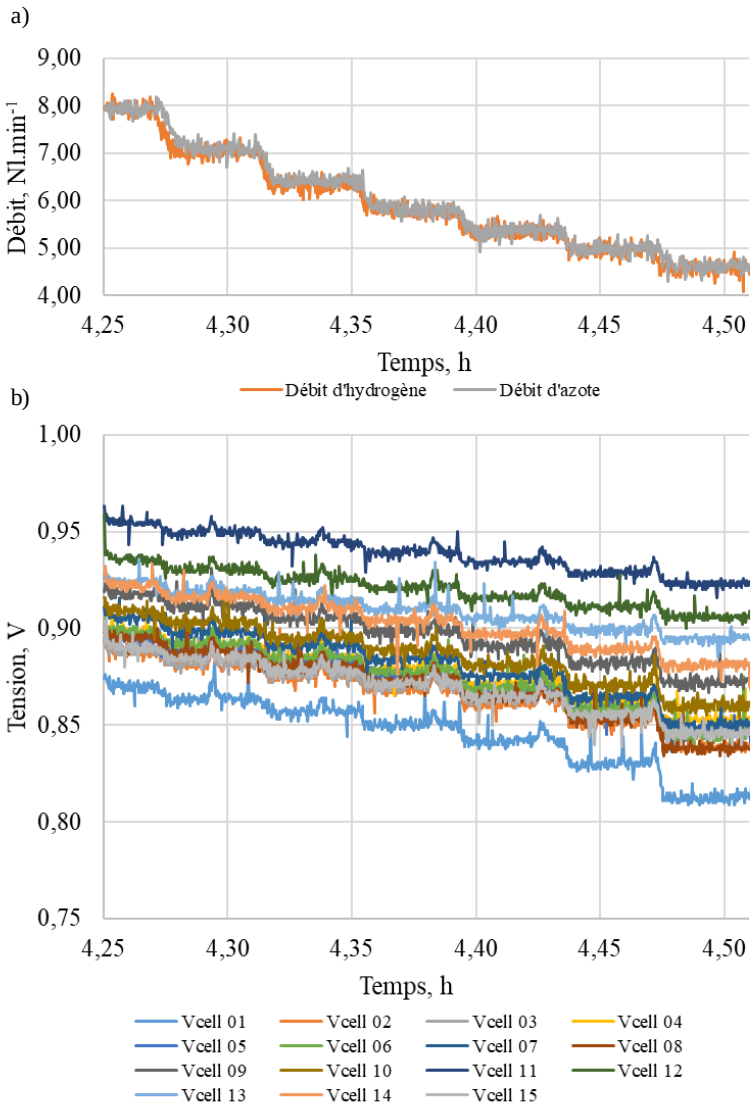


Figure 2.23 : a) Variation des débits d'hydrogène et d'azote. b) Tensions cellules lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A

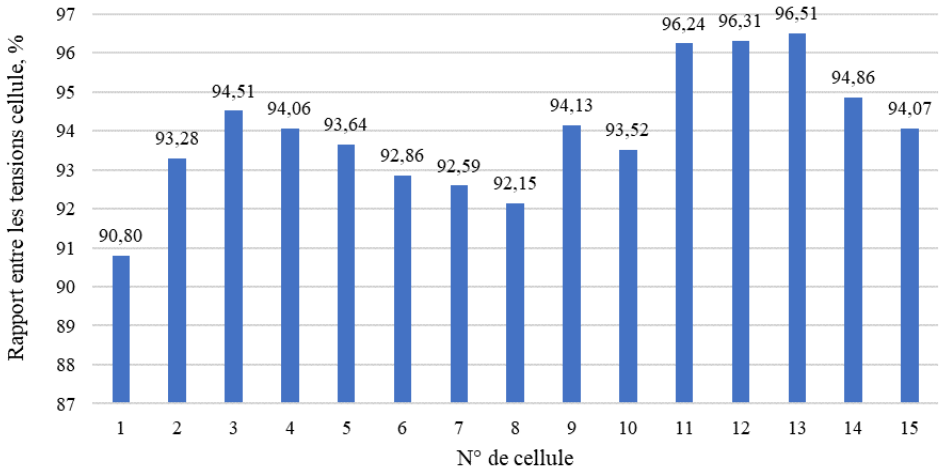


Figure 2.24 : Répartition des rapports entre les tensions cellules à 70% et à 40% de valeurs respectives pour le coefficient d'utilisation de l'hydrogène à 650°C et à courant nominal 30 A

2.4.6 Impact de la variation du coefficient d'utilisation de l'air

Cette étape consiste à faire varier le coefficient d'utilisation de l'air en agissant sur le débit d'air tout en gardant le débit anodique constant (7,75 NL.min^{-1} pour l'hydrogène et pour l'azote). Les différentes valeurs de débit testées et les coefficients d'utilisation de l'air correspondants sont donnés dans le tableau 2.3. La figure 2.25 montre l'évolution de la tension stack et du débit d'air lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'air de 20 à 42%. L'évolution du débit est donnée sur la figure 2.26.a, tandis que celles des tensions cellules sont données sur la figure 2.26.b.

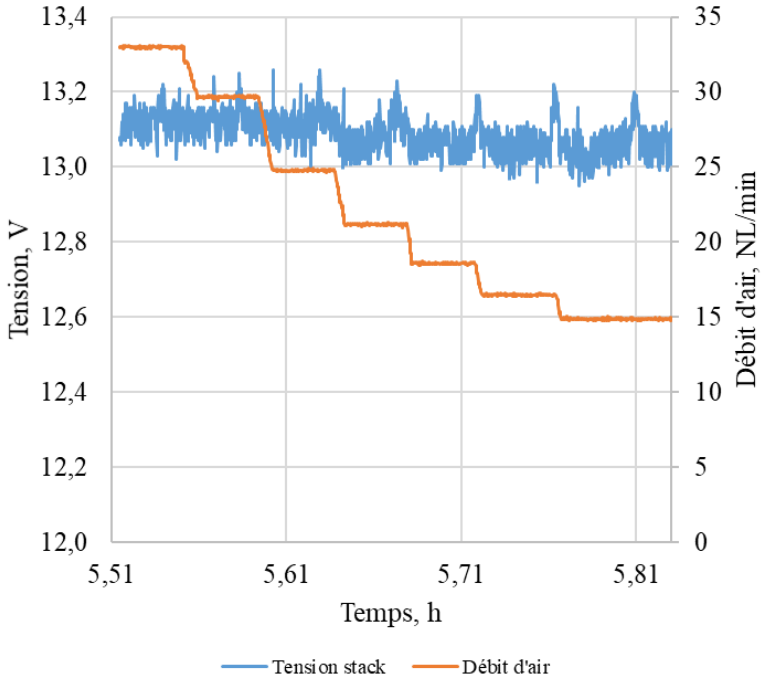


Figure 2.25 : Tension stack et débit d'air lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'air à 650°C et à courant nominal 30 A

Débit d'air ($NL.min^{-1}$)	33	29,7	24,8	21,2	18,6	16,5	14,9
Coefficient d'utilisation (%)	20	21	25	29	33	38	42

Tableau 2.3 : Tableau récapitulatif des débits d'air utilisés pour la variation du coefficient d'utilisation de l'air à 650°C et à courant nominal 30 A

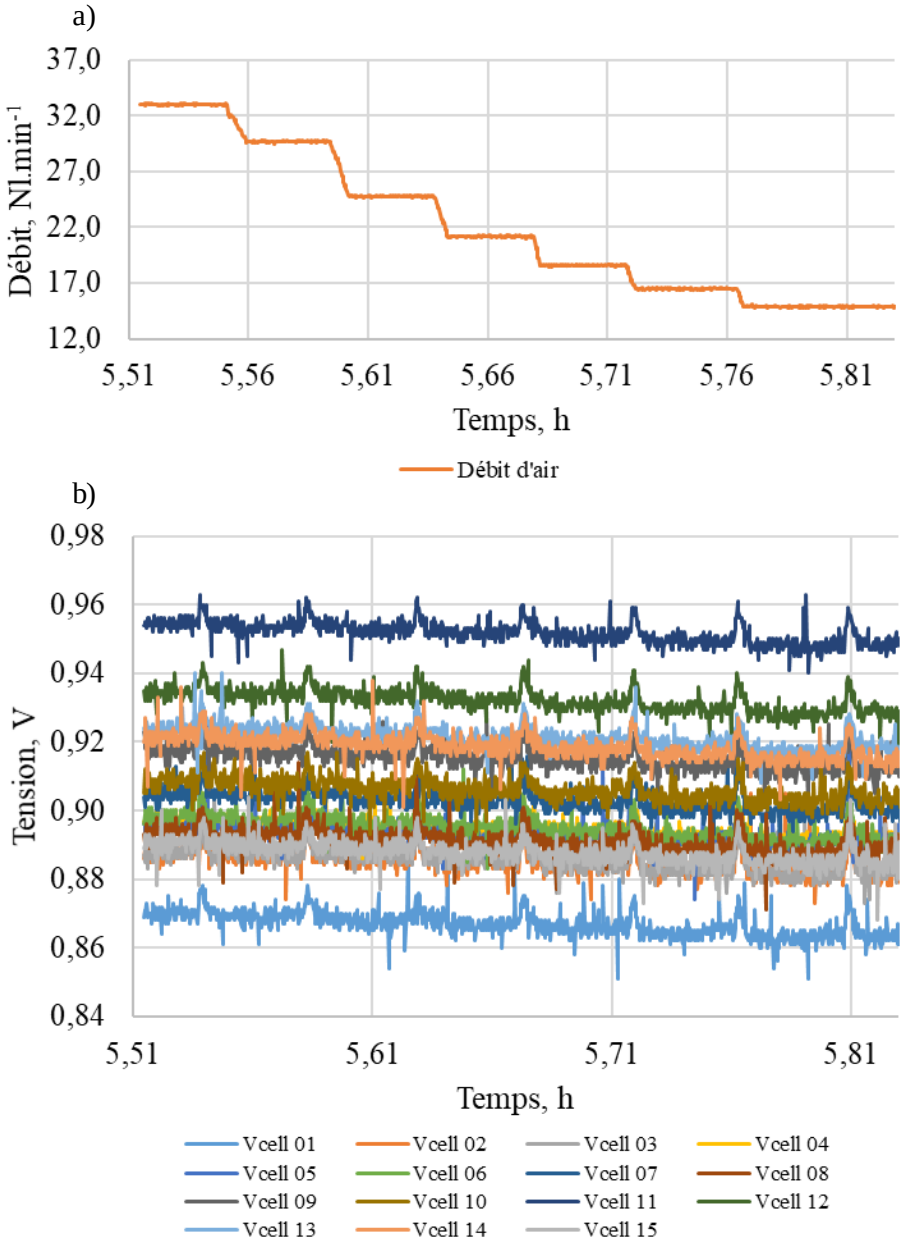


Figure 2.26 : a) Variation du débit d'air. b) Evolution des tensions cellules lors de la variation du coefficient d'utilisation de l'air à 650°C et à courant nominal 30 A

Les figure 2 .25 et figure 2.26 montrent que le coefficient d'utilisation d'air a très peu d'influence sur la tension du stack et sur les tensions cellules. Nous relevons que les pertes de performances[18] sur la tension stack et les tensions cellules lors d'une augmentation du coefficient d'utilisation de 110% sont inférieures à 1%. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que pour la technologie SO l'eau est produite à l'anode (coté H_2), conduisant à des pertes par diffusion cathodiques faibles.

2.4.7 Courbes de polarisation aller-retour

Dans cette section, nous présentons le tracé de la courbe de polarisation du stack par deux méthodes différentes. La première consiste à effectuer une rampe de courant, alors que la deuxième utilise une variation du courant par marches d'escalier. Une seule courbe de polarisation à 650°C a été tracée avec la première méthode, alors que trois courbes de polarisation ont été tracées à trois températures différentes avec la deuxième. Pour toutes les courbes de polarisation obtenues lors de cette thèse, les débits des réactifs sont maintenus constants, ce qui fait que les coefficients d'utilisation[19] (ou les sur-stœchiométries) sont variables.

- **Courbe de polarisation par rampe de courant :**

Cette méthode d'obtention de la courbe de polarisation du stack à une température donnée, souvent dite température de référence, est qualifiée comme simple et rapide étant donné qu'elle consiste à faire varier le courant selon une rampe avec un gradient maximal de 1 A/min. Il s'agit dans notre cas d'effectuer une rampe descendante du courant en partant du courant nominal (30 A) vers l'OCV après avoir effectué une heure de stabilisation à 30 A, suivie d'une rampe ascendante de l'OCV vers le courant nominal (figure 2.28). Nous parlons ici d'une courbe de polarisation aller-retour. Une seule courbe de polarisation a été effectuée avec cette méthode à 650°C pour vérifier rapidement les performances du stack par rapport aux données constructeur. Les débits lors de cette courbe de polarisation sont ceux du point de fonctionnement nominal à savoir : 7,75 $NL.min^{-1}$ pour l'hydrogène et l'azote et 33 $NL.min^{-1}$ pour l'air. La consigne de la température du four est à 620°C pour garantir une température de référence de 650°C.

La figure 2.28 donne la courbe de polarisation du stack obtenue à 650°C. La figure 2.29 donne également un aperçu des courbes de polarisation des 15 cellules. Que ce soit pour le stack ou pour les cellules, nous relevons l'apparition d'une hystérésis entre l'aller (de 30 à 0 A) et le retour (de 0 à 30 A). Afin d'attribuer une explication à ce phénomène d'hystérésis, nous observons l'évolution de la température des gaz au niveau des entrées et des sorties du stack lors de la variation du courant (figure 2.27).

Nous tenons à signaler que, même si les températures des gaz de sorties se trouvent à des valeurs supérieures à 650°C, nous considérons toujours que cette courbe de polarisation est obtenue à une température de 650°C, car, comme nous l'avons précisé précédemment, cette valeur correspond à la valeur moyenne des gaz de sorties anodique et cathodique à l'OCV. Nous

[18] Les performances du stack ou des cellules sont représentées ici par la tension.
[19] Les coefficients d'utilisation sont définis dans la partie 2.4.5.

signalons également au lecteur que la dépendance de la courbe de polarisation à la température sera discutée au chapitre 4 de ce manuscrit.

Nous relevons sur la figure 2.27 une différence notable de température entre l'aller et le retour. La température du stack est plus élevée dans le sens « aller » du courant (rampe descendante), ce qui explique les meilleures performances obtenues lors de la courbe de polarisation dans le sens « aller » (figure 2.28). Précisons que les performances du stack sont meilleures en fonction de la température étant donné que la température est un bon catalyseur des réactions électrochimiques. Ce résultat sera confirmé expérimentalement dans le paragraphe suivant.

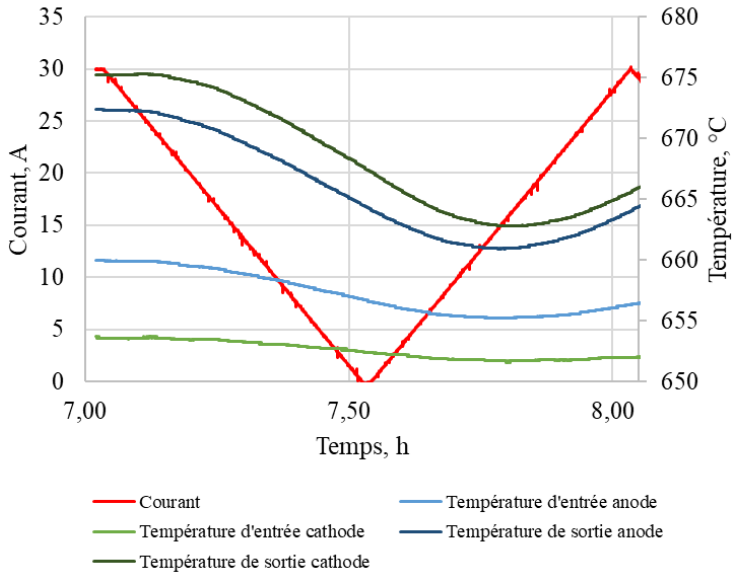


Figure 2.27 : Evolution des températures des gaz lors du tracé de la courbe de polarisation à 650°C avec la première méthode (rampe montante puis descendante de courant)

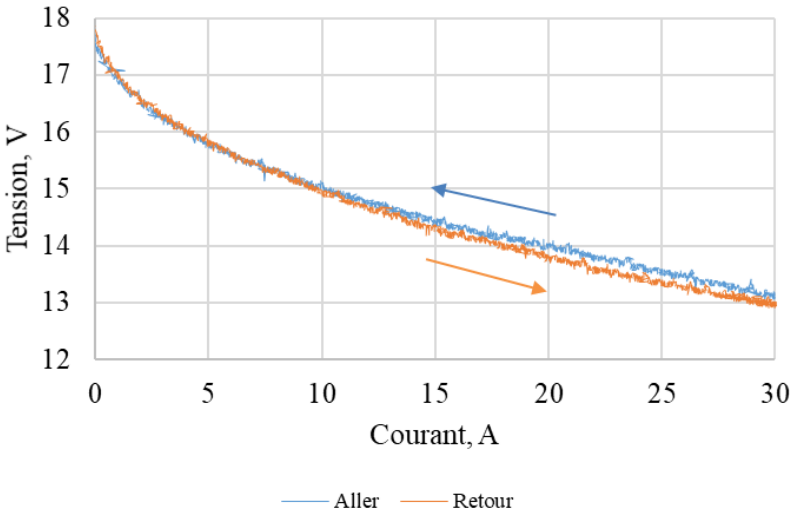


Figure 2.28 : Courbe de polarisation du stack à 650° avec la première méthode (rampe montante puis descendante de courant)

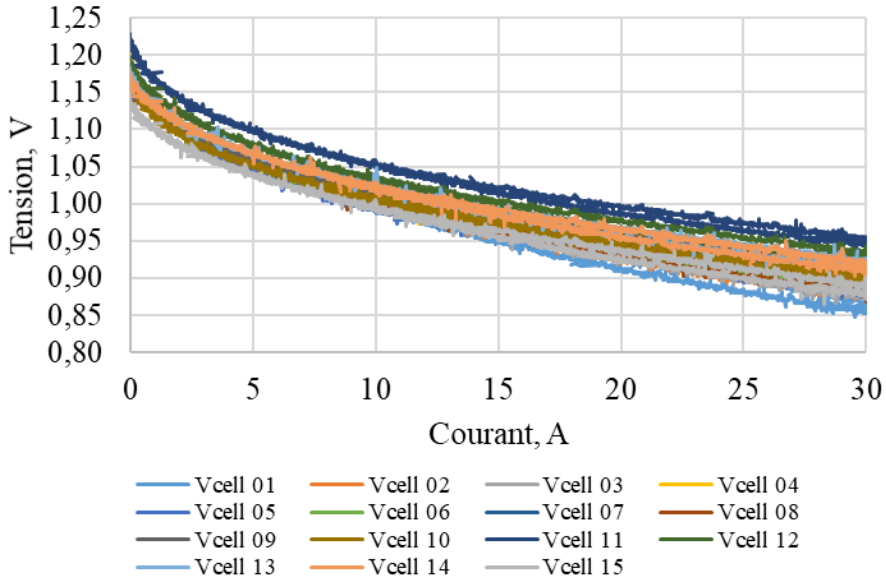


Figure 2.29 : Courbe de polarisation des cellules à 650°C avec la première méthode (rampe montante puis descendante de courant)

➢ **Courbe de polarisation par marches d'escalier :**

Cette méthode de traçage de la courbe de polarisation consiste à faire varier la consigne de courant sous la forme de marches d'escalier (figure 2.30) dont les valeurs des paliers sont croissantes de 0 à 35 A puis décroissantes de 35 A à 0. Nous avons choisi de pousser au maximum la valeur du courant débité par le stack d'où la valeur de 35 A, valeur maximale selon les recommandations du fournisseur. La durée des paliers n'est pas facile à déterminer étant donné qu'elle dépend du comportement thermique du stack. Une durée des paliers très courte peut ne pas être représentative des vraies performances du stack en statique, c'est le cas de la courbe de polarisation obtenue par une rampe de courant trop rapide[20], alors qu'une durée très grande peut conduire à des temps de caractérisation trop importants. Pour cette campagne de caractérisation, nous avons choisi une durée des paliers de 1 minute. Afin de mieux décrire le coude de la courbe de polarisation qui apparait pour les faibles densités de courant, nous avons augmenté le nombre de paliers entre 0 et 5 A. En plus, la courbe de polarisation par marches d'escalier nous offre la possibilité d'effectuer des spectroscopies d'impédance sur chaque palier afin de mesurer par exemple la résistance estimative des pertes ohmiques, dite souvent résistance haute fréquence. Nous avons tracé trois courbes de polarisation pour trois températures différentes respectivement 600°C, 625°C et 650°C tout en gardant les mêmes débits utilisés au point de fonctionnement nominal : 7,75 $NL.min^{-1}$ pour l'hydrogène et l'azote et 33 $NL.min^{-1}$ pour l'air.

La figure 2.31 donne l'allure des trois courbes de polarisation ainsi obtenues. Nous observons que les performances du stack sont meilleures lorsque la température augmente compte tenu de l'effet catalyseur de la température pour les réactions électrochimiques.

[20] Une rampe en courant trop rapide ne permet pas de stabiliser la tension et la température du stack. Afin d'être le plus représentatif d'un régime quasi-statique, il faut appliquer une vitesse de balayage ($A.s^{-1}$) la plus faible possible.

A 35 A, la courbe de polarisation à 650°C présente un écart de 1 V environ par rapport à la courbe de polarisation obtenue à 600°C et un écart d'environ 0,3 V par rapport à celle obtenue à 625°C. Nous observons également un phénomène d'hystérésis entre la montée et la descente du courant, phénomène qui s'amplifie *a priori* avec la diminution de la température.

La figure 2.32 montre l'évolution des températures d'entrées et de sorties du stack lors du tracé de ces trois courbes de polarisation qui ont été réalisées de manière successive dans une même journée d'essais avec des temps de stabilisation à l'OCV *a minima* d'une heure. Cette figure montre que les températures des gaz de sorties du stack sont plus importantes lors de la phase de retour de la courbe de polarisation (phase de 35 à 0 A), ce qui justifie le phénomène d'hystérésis ainsi observé : les tensions mesurées pour chaque palier du courant lors de la phase du retour sont au-dessus de celles mesurées lors de la phase « aller » (de 0 à 35 A).

La figure 2.31 montre également que la largeur de l'hystérésis n'est pas la même en fonction de la température de référence de la courbe considérée. Plus cette température est basse (cas de la courbe de polarisation à 600°C), plus le cycle d'hystérésis est large. En effet, l'analyse de la figure 2.32, sur la base de l'évolution de la température des gaz cathodiques, montre que l'écart maximal de température relevé n'est pas le même. L'écart le plus important est obtenu pour la courbe de polarisation à 600°C alors que la courbe de polarisation à 650°C présente l'écart le plus faible. Nous notons des écarts de 22°C, 21°C et 19°C respectivement pour les courbes de polarisation obtenues à 600°C, 625°C et 650°C. Signalons que cette tendance d'écart est la même si nous regardons la température des gaz anodiques. Les écarts obtenus sont plus faibles par rapport à ceux mesurés sur les gaz cathodiques car la réaction à la cathode est plus exothermique comme nous l'avons mentionné précédemment.

L'évolution de ces écarts de température en fonction de la courbe de polarisation nous donne une idée sur les écarts réellement réalisés à l'intérieur du stack et, par voie de conséquence, une idée sur l'excursion des performances du stack lors du tracé de la courbe de polarisation. Dit autrement, les écarts de température qu'a subis le stack durant la courbe de polarisation justifient les largeurs des cycles d'hystérésis observées.

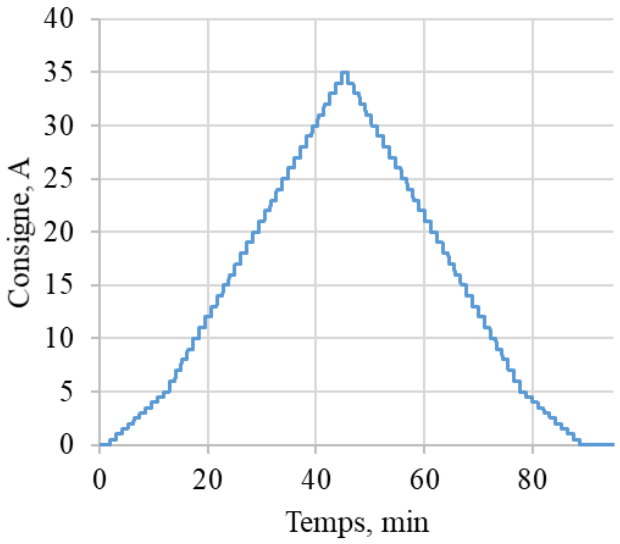


Figure 2.30 : Consigne en marches d'escalier utilisée lors du tracé des courbes de polarisation (2ème méthode : marches d'escalier)

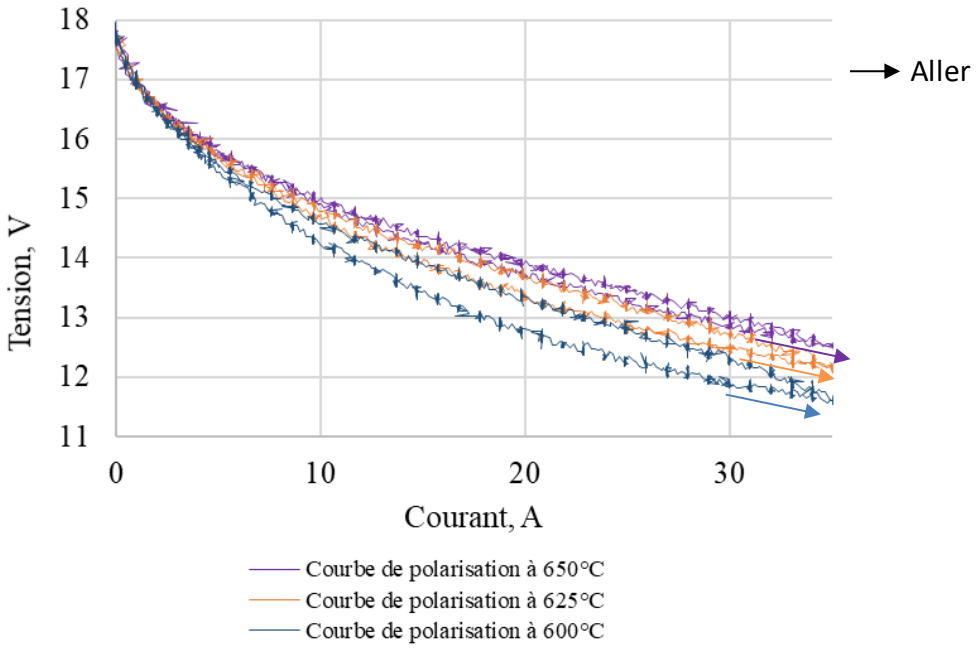


Figure 2.31 : Courbes de polarisation à 600°C, 625°C et 650°C (2ème méthode : marches d'escalier)

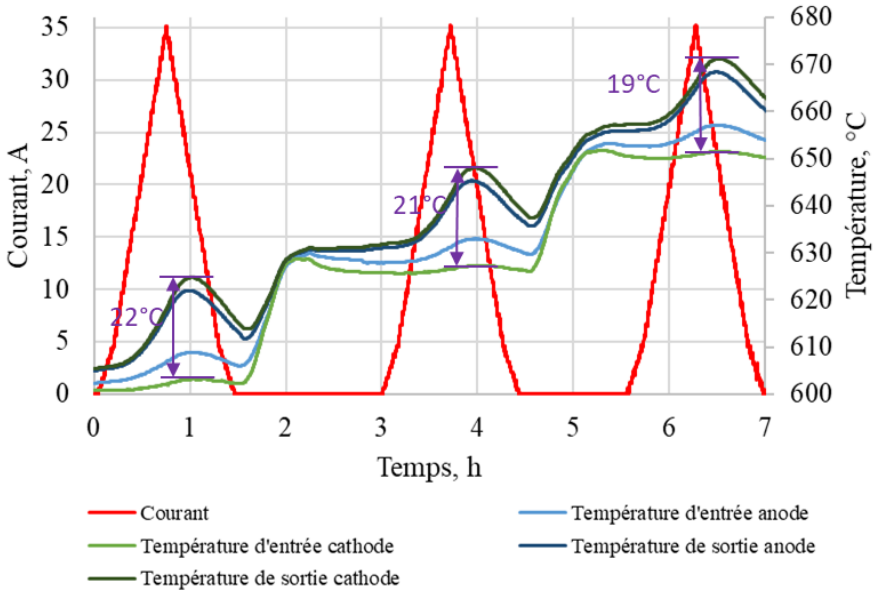


Figure 2.32 : Evolution des températures d'entrées et de sorties lors du tracé des trois courbes de polarisation à 600°C, 625°C et 650°C (2ème méthode : marches d'escalier)

Il est important de signaler, à ce stade, que les courbes de polarisation obtenues pour ce stack E350, qui fait partie de la technologie planaire des piles à combustible à oxyde solide de deuxième génération (IT-SOFC), présentent une évolution de tension non linéaire (« coude ») aux basses densités de courant alors que la variation de la tension semble linéaire pour les plus hautes densités de courant. Nous signalons que ce comportement obtenu pour notre stack est conforme à la littérature [Kim99]. Toutefois, il est opportun de signaler que ce phénomène

de « coude de tension » pour les basses densités de courant n'est pas observé dans la littérature pour la technologie planaire de pile à combustible à oxyde solide de première génération dont la température varie entre 800 et 1000°C. C'est plutôt un comportement linéaire qui est souvent obtenu aux basses densités de courant [Cod11 ; Cos4 ; Hua07].

Malheureusement, nous ne pouvons pas donner ici le comportement des courbes de polarisation pour de fortes densités de courant, notamment pour alimenter un questionnement par rapport à d'éventuels phénomènes diffusifs, étant donné que la valeur maximale de la densité de courant atteinte est de 0,3 $A.cm^{-2}$ pour 35 A (valeur maximale recommandée par le constructeur).

2.5 Deuxième campagne d'essais

Contrairement à la première campagne d'essais décrite précédemment et qui a permis d'effectuer certains essais exploratoires en plus des essais de prise en main du fonctionnement du stack, cette deuxième campagne d'essais consiste à effectuer un ensemble de caractérisation du stack en vue de sa modélisation. Il s'agit de tracer quatre courbes de polarisation avec la méthode des marches d'escalier à quatre températures différentes (612°C, 625°C, 637°C et 658°C)[21] avec des spectroscopies d'impédance effectuées sur chaque palier des courbes de polarisation. Afin que les spectroscopies d'impédance soient représentatives des phénomènes physico-chimiques impliqués dans le stack, *a minima* les pertes ohmiques, il a fallu attendre sur chaque palier de courant que la température demeure constante. La durée de chaque palier a ainsi été fixée à 40 minutes[22]. Toutefois, la durée d'un essai de caractérisation, dit autrement la durée pour obtenir une courbe de polarisation avec les spectroscopies d'impédance associées, s'élève à 40 heures, contrainte forte en termes d'organisation des essais et de consommation de gaz, en particulier ici l'hydrogène.

Durant le tracé de ces courbes de polarisation, les débits des gaz réactifs sont fixés aux valeurs du point fonctionnement nominal. Il en résulte alors des coefficients d'utilisation d'air et d'hydrogène variables et donc des stœchiométries variables.

2.5.1 Courbes de polarisation

La figure 2.33 donne l'ensemble des courbes de polarisation tracées par la méthode des marches d'escalier lors de cette campagne d'essais en effectuant un aller-retour du courant, ce qui correspond respectivement à une croissance du courant de l'OCV jusqu'à 30 A puis une décroissance. Cette figure montre encore une fois que les performances du stack sont meilleures pour les températures élevées. Contrairement aux courbes de polarisation obtenues à la figure 2.31, nous constatons ici que le phénomène d'hystérésis est quasiment négligeable. En effet, l'écart maximal entre la tension stack « aller » et la tension « retour », pour les quatre courbes de polarisation, est de 43 mV, ce qui correspond à une erreur inférieure à 0,3% par rapport à la valeur de la tension obtenue lors de la phase de croissance du courant (sens « aller »). Ce résultat est attendu puisque que, cette fois-ci, la durée des paliers des courbes de polarisation est choisie de manière à ce que la température atteigne son régime permanent, que

[21] Nous rappelons que ces températures sont définies en faisant la moyenne des températures des gaz de sortie à l'OCV avant de commencer la courbe de polarisation.

[22] Il faut au minimum 30 minutes pour que la température demeure constante à un point de fonctionnement donné.

ce soit dans le sens « aller » ou dans le sens « retour ». Les températures des paliers « aller » et des paliers « retour » correspondant à la même valeur du courant sont alors quasiment identiques, ce qui justifie l'obtention des mêmes performances. La figure 2.34 illustre l'évolution des températures d'entrées et de sorties du stack lors du tracé de la courbe de polarisation à 658°C.

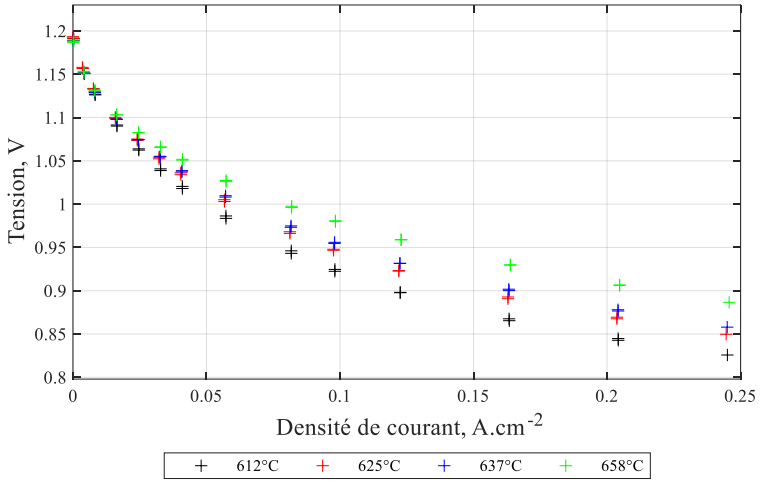


Figure 2.33 : Courbes de polarisation à 612°C, 625°C, 637°C et 658°C

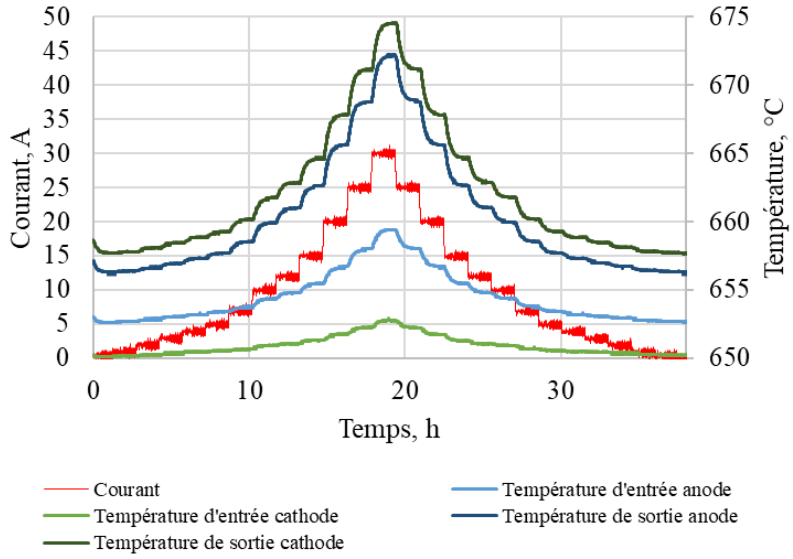


Figure 2.34 : Evolution des températures et du courant lors du tracé de la courbe de polarisation à 658°C

2.5.2 Spectroscopies d'impédance électrochimique

Durant cette campagne, à chaque palier d'une courbe de polarisation, une spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été tracée. Nous avons effectué 25 SIE par courbe de polarisation. Chaque SIE est tracée en superposant à la valeur du palier de courant considéré un courant sinusoïdal d'amplitude 1 A pic-à-pic et de fréquence variable. Dans l'objectif de

pouvoir obtenir le plus d'informations possibles avec les spectroscopies d'impédance, la plage fréquentielle de chaque spectroscopie est définie entre 10 mHz et 20 kHz.

La figure 2.35 donne l'ensemble des spectroscopies d'impédance électrochimique effectuées tout le long des courbes de polarisation respectivement à 612, 625, 637 et 658°C. Précisons que les SIE sont effectuées à la fin de chaque palier afin que la température se soit rapprochée au maximum de son régime permanent sur le palier en question. Nous remarquons que, mises à part les faibles valeurs de courants, ici 0,5 A et 1 A, les spectres obtenus sur un palier de courant à l'aller et au retour sont quasiment superposés. La légère différence constatée pourrait être due à une légère différence de température pour deux paliers de même courant.

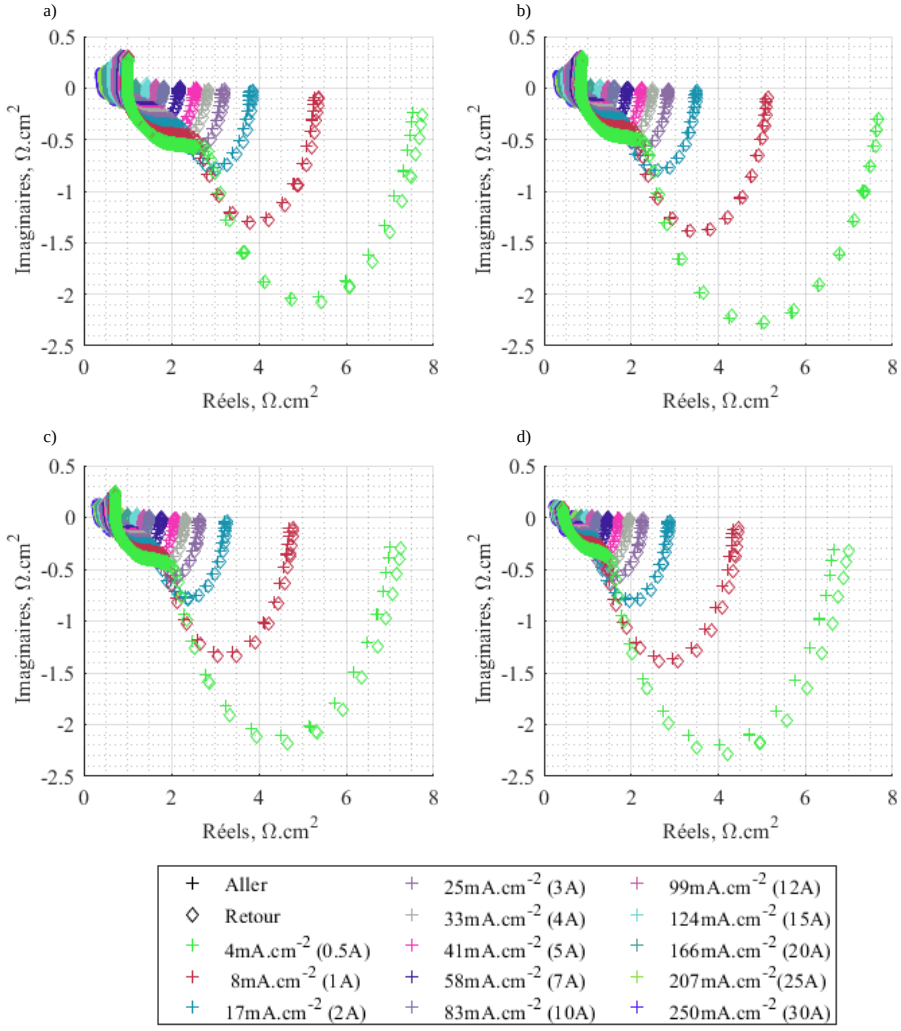


Figure 2.35 : Ensemble des spectroscopies d'impédance électrochimique effectuées tout le long des courbes de polarisation a) 612°C, b) 625°C, c) 637°C et d) 658°C

La figure 2.35 montre également que la résistance haute fréquence, correspondant à l'impédance réelle pure obtenue à haute fréquence et dite aussi résistance ohmique, lors du tracé d'une spectroscopie d'impédance, dépend fortement du courant, donc de la température étant donné que chaque palier de courant correspond à une température différente (cf. par exemple figure 2.35). Nous tenons à signaler que cette résistance ohmique correspond à la somme de différentes résistances liées à la composition d'une pile ou d'un stack SO. Nous citons donc la

résistance ionique de l'électrolyte[23], la résistance électronique des électrodes[24], les résistances de contact[25] et la résistance électronique des interconnexions[26]et des plaques terminales. En pratique, il est difficile de dissocier la contribution de ces différentes résistances à la résistance totale de la cellule ou du stack. Le plus souvent, seule la résistance totale équivalente (R_{Ohm}) est connue. **Nous parlerons ici de la résistance ohmique du stack qui est la seule accessible expérimentalement à l'aide de notre outil de spectroscopie d'impédance** et qui permet donc de déterminer les pertes ohmiques dans le stack. Nous rappelons au lecteur que la décomposition des pertes dans le stack sera étudiée dans le chapitre 3. La figure 2.36 donne l'évolution de la résistance ohmique en fonction du courant pour chaque courbe de polarisation. Nous observons que cette dernière décroit en fonction du courant, et donc ici en fonction de la température, ce qui est conforme avec les résultats de la littérature [Leo10 ; Yan07 ; Chn08]. La variation de la résistance ohmique est la plus importante pour la courbe de polarisation tracée à 612°C. En effet, nous avons montré au paragraphe 2.4.7 que plus la température de référence de la courbe de polarisation est faible, plus l'excursion de la température des gaz de sortie, et consécutivement celle de la température à l'intérieur du stack, est large. Cette excursion en température tout au long de la courbe de polarisation justifie l'écart observé sur la variation de la résistance ohmique entre le début et la fin des courbes de polarisation. Un écart plus élevé est enregistré pour les courbes de polarisation obtenues à des faibles températures de référence : un écart de 540 mΩ.cm^{-2} (4,5 mΩ) est obtenu à 612°C contre un écart de 174 mΩ.cm^{-2} (1,45mΩ) à 658°C.

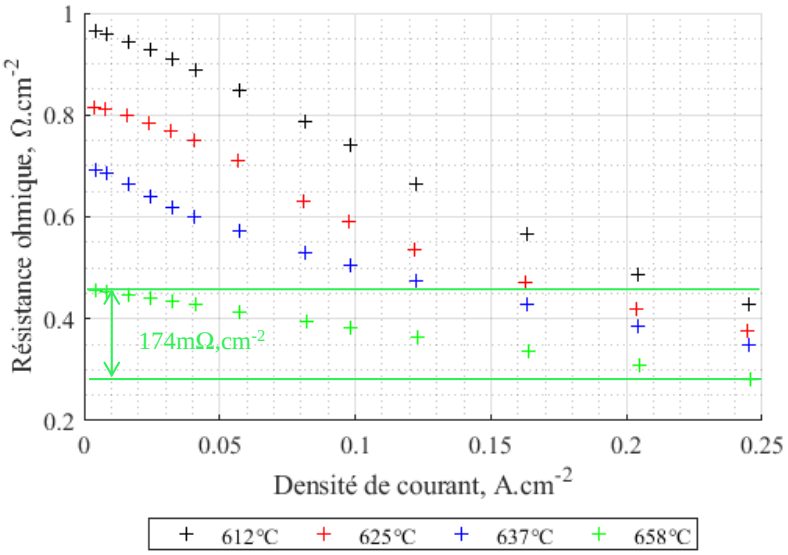


Figure 2.36 : Evolution de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente (résistance totale du stack divisée par le nombre de cellules) en fonction du courant pour les 4 courbes de polarisation obtenues

[23] Résistance de l'électrolyte à la diffusion des ions O^{2-}

[24] Résistance des matériaux d'électrodes à la diffusion des électrons

[25] Résistance au passage des porteurs de charges due à une discontinuité du matériau conducteur ou à un changement de matériau conducteur

[26] Résistance des matériaux d'interconnexion entre deux cellules dans un stack

La figure 2.35 montre également la présence de deux arcs de cercle dont la taille varie en fonction du courant et de la température. Il apparaît important de souligner que la dépendance à la température peut être interprétée selon deux échelles différentes : une échelle locale liée à l'impact du courant sur la température[27] tout le long de la courbe de polarisation et une échelle globale liée à la température à l'OCV, température dite de référence à laquelle nous avons voulu tracer la courbe de polarisation. Les deux arcs de cercles ainsi observés relèvent de phénomènes électrochimiques à l'intérieur du stack tel que le phénomène d'activation et le phénomène de diffusion d'une manière générale. L'attribution de ces arcs de cercle en fonction des pertes électrochimiques sera discutée dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

2.6 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les modifications apportées au banc d'essai disponible au laboratoire Laplace suite aux contraintes imposées par le stack E350 fourni par Elcogen. Nous avons également exposé la première mise en fonctionnement du stack E350. Cet essai nous a permis d'effectuer des études exploratoires liées notamment à l'évolution des températures des gaz de sortie, la qualité des réactifs et l'impact des coefficients d'utilisation des gaz réactifs sur les performances du stack. A titre d'exemple, nous avons constaté que si la variation du coefficient d'utilisation de l'air à la cathode a très peu d'impact sur la tension stack, cette dernière demeure très sensible à la variation du coefficient d'utilisation de l'hydrogène. Un faible débit d'hydrogène à l'anode ne favorise pas l'évacuation de la vapeur d'eau et entraîne une augmentation des pertes diffusives à l'anode.

La prise en main du démarrage et du fonctionnement du stack nous a permis d'aller plus loin dans les essais de sa caractérisation en vue de sa modélisation. Plusieurs courbes de polarisation ont été tracées à des températures différentes afin de cartographier les performances du stack en fonction de la température. Conformément à ce qui est attendu, la température est un bon catalyseur des réactions électrochimiques étant donné que les performances du stack sont meilleures lorsque la température augmente. Un phénomène d'hystérésis est aussi observé, justifié par la dynamique de la température au niveau du stack. Ces courbes de polarisation ont été accompagnées de plusieurs mesures de spectroscopies d'impédance électrochimique afin de mesurer, *a minima,* la résistance ohmique équivalente du stack. Nous avons observé également sur ces spectres d'impédance, la signature de certains phénomènes électrochimiques qui seront détaillés au chapitre 3 et discutés et interprétés au chapitre 4.

[27] Suite à la forte corrélation entre le courant et la température.

3 Modélisation d'un stack pile à combustible à oxyde solide de température intermédiaire (IT-SOFC)

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons un modèle de performances d'une pile à combustible à oxyde solide de température intermédiaire en se basant sur le comportement expérimental du stack SO E350 présenté dans le chapitre précédent. Le modèle utilisé ici est basé sur les travaux réalisés au LAPLACE dans le cadre de développement de modèles de comportement des piles PEMBT et PEMHT, modèles qui se veulent à la fois macroscopiques et cohérents physiquement. Il s'agit d'un modèle basé sur des lois physiques dans le but d'être le plus générique possible et permettant de décrire la courbe de polarisation du stack dans des conditions opératoires données. Cependant, il est difficile, voire impossible, de maintenir les conditions opératoires parfaitement constantes le long de la courbe de polarisation, nous parlons donc de modèle « quasi-statique ». Les différents phénomènes physiques pris en compte dans cette modélisation sont les pertes d'activation, les pertes de diffusion et les pertes ohmiques. Si quelques approximations ou hypothèses sont facilement réalisables en PEMBT, voire en PEMHT, il s'avère que certaines d'entre elles deviennent plus délicates pour la technologie SO conduisant ainsi à une perte de représentativité du phénomène en question.

La modélisation quasi-statique consiste ici à déterminer un certain jeu de paramètres de lois physiques permettant de reproduire le comportement du stack aux mêmes conditions opératoires. Toutefois, la cohérence de ces paramètres n'est pas facile étant donné que le problème d'identification se trouve très multimodal : le même comportement obtenu de façon expérimentale peut être représenté avec plusieurs jeux de paramètres différents. La séparation des différentes pertes mises en jeu demeure alors très difficile, voire impossible dans ce contexte. C'est pour cette raison qu'une approche de modélisation multi-conditions opératoires a été introduite dans ce chapitre. Tel qu'il a été signalé au chapitre 2 de ce manuscrit, le stack est opéré à pression atmosphérique, sans humidification des gaz d'entrée et nous avons opté pour un fonctionnement à débits constants donc à stœchiométries variables. Il en résulte que les degrés de liberté sur les conditions opératoires sont ici très limités. La seule condition opératoire sur laquelle nous pouvons agir est alors la température.

Ce chapitre commence par une présentation de la base de données utilisée pour paramétrer le modèle. Ensuite, nous présentons l'ensemble des phénomènes pris en compte dans la modélisation ainsi que le modèle quasi-statique retenu. Après une description de l'algorithme d'identification paramétrique utilisé, nous exposons finalement les résultats obtenus. Ces résultats concernent dans un premier temps la modélisation courbe à courbe, c'est-à-dire qu'un jeu de paramètres est déterminé pour chaque courbe de polarisation[1] puis, dans un deuxième temps, la modélisation multi-conditions opératoires est évaluée.

[1] Nous rappelons que les courbes de polarisation diffèrent ici par leurs températures de référence.

3.2 Présentation des données utilisées pour la modélisation

Tel que nous l'avons présenté au chapitre 2, nous nous basons ici sur la deuxième campagne d'essais dédiée à la modélisation quasi-statique. A titre de rappel, cette campagne comporte quatre courbes de polarisation réalisée à quatre températures de référence[2] différentes 612°C, 625°C, 637°C et 658°C. Ces courbes de polarisation sont obtenues par la méthode des marches d'escalier de courant dans un sens croissant avec un temps de stabilisation de 40 minutes sur chaque palier. La densité de courant maximale[3] est de 0,25 $A.cm^{-2}$. Une spectroscopie d'impédance est réalisée à la fin de chaque palier de courant dans l'objectif de déterminer la résistance ohmique. Nous signalons que, lors de ces relevés expérimentaux, les débits des gaz réactifs sont maintenus aux valeurs nominales à rappeler : 7,75 $NL.min^{-1}$ pour l'hydrogène et l'azote et de 33 $NL.min^{-1}$ pour l'air.

La modélisation d'un stack nécessite d'introduire la notion de cellule moyenne équivalente. Précisons que, dans ce chapitre, nous ne cherchons pas à décrire le comportement de chaque cellule du stack de manière séparée, mais il s'agira plutôt de reproduire le comportement global du stack. Pour des raisons de simplification, à la fois dans la modélisation et dans l'analyse des résultats, **nous nous appuierons sur la notion de cellule moyenne équivalente du stack**. La tension de cette cellule moyenne est obtenue en divisant tout simplement la tension du stack par le nombre de cellules le constituant. La figure 3.1 donne la tension cellule moyenne équivalente du stack en fonction de la densité du courant lors du tracé des quatre courbes de polarisation qui ont été effectuées.

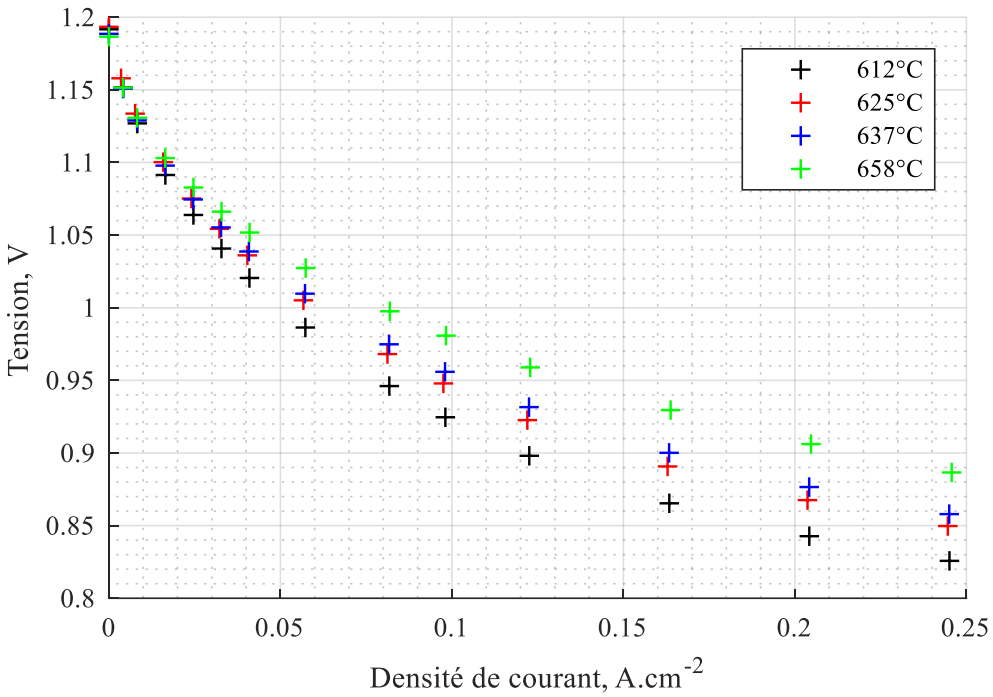


Figure 3.1. : Courbes de polarisation utilisées pour la modélisation

[2] Pour rappel, la température de référence est la température mesurée à l'OCV après un temps suffisant de stabilisation.

[3] Selon les préconisations d'Elcogen. Nous regrettons vraiment le fait que cette valeur ait été aussi faible, mais malheureusement il s'agissait d'une recommandation forte du fabricant du stack.

3.3 Modélisation quasi-statique d'un stack de pile à combustible à oxyde solide

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction de ce chapitre, le modèle quasi-statique utilisé dans ces travaux de thèse est inspiré des modèles développés au laboratoire Laplace historiquement pour la PEMBT et plus récemment pour la PEMHT. Dans le cas d'un stack de pile à combustible, ce modèle, macroscopique et à zéro dimension (0-1 D), se réduit à la cellule moyenne équivalente. Il repose principalement sur les hypothèses suivantes :

- La température au sein du stack est considérée constante et égale à la température de référence qui est donnée ici par la moyenne de la température des gaz de sortie à l'OCV. Cette hypothèse sera discutée dans le chapitre 4.
- Les gaz impliqués dans les réactions électrochimiques sont l'oxygène et l'hydrogène purs.
- Les réactifs sont considérés comme des gaz parfaits.
- Les concentrations de gaz (à savoir les pressions) dans les canaux sont supposées constantes et les pertes de charge à l'intérieur du stack sont supposées négligeables.
- Pas de phénomène de crossover (fuite d'O_2 ou de H_2 à travers l'électrolyte).
- Pas de réaction parasite impactant le vieillissement du stack.
- Distribution du courant homogène sur toute la surface de chaque cellule du stack.
- L'alimentation en gaz réactifs est homogène pour toutes les cellules du stack.
- L'impact de la variation des coefficients d'utilisation ou stœchiométries des gaz réactifs durant le tracé de la courbe de polarisation est négligé.

Selon le modèle quasi-statique, inspiré de la PEMBT, l'ensemble des phénomènes mis en jeu au sein du stack sont ramenés dans le domaine électrique [Fon05]. La tension moyenne équivalente d'une cellule de pile à combustible est obtenue à partir d'une tension réversible E_{rev} à laquelle sont retranchés différents types de pertes (équation (3.1)). Il s'agit des pertes d'activation, des pertes par diffusion et des pertes ohmiques qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

$$V_{pac} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} \tag{3.1}$$

Avec :

V_{pac} : Tension moyenne équivalente [V]
E_{rev} : Tension réversible [V]
η_{act} : Pertes par activation [V]
η_{diff} : Pertes par diffusion [V]
η_{ohm} : Pertes ohmiques [V].

Classiquement, en PEMBT voire aussi en PEMHT, les pertes anodiques sont négligées. La modélisation, pour ces deux technologies, concerne donc uniquement le comportement de la cathode. Pour la technologie SO, nous ne pouvons pas faire cette hypothèse pour l'ensemble des pertes. Nous allons donc modéliser les pertes de manière globale et sans séparation des électrodes, c'est-à-dire que nous ne ferons pas la distinction entre les contributions anodiques et cathodiques [Cha01], [Agu04] et [Leo10].

3.3.1 Tension réversible

La tension réversible est la tension que devrait fournir la pile à combustible quel que soit le courant débité tout en tenant compte de la pression des gaz de la réaction. Cette tension, assimilable à une source de tension idéale, est dite réversible car si l'on applique cette tension à la cellule tout en apportant de la chaleur suffisante, la cellule fonctionnerait théoriquement en mode électrolyseur. L'expression de la tension réversible est donnée par la relation (3.2).

$$\mathrm{E_{rev}} = -\frac{\Delta \mathrm{G}}{\mathrm{nF}} \tag{3.2}$$

Avec :

ΔG *:* Enthalpie libre de formation de l'eau [J.mol^{-1}]
E_{rev} *:* Tension réversible de la cellule de pile à combustible [V]
F *:* Constante de Faraday (≈ 96485 C.mol^{-1})
n *:* Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$).

Pour la technologie SO, compte tenu de la température de fonctionnement élevée, le terme ΔG désigne l'enthalpie libre de formation de la vapeur d'eau. Cette enthalpie libre de formation dépend à la fois de la température et de la pression, dépendance souvent modélisée par une loi de Nernst [Tsa97], [Cos04], [Leo10]. Elle peut ainsi s'exprimer par un terme standard ΔG^0 (à $p = 1$ bar) et un terme dit « de Nernst » tenant compte des pressions des gaz et de la température de fonctionnement selon l'équation (3.3). Nous tenons à signaler que le terme ΔG^0 correspond à la température de fonctionnement et non pas à la température standard de 298 K. La valeur de cette enthalpie libre standard est déterminée à partir des variations d'enthalpie et d'entropie standards lors de la formation de chaque constituant (gaz) qui dépendent de la température par l'intermédiaire des capacités calorifiques des gaz considérés.

$$\Delta \mathrm{G} = \Delta \mathrm{G^0} - \mathrm{RT ln}\left(\frac{\mathrm{p_{H_2}}(\mathrm{p_{O_2}}^{1/2})}{\mathrm{p_{H_2O}}}\right) \tag{3.3}$$

Avec :

ΔG^0 *:* Enthalpie libre de formation standard de la vapeur d'eau (à $p = 1$) [J.mol^{-1}]
$p_{\mathrm{H_2}}$: Pression partielle d'hydrogène [bar]
$p_{\mathrm{O_2}}$: Pression partielle d'oxygène [bar]
$p_{\mathrm{H_2O}}$ *:* Pression partielle de vapeur d'eau [bar]
R *:* Constante universelle des gaz parfaits (≈ 8,314 J mol^{-1} K^{-1}).

L'expression de la tension réversible est alors donnée par l'équation (3.4) à partir des équations (3.2) et (3.3).

$$\mathrm{E_{rev}} = -\frac{\Delta \mathrm{G^0}}{\mathrm{nF}} + \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{nF}} \ln\left(\frac{\mathrm{p_{H_2}}(\mathrm{p_{O_2}}^{1/2})}{\mathrm{p_{H_2O}}}\right) \tag{3.4}$$

Selon l'équation (3.4), afin de pouvoir calculer la tension réversible, nous avons besoin de connaître la température du stack (ou des cellules) et les pressions partielles d'oxygène,

d'hydrogène et de l'eau. Soulignons que, contrairement à la PEMBT[4], l'eau ici est non seulement produite au compartiment anodique, mais aussi elle est à l'état vapeur. La détermination de sa pression partielle est donc nécessaire pour le calcul de la tension réversible.

Une des façons de faire est d'imposer la pression partielle de la vapeur d'eau en humidifiant les gaz d'entrée anodiques et en se plaçant à l'OCV[5] [Men13]. Dans cette configuration, la pression partielle de la vapeur d'eau produite par la réaction est très faible et elle sera assimilée à la pression partielle de la vapeur d'eau qui a servi à humidifier les gaz côté anode. Or dans nos travaux de thèse, aucun résultat expérimental n'a été effectué avec humidification des gaz. Nous ne pouvons donc pas calculer de manière théorique la tension réversible du stack ainsi testé.

Or selon l'expression de E_{rev}, indépendante du courant, idéalement la pile à combustible devrait fournir la tension réversible quel que soit le courant de la charge. De ce fait, il est possible d'assimiler la tension réversible à la tension à vide idéale de la cellule. Cette tension à vide est supposée ici être « idéale » car souvent il existe des pertes, même à courant nul, comme les pertes par courant de crossover[6]. En effet, pour les technologie PEMBT et PEMHT, un constat expérimental montre que la tension à vide est loin d'être égale à la tension réversible, un écart de 100 mV à 300 mV est généralement relevé [Fon05]. Toutefois, en ce qui concerne la technologie SO, compte tenu à la fois de la nature solide de l'électrolyte et de sa densité par rapport à celle des électrodes (voir figure B.1 à l'annexe B), il s'avère que le phénomène de cross-over de gaz via l'électrolyte est peu probable voire absent surtout pour une cellule saine. Il en résulte alors, à la faveur de la technologie SO, que la tension réversible devrait pouvoir se mesurer quand le stack ne débite aucun courant ; autrement dit, la tension réversible en SO est très proche de la tension à vide.

La consultation de différents articles de la littérature nous permet de confirmer le constat précédent. En effet, le tableau 3.1 donne un comparatif entre l'OCV mesuré et le calcul théorique de la tension réversible pour différents essais expérimentaux réalisés par des équipes différentes. Le calcul de la tension théorique est rendu possible car la pression partielle de la vapeur d'eau est imposée via l'humidification de l'hydrogène qui représente, pour tous les essais consultés, le seul réactif à l'anode. Nous constatons que la tension à vide est très proche de l'OCV pour l'ensemble des essais. L'erreur reste globalement inférieure à 1% pour la plupart des expérimentations réalisées. Elle atteint les valeurs de 2% et 2,6% pour deux essais différents pour lesquels la pression partielle de la vapeur d'eau est très faible. Ce constat constitue alors une hypothèse simplificatrice dans la modélisation. C'est dans ce sens que certaines publications en SO confondent la tension réversible avec l'OCV [Leo10], [Agu04], [Nor05] et [Pat08]. Il suffit donc de remplacer la tension réversible E_{rev} de l'équation (3.1) par la tension mesurée à l'OCV, qui sera notée par la suite V_{OCV}. L'équation (3.5) sera alors retenue pour la modélisation.

$$V_{pac} = V_{OCV} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} \tag{3.5}$$

[4] En PEMBT, l'eau est considérée à l'état liquide, son activité est égale à 1.

[5] Open Circuit Voltage

[6] Courant lié à des fuites d'O_2 ou de H_2 à travers l'électrolyte.

Article	Température (°C)	Pression partielle H_2 (atm)	Pression partielle H_2O_{anode} (atm)	Pression partielle O_2 (atm)	V_{OCV} (V)	E_{rev} calculé (V)	Erreur (%)
[Leo10]	621	0,8	0,2	0,21	1,049	1,052	0,3
[Leo10]	721	0,8	0,2	0,21	1,02	1,026	0,6
[Leo10]	821	0,8	0,2	0,21	0,99	0,99	0
[Leo10]	800	0,4	0,6	0,21	0,926	0,923	0,32
[Leo10]	800	0,4	0,6	0,13	0,915	0,912	0,32
[Leo10]	800	0,4	0,6	0,04	0,885	0,884	0,11
[Leo10]	800	0,4	0,6	0,02	0,869	0,868	0,12
[Leo10]	800	0,4	0,6	0,01	0,853	0,852	0,11
[Sum04]	1000	0,97	0,03	0,21	1,047	1,067	2
[Lee11]	750	0,97	0,03	0,21	1,14	1,11	2,6
[Com12]	800	0,97	0,03	0,21	1,09	1,1	0,5
[Men13]	800	0,5	0,5	0,21	0,95	0,94	1
[Tsa97]	750	0,97	0,03	0,21	1,1	1,11	0,9

Tableau 3.1 : Comparaison entre les valeurs de l'OCV et de la tension réversible pour différents essais expérimentaux de la littérature[7]

En faisant donc l'hypothèse que la tension réversible et l'OCV sont égaux, il demeure possible d'estimer la pression partielle de la vapeur d'eau à l'OCV. Le Tableau 3.2 donne cette estimation à l'OCV pour les quatre courbes de polarisation réalisées en vue de la modélisation. La pression partielle de la vapeur d'eau ainsi estimée se trouve très faible, ce qui est complètement attendu étant donné que, d'une part, la production d'eau à l'OCV est négligeable et d'autre part, les gaz d'entrée anodiques, ici un mélange H_2/N_2, ne sont pas humidifiés.

Température (°C)	V_{OCV} (V)	Pression partielle H_2O_{anode} (mbar)
612	1,19	3,5
625	1,19	3,4
637	1,188	3,48
658	1,186	3,47

Tableau 3.2 : Pressions partielles de la vapeur d'eau estimées à l'OCV pour différentes valeurs de température

3.3.2 Pertes d'activation

Les pertes d'activation peuvent se traduire par l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. D'après la théorie du complexe activé, des produits intermédiaires sont créés au

[7] Nous invitons le lecteur à se rendre à l'annexe D pour le détail du calcul de calcul de la tension réversible

cours de la réaction possédant des niveaux d'énergie plus élevés que ceux des réactifs[8] [Lar 03]. Cette énergie supplémentaire à fournir pour que la réaction se produise est dite énergie d'activation et correspond ainsi à une perte d'énergie. Les surtensions dues à l'énergie d'activation, dites par la suite pertes par activation, sont très classiquement modélisées par la loi de Butler-Volmer (B-V) donnée par l'équation (3.6). Cette loi est appliquée à l'ensemble de la cellule sans séparation des électrodes. Pour plus de détail sur l'obtention de l'équation (3.6) à partir de la loi de B-V appliquée à l'anode et à la cathode de manière séparée, nous invitons le lecteur à consulter la thèse de G. Fontès [Fon05].

$$j_{pac} = j_0 * \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} * \eta_{act}\right) - \exp\left(-(1-\alpha)\,\frac{nF}{RT} * \eta_{act}\right)\right) \tag{3.6}$$

Avec :

j_{pac} : Densité de courant débité par une cellule de pile à combustible [A.cm^{-2}]
j_0 : Densité de courant d'échange à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]
η_{act} : Pertes par activation [V]
α : Coefficient de transfert de charge électronique [-]
n : Nombre d'électrons échangés [-]
F : Constante de Faraday 96485 [C.mol^{-1}]
R : Constante des gaz parfaits 8,314 [J.mol^{-1}.K^{-1}].

La loi de B-V donnée ci-dessus fait apparaître deux paramètres à identifier : la densité de courant d'échange j_0 et le coefficient de transfert de charge électronique α. Le premier paramètre j_0 dépend à la fois de la température et de la pression partielle des gaz. Cette dépendance est souvent modélisée dans la littérature par une loi empirique de type Arrhenius donnée par l'équation (3.7).

$$j_0 = A exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \tag{3.7}$$

Avec :

A : Coefficient pré-exponentielle [A.cm^{-2}]
E_{act} : Energie d'activation [J.mol^{-1}]

Le coefficient pré-exponentiel A est souvent dépendant de la température et des pressions partielles des produits et des réactifs. Certains auteurs [Agu04], [Leo10] et [Cam04] utilisent un coefficient pré-exponentiel variant linéairement en fonction de la température de la forme $A = A'T$ avec A' un coefficient qui dépend uniquement des pressions partielles. D'autres auteurs [Cos 04] considèrent que le coefficient pré-exponentiel A est indépendant de la température.

Pour toutes les modélisations rencontrées, nous notons une forte dépendance du courant d'échange j_0 à la température. Ce courant d'échange devient plus important lorsque la température de fonctionnement augmente. Dans la littérature, nous relevons des courants d'échange de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de mA.cm^{-2}. A titre d'exemple,

[8] Les produits de la réaction sont plus stables que les réactifs et possèdent des niveaux d'énergie plus faibles que ceux des réactifs.

dans [Zhu03], les auteurs utilisent des densités de courant d'échange de l'ordre de 0,13 A.cm^{-2} à 750°C. Dans [Cha01] et [Lay14], les auteurs trouvent une densité de courant d'échange de l'ordre de 0,2A.cm^{-2} à 800°C.

En ce qui concerne le coefficient de transfert de charge α, quant à lui, il dépend de nombreux paramètres qui peuvent avoir une influence sur le mécanisme réactionnel comme le catalyseur et les matériaux d'électrodes et d'électrolyte utilisés. Il semblerait également que le coefficient de transfert de charge α soit dépendant de la température, voire des conditions opératoires mais cette dépendence, reste à ce jour, très peu documentée dans la littérature. Pour des raisons de simplicité, certains auteurs [Zhu03], [Men07] ont pris le coefficient α égal à 0,5 alors que d'autres auteurs [Cos04] et [Vir 00] ont montré que ce coefficient peut prendre des valeurs différentes respectivement entre 0,19 et 0,7.

Malheureusement la loi de Butler-Volmer (B-V), donnée par l'équation (3.6), ne permet d'exprimer que la densité du courant en fonction de la surtension d'activantion notée par la suite η_{act}. Or pour la modélisation quasi-statique, c'est plutôt l'expression de η_{act} en fonction de la densité du courant que nous cherchons à utiliser. Il est donc nécessaire d'inverser cette loi de B-V, exercice pas facile, voire impossible à résoudre de manière analytique, en dehors de certaines considérations et de certaines hypothèses. L'inversion de la loi de B-V en vue de son utilisation dans le modèle quasi-statique fait l'objet des sous-sections suivantes.

3.3.2.1 Approximation linéaire

L'approximation linéaire de la loi de B-V est souvent utilisée pour les très faibles densités de courant. Elle consiste à faire un développement limité à l'ordre 1 de l'équation de B-V autour des très faibles densités de courant correspondant ainsi à des faibles pertes d'activation[9]. Compte tenu de cette approximation, il devient possible d'exprimer les pertes d'activation en fonction de la densité du courant débitée par la pile selon l'équation (3.8).

$$\eta_{act} = \frac{RT}{nF j_0} j_{pac} \tag{3.8}$$

La Figure 3.2 donne une comparaison entre la loi de B-V et l'approximation linéaire pour différentes valeurs de température et un coefficient de transfert de charge choisi arbitrairement à 0,5. Nous constatons à travers cette figure que la validité de l'approximation linéaire dépend fortement de la température. En effet, plus la température est élevée, plus la plage des densités de courant pour lesquelles l'erreur par rapport à B-V est inférieure à 5% est large. L'approximation linéaire trouve alors sa validité pour les piles à combustible SO de première génération pour lesquelles la température de fonctionnement est autour de 1000°C. Cependant, **pour la technologie SO de 2ème génération ayant des températures inférieures à 800°C**, l'erreur par rapport à la loi de B-V n'est inférieure à 5% que si l'on considère des densités de courant inférieures à la densité du courant d'échange j_0. **L'approximation linéaire demeure donc non valable** pour cette technologie. Nous rappelons au lecteur que le stack[10] SO expérimenté dans cette thèse fait partie de la technologie SO de 2ème génération et il est donc inadéquat d'utiliser l'approximation linéaire pour modéliser les pertes d'activation.

[9] Pour rappel, en $x \approx 0$, $e^x \approx 1 + x$

[10] IT-SOFC fonctionnant à 650°C

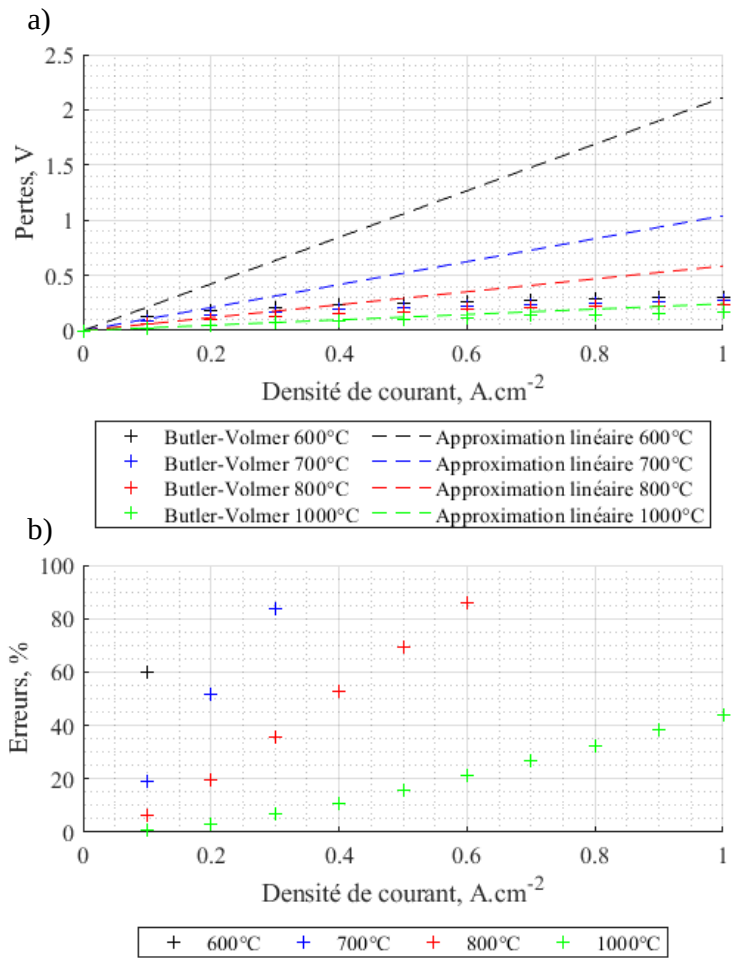


Figure 3.2 : a) Loi de Butler-Volmer et approximation linéaire pour différentes valeurs de la température et $\alpha = 0{,}5$ b) Erreur relative entre la loi de Butler-Volmer et l'approximation linéaire

3.3.2.2 Approximation de Tafel

L'approximation de Tafel est couramment utilisée dans la modélisation des piles à combustible et notamment en PEMBT [Fon05]. Plus récemment, elle a été utilisée aussi pour la modélisation de la PEMHT [Rig20]. Cette approximation consiste à négliger la deuxième exponentielle de la loi de B-V au-dessus d'une certaine valeur de densité de courant. A l'issue de cette approximation de Tafel, les pertes d'activation sont facilement exprimées en fonction de la densité du courant selon l'équation (3.9).

$$\eta_{act} = \frac{\alpha n F}{RT} \ln\left(\frac{j_{pac}}{j_0}\right) \tag{3.9}$$

Toutefois, il est important de noter que l'approximation de Tafel n'est pas valable si la densité de courant débitée par la pile j_{pac} est inférieure à la densité de courant d'échange j_0. En effet, les pertes d'activation deviennent négatives pour $j_{pac} < j_0$. En PEMBT, comme d'ailleurs en PEMHT, la présence de phénomènes parasites à courant nul tels que le courant de crossover, souvent noté j_n et lié à des fuites de réactifs entre les deux compartiments anodique et

cathodique, permet de justifier l'utilisation de l'approximation de Tafel en remplaçant la densité de courant j_{pac} par $j_{pac} + j_n$. Ceci rend l'approximation de Tafel valable même lorsque la densité de courant j_{pac} est nulle.

Si cette approximation de Tafel a trouvé sa place en PEMBT, voire aussi en PEMHT, compte tenu à la fois des valeurs typiques du courant d'échange j_0, souvent faibles, et de l'ordre de grandeur de ce dernier, souvent de quelques dizaines de µA [Lab16], [Rig20], son utilisation pour la modélisation des piles SO n'est pas souvent justifiée. En effet, que ce soit pour la première ou pour la deuxième génération des piles SO, l'ordre de grandeur du courant d'échange j_0 est généralement de quelques dizaines de mA compte tenu de la température de fonctionnement élevée. Ces valeurs typiques de j_0 rendent donc l'approximation de Tafel non valable pour les faibles densités de courant. De plus, il est difficile, même pour les technologies SO ayant des températures relativement faibles autour de 500°C et donc des valeurs de courant d'échange j_0 moins importantes, de justifier l'utilisation de l'approximation de Tafel étant donné que cette dernière reste non valable pour $j_{pac} < j_0$ vu que le phénomène de crossover est quasiment négligeable[11], voire absent, pour la technologie SO.

La figure 3.3 donne les allures des courbes de polarisation typiquement rencontrées en PEMBT et en SOFC avec un positionnement de la densité de courant d'échange j_0 selon l'ordre de grandeur trouvé dans la littérature. La figure 3.4 donne une comparaison entre l'approximation de Tafel et la loi de B-V appliquée à une SOFC pour des températures de fonctionnement différentes et une densité de courant d'échange j_0 supposée égale à 0,1 A.cm^{-2}. Les limites de l'approximation de Tafel pour les faibles densités de courant allant jusqu'à quelques multiples de j_0 sont clairement constatées. A titre d'exemple, à 800°C, l'approximation de Tafel ne devient pertinente, avec une erreur inférieure à 5% par rapport à la loi de B-V, que si la densité de courant est supérieure à environ six fois la valeur de j_0.

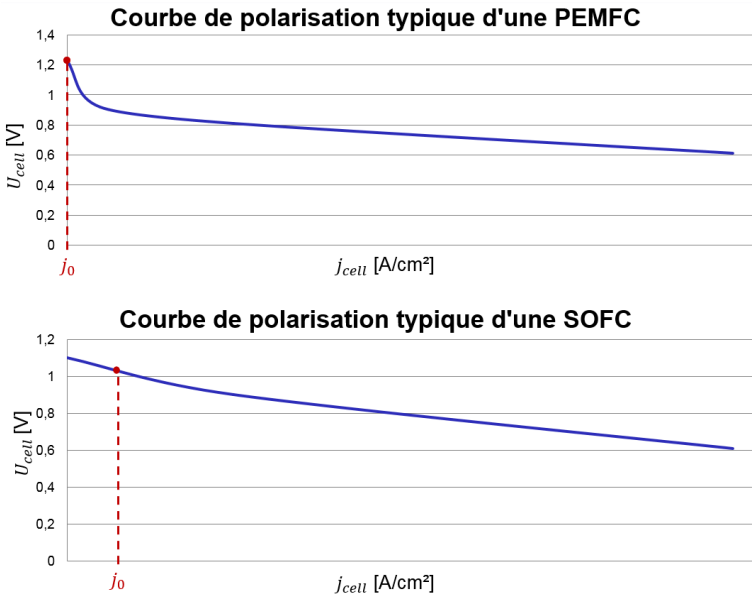


Figure 3.3 : Courbes de polarisation typiques en PEMBT et en SOFC avec une comparaison qualitative de la densité de courant d'échange j_0.

[11] Voir la sous-section 3.3.5

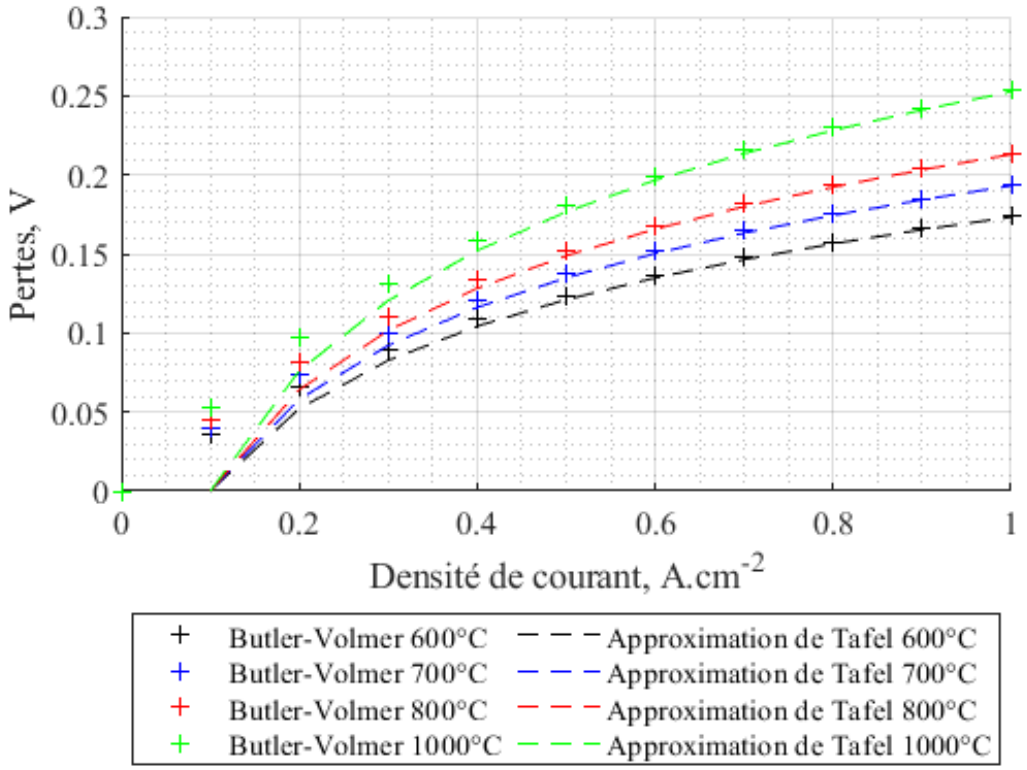


Figure 3.4 : a) Loi de Butler-Volmer et approximation de Tafel pour pour différentes valeurs de la température avec α = 0,5 et j_0=0,1 A.cm^{-2}

3.3.2.3 Cas $\alpha = 0,5$

Comme nous l'avons signalé précédemment, il est impossible d'inverser mathématiquement la loi de Butler-Volmer sans aucune considération de certaines hypothèses simplificatrices. Cependant, il existe une valeur particulière de α pour laquelle cette loi devient facilement inversible. Effectivement pour α = 0,5, les pertes d'activation données par la loi de B-V peuvent s'exprimer de manière purement mathématique en fonction de la densité du courant en utilisant l'inverse de la fonction sinus hyperbolique[12] (équation (3.10)).

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} * \sinh^{-1}\left(\frac{j_{pac}}{j_0}\right) \qquad (3.10)$$

Bien que cette relation soit souvent utilisée dans la littérature SO par plusieurs auteurs [Nor05], [Cha01], [Qi05], [Ni07], [Li03], des études expérimentales ont montré tout de même que la valeur du coefficient de transfert α peut être très différente de 0,5. En effet, certains auteurs trouvent des valeurs supérieures à 0,5 ([Kim 99], [Vir 00] respectivement 0,75 et 0,89) alors que d'autres trouvent des valeurs de α bien inférieures à 0,5 ([Cos 04], [Zha 05] respectivement 0,19 et 0,23). Compte tenu de cette diversité de valeurs, nous avons décidé de ne pas fixer *a priori* cette valeur à 0,5. **Le coefficient de transfert de charge α restera donc un paramètre du modèle à identifier.**

[12] Pour $\alpha = 0,5$, la loi de B-V devient $j_{pac} = j_0 . 2 . \sinh\left(\frac{nF}{2RT}\eta_{act}\right)$ car $e^x - e^{-x} = 2.sinh(x)$. L'inversion de $j_{pac} = f(\eta_{act})$ devient possible car la fonction sinh et son inverse $sinh^{-1}$ forment une bijection de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{R}$.

3.3.2.4 Cas de α différent de 0,5

Sans aucun *a priori* sur la valeur de α et sans aucune considération des approximations précédentes, nous proposons dans ce paragraphe une méthode purement numérique permettant d'exprimer les pertes d'activation en fonction de la densité de courant de la pile pour un jeu de paramètres α et j_0 donné[13]. L'idée consiste à définir dans un premier temps un vecteur de pertes d'activation fictif noté ici $N_{act} = [\eta_{act_1},\ldots, \eta_{act_nmax}]$ dont la valeur minimale et la valeur maximale correspondent aux valeurs que peuvent prendre les pertes d'activation, en volt, selon le retour d'expérience ou selon la littérature. Le pas d'échantillonnage de ce vecteur est à choisir par l'utilisateur ; bien évidemment, plus ce pas d'échantillonnage est fin, plus la précision de la méthode est meilleure. Ensuite, les densités de courant correspondantes aux différentes valeurs du vecteur N_{act} sont déterminées directement à partir de la loi de B-V. Nous définissons alors le vecteur $J_{pac} = [j_{pac_1},\ldots, j_{pac_nmax}]$ contenant les images des différents points du vecteur N_{act} par la loi de B-V. A ce niveau, il est possible de procéder à l'inversion suivante : le vecteur N_{act} contient les images des différents points du vecteur J_{pac} par la fonction inverse de la loi de B-V, fonction fictive considérée comme étant une bijection.

La question se pose alors si nous voulons déterminer la valeur des pertes d'activation pour une densité de courant dont la valeur ne figure pas dans le vecteur J_{pac}. La solution ici est de procéder à une interpolation linéaire entre les deux points respectifs $(j_{pac_n} ; \eta_{act_n})$ et $(j_{pac_n+1} ; \eta_{act_n+1})$ encadrant au plus proche la valeur de la densité de courant recherchée. La figure 3.5 donne une illustration de cette méthode numérique d'inversion de la loi de B-V.

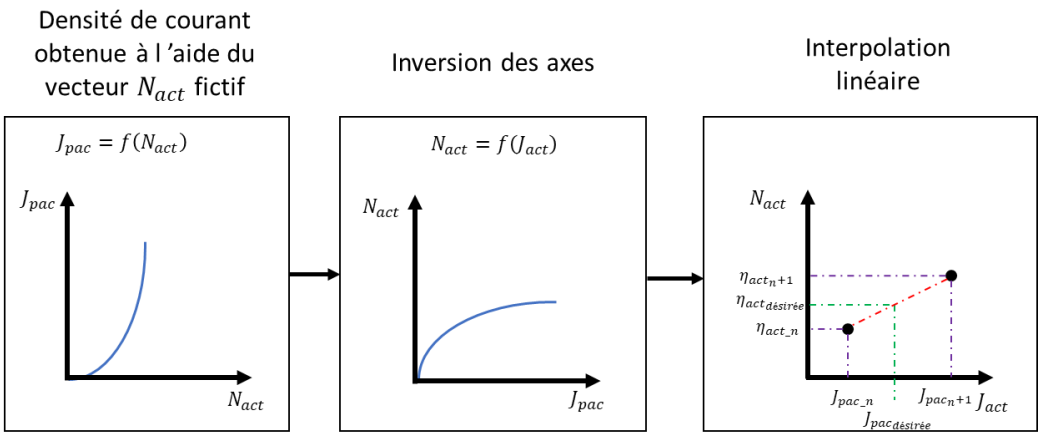


Figure 3.5 : Illustration de la méthode d'inversion numérique de la loi Butler-Volmer

Nous tenons à signaler que la solution que nous proposons peut paraître plus complexe à mettre en œuvre que l'utilisation directement d'un « solveur ». Néanmoins, la solution ainsi proposée nécessite moins de temps de calcul que l'utilisation d'un solveur. Il est important de veiller à minimiser le temps de calcul de la procédure d'inversion de la loi de B-V car cette opération sera répétée un très grand nombre de fois dans un processus d'identification paramétrique par optimisation.

[13] Dans un processus d'identification par optimisation, à chaque itération, l'optimiseur génère un jeu de paramètres du modèle global de la pile dont α et j_0 font partie.

3.3.2.5 Conclusion sur la modélisation des pertes d'activation

La modélisation des pertes d'activation pour les différentes technologies de piles à combustible est souvent basée sur la loi de B-V. Cependant, cette loi n'est pas facile à inverser en dehors de certaines hypothèses et certaines considérations simplificatrices. Différentes approximations sont souvent utilisées dans la littérature. Si l'approximation de Tafel est largement utilisée et justifiée en PEMBT, voire aussi en PEMHT, son utilisation en SO reste très limitée compte tenu de l'ordre de grandeur de la densité de courant d'échange j_0 souvent de quelques dizaines de $mA.cm^{-2}$. Ceci rend alors l'approximation de Tafel non représentative pour les faibles densités de courant.

Une autre approximation très utilisée est l'approximation linéaire de la loi de B-V autour des faibles densités de courant. Si cette dernière a été utilisée pour la modélisation des piles SO de première génération dont la température est autour de 1000°C, son utilisation pour la deuxième génération, caractérisée par une température plus faible autour de 700°C, demeure aussi très limitée. Effectivement, le « coude « que présentent les pertes d'activation aux faibles densités de courant est plus accentué pour les moyennes et basses températures alors que ce « coude » est quasiment absent pour des températures élevées autour de 1000°C. Ceci fait que la plage de validité de l'approximation linéaire devient très faible pour les piles SO de deuxième génération ou de température intermédiaire, cas du stack étudié dans cette thèse.

La troisième approximation, très utilisée dans la littérature SO, correspond au cas particulier de la loi de B-V avec un coefficient de transfert de charge α égale à 0,5. Uniquement dans ce cas de figure, la loi de B-V est mathématiquement inversible et les pertes d'activation s'expriment en fonction de la densité de courant à l'aide de la fonction sinus hyperbolique. Toutefois, prendre un coefficient de transfert de charge égal à 0,5 n'est pas à ce jour évident car ce coefficient est dépendant du catalyseur et des propriétés des matériaux de la pile et peut être aussi des conditions opératoires. Si certains auteurs dans la litérature ont considéré que ce coefficient est égal à 0,5, d'autres ont prouvé que ce dernier est nettement différent tout en restant entre 0 et 1.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi dans cette étude de modélisation d'utiliser la loi de B-V sans aucune approximation. L'exploitation analytique de cette loi étant impossible dans ces conditions, nous avons donc opté pour une inversion numérique même si cette solution s'avère plus coûteuse en termes de temps de calcul par rapport aux approximations précédentes.

3.3.3 Pertes par diffusion

Les pertes par diffusion au sein des composants électrochimiques, en particulier la pile SO, sont liées à la diffusion des réactifs dans les électrodes. Ces pertes se traduisent par une perte de performances, c'est-à-dire à une diminution de la tension délivrée par la pile suite à une baisse de la pression partielle des gaz réactifs au niveau des sites réactionnels.

La vapeur d'eau produite dans le compartiment anodique constitue un frein à l'hydrogène pour alimenter les sites réactionnels. Ce phénomène est d'autant plus accentué que la pile débite un fort courant. Dans ce cas, non seulement la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction est importante (voir équation 3.11), mais aussi la quantité d'eau produite tend à remplir tous les pores anodiques et ainsi à gêner l'alimentation de la réaction à l'anode en hydrogène surtout

lorsque le débit anodique n'est pas assez important pour évacuer cette vapeur d'eau vers l'extérieur de la pile.

Ce phénomène pourra avoir lieu coté cathode si le réactif est de l'air, mais cette fois-ci, c'est la présence de l'azote qui peut ralentir l'arrivée des molécules d'oxygène sur le site de la réaction engendrant cependant des pertes par diffusion moins importantes que celles à l'anode. C'est dans ce sens que certains auteurs de la littérature [Pat08], [Akk07] et [Agu04] montrent que les pertes par diffusion cathodiques sont négligeables.

Une illustration de l'évolution de la pression partielle de l'hydrogène au sein de l'anode est donnée par la figure 3.6. Afin de faciliter l'explication du phénomène de diffusion, nous faisons l'hypothèse que ce phénomène se passe selon une seule dimension et que les sites réactionnels se trouvent à l'interface électrode/électrolyte[14]. Nous observons sur cette figure que la pression partielle d'hydrogène diminue en fonction de l'épaisseur de l'anode compte tenu de la diffusion de gaz. La diminution linéaire choisie ici est due à l'utilisation de la loi de Fick pour modéliser la diffusion de la matière [Fon05]. Sur cette figure, nous faisons apparaître également la notion de « densité de courant limite », densité de courant pour laquelle la pression partielle d'hydrogène devient nulle à l'interface électrode/électrolyte.

$$J_{H_2} = \frac{j_{pac}}{nF} \tag{3.11}$$

Avec :

J_{H_2} : Débit d'hydrogène consommé [mol.s^{-1}]

j_{pac} : Courant débité par la cellule [A.cm^{-2}].

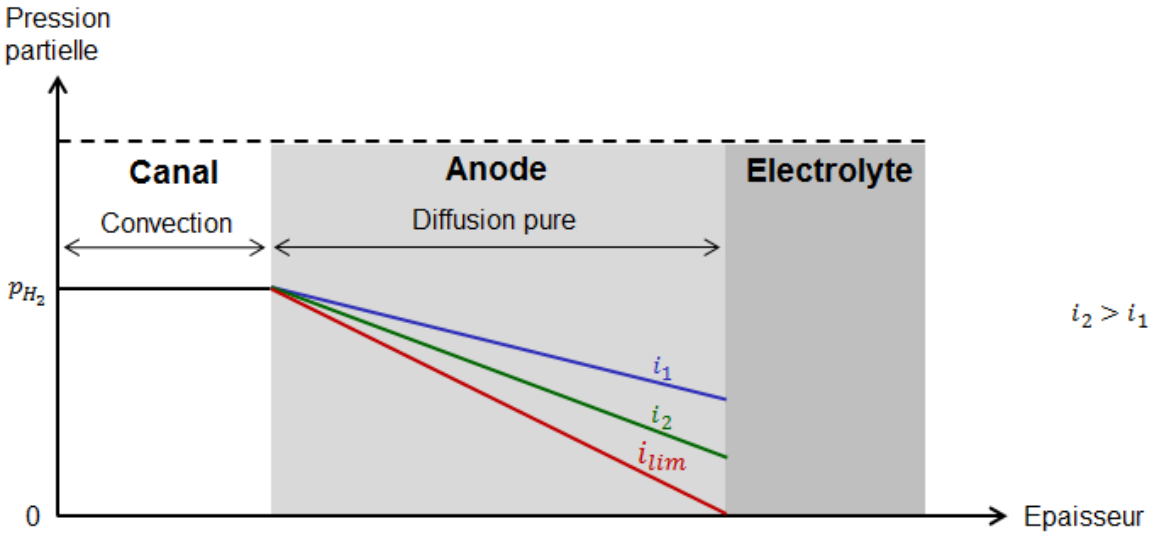


Figure 3.6 : Schéma de principe des phénomènes à l'origine des pertes par diffusion des gaz dans le cas de l'hydrogène à l'anode (lieu de la production d'eau pour une pile SO)

[14] Nous rappelons ici que pour un cermet de type Ni-YSZ (Nickel-YSZ), le Ni apporte l'activité catalytique et la conductivité électronique alors que le YSZ permet d'obtenir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'électrolyte et apporte une conductivité ionique, ce qui élargit la surface active : les réactions ne se font pas alors uniquement à l'interface électrode/électrolyte, mais plutôt sur toute l'épaisseur de l'électrode, ici l'anode.

Pour les piles SO, la température de fonctionnement élevée favorise en général la diffusion de la matière. Les pertes par diffusion sont donc moindres dans le cas des cellules de 1ère génération fonctionnant à 1000°C et souvent tubulaire. Toutefois, il ne faut pas oublier que la technologie tubulaire possède de grandes longueurs de matériau d'interconnexion entre les tubes, ce qui augmente considérablement la résistance ohmique de la cellule par rapport à un stack planaire.

De plus, l'électrolyte est également plus épais qu'en planaire, ce qui augmente encore la résistance ohmique. C'est en partie pour ces raisons que les pertes par diffusion ont longtemps été négligées par rapport aux pertes ohmiques durant les investigations sur les technologies de 1ère génération [Nor 05]. Désormais, avec la 2ème génération, les pertes ohmiques sont beaucoup moins importantes avec des épaisseurs d'interconnexions et d'électrolyte plus faibles (jusqu'à 100 fois moindre pour l'électrolyte). Cependant, les pertes par diffusion ont augmenté à l'anode car l'épaisseur de celle-ci est devenue jusqu'à 50 fois plus grande pour une cellule à anode support. Ainsi, pour une cellule planaire à anode support en fonctionnement normal, les pertes par diffusion semblent équivalentes aux pertes ohmiques et ne semblent pas négligeables devant les autres pertes [Nor 05], [Zhu 03], [Her 04].

Dans ces travaux de thèse, nous proposons de modéliser les pertes par diffusion par la relation de l'équation (3.12). C'est la modélisation la plus simple des pertes par diffusion, sans dissociation des électrodes ou des couches de matériaux, utilisée par le laboratoire LAPLACE comme base de la modélisation des pertes par diffusion surtout en PEMBT. Le facteur de diffusion empirique β a été introduit dans cette relation durant la thèse de G. Fontès [Fon05]. La démonstration de l'obtention de cette loi est disponible dans cette thèse p. 51-54. Nous signalons tout de même que, dans la littérature SO consultée jusqu'à présent, cette équation est utilisée sans le paramètre β (ou avec $\beta = 1$) [Lan 08], [Jia 06] et [Chn 08]. Afin d'écrire les pertes par diffusion sous la forme d'une chute de tension dans le modèle quasi-statique de l'équation (3.1), une valeur absolue est rajoutée.

$$\eta_{diff} = \left| \frac{RT}{\beta nF} \ln\left(1 - \frac{j_{pac}}{j_{lim}}\right) \right| \tag{3.12}$$

Avec :

η_{diff} : Pertes par diffusion [V]

β : Facteur de diffusion empirique compris entre 0 et 1 [-]

j_{lim} : Densité de courant limite de diffusion [A.cm^{-2}].

Ainsi la modélisation des phénomènes de diffusion fait intervenir deux paramètres : β et j_{lim} dont il est important de se questionner sur leur sensibilité aux conditions opératoires. Dans la littérature SO, nous trouvons très peu d'informations concernant la dépendance des paramètres du modèle aux conditions opératoires.

Le courant limite de diffusion j_{lim} semble légèrement dépendant à la température d'après [Cha 02]. Dans [Cal 06], les auteurs donnent des tracés des pertes par diffusion pour plusieurs valeurs de température en utilisant la relation (3.12) avec un facteur de diffusion empirique β égale à l'unité. Les auteurs constatent que les pertes n'évoluent pas de manière monotone avec la température. Or, d'après la relation (3.12), les pertes par diffusion augmentent en fonction de la température à j_{lim} constant. Ils ont probablement fait dépendre le paramètre j_{lim} à la

température par l'intermédiaire des coefficients de diffusion effectifs des gaz qui dépendent eux-mêmes de la température comme cela est fait dans [Cha 02].

A noter que les coefficients de diffusion effectifs des gaz peuvent être calculés en connaissant des grandeurs difficilement accessibles, comme la porosité et la tortuosité du matériau considéré. La dépendance de j_{lim} à la température en utilisant les coefficients de diffusion nous semble donc très délicate à déterminer lors de ces travaux de thèse.

De plus, compte tenu de la faible valeur de la densité du courant maximale atteinte lors des courbes de polarisation afin de respecter les recommandations du fabricant du stack, il nous semble également difficile de trouver une dépendance empirique de j_{lim} à la température.

Nous faisons donc l'hypothèse que cette densité de courant limite de diffusion est indépendante de la température tout en restant vigilant sur l'interprétation et l'analyse des résultats qui seront obtenus, en particulier lors de la séparation des différentes pertes tout le long de la courbe de polarisation.

Quant au coefficient de diffusion β, nous n'avons aucune information à ce jour sur sa dépendance aux conditions opératoires. Il est donc considéré constant[15] dans le modèle.

La figure 3.7 donne l'allure des pertes par diffusion en fonction du rapport j_{pac} / j_{lim} pour une valeur de β de 0,2 et une température de 650°C. Nous observons que les pertes par diffusion divergent au voisinage de j_{lim}. Cette flexion de la courbe pour les fortes densités de courant est généralement appelée « coude de diffusion »[16]. Plus j_{lim} est grand, plus le coude de diffusion sera observé à forte densité de courant. Cette figure montre également que, pour les faibles densités de courant, voire pour les densités de courant bien inférieures au courant limite j_{lim}, les pertes par diffusion présentent un comportement linéaire. Dans le cas alors où $j_{pac} << j_{lim}$, l'expression des pertes par diffusion présentée à l'équation (3.12) pourra être linéarisée selon l'équation (3.13).

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{nF\beta j_{lim}} j_{pac} \tag{3.13}$$

Cette hypothèse de linéarisation des pertes par diffusion est souvent justifiée car nous cherchons la plupart du temps à travailler à des densités de courant, même si elles sont importantes, restant bien éloignées du coude de diffusion. En particulier, pour le stack E350 étudié lors de ces travaux de thèse, la densité de courant maximale[17] est de 0,25 A.cm^{-2}. Ainsi, les courbes de polarisations obtenues ne présentent pas de coudes de diffusion. L'utilisation alors d'un modèle linéaire des pertes par diffusion se justifie pleinement dans le cas de notre étude.

Cependant, cette linéarisation rend très délicate, voire impossible, la séparation des paramètres à identifier β et j_{lim}. En se basant sur l'équation (3.13), c'est plutôt le produit βj_{lim} qui sera identifié.

[15] β compris entre 0 et 1

[16] En PEMBT, ce « coude » de diffusion correspond à un engorgement de la pile, phénomène dû à l'accumulation d'eau liquide dans les électrodes.

[17] Valeur recommandée par le fabricant de stack.

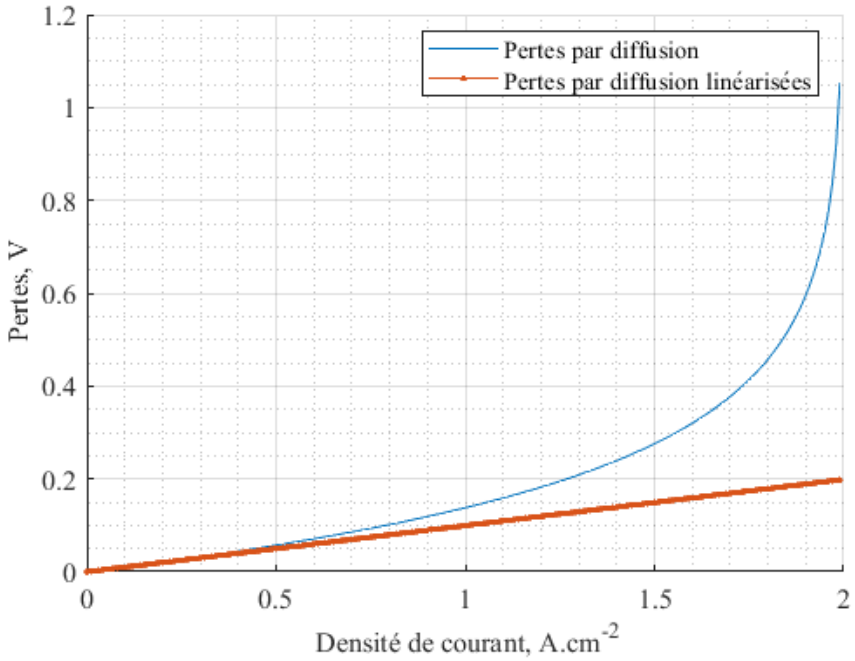


Figure 3.7 : Allure des pertes par diffusion pour une valeur de β de 0,2 et une température de 650°C

3.3.4 Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques, notées par la suite η_{ohm}, représentent les pertes dissipées par effet Joule[18] dans les différents matériaux conducteurs électroniques ou ioniques de la pile et les pertes de contact présentes à l'interface entre deux matériaux conducteurs. Ce sont donc des pertes qui dépendent du courant débité par la cellule modélisées généralement par une loi d'Ohm (équation (3.14)) avec un paramètre R_{Ohm} représentatif de la résistance ohmique totale équivalente de la cellule. Selon l'équation (3.14), la résistance ohmique est exprimée en Ω.cm^2 car c'est la densité de courant qui est utilisée.

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} \times j_{pac} \tag{3.14}$$

La résistance ohmique est ainsi la somme de plusieurs résistances des composants de la pile comme cela est exprimé par l'équation (3.15) :

$$R_{ohm} = R_e + R_a + R_c + R_{interconnexion} + R_{contact} \tag{3.15}$$

Avec :

R_e : résistance ionique de l'électrolyte ; c'est la résistance de l'électrolyte à la diffusion des ions O^{2-} [Ω.cm^2].

R_a, R_c : résistances électroniques des électrodes respectivement de l'anode et de la cathode ; ce sont les résistances des matériaux d'électrodes à la diffusion des électrons [Ω.cm^2].

$R_{interconnexion}$: résistance électronique des interconnexions ; c'est la résistance des plaques terminales et des matériaux d'interconnexion entre deux cellules dans un stack. [Ω.cm^2].

[18] Passage des particules chargées, ions ou électrons, dans les différentes couches de la pile.

$R_{contact}$: résistance au passage des porteurs de charges due à une discontinuité du matériau conducteur ou à un changement de matériau conducteur [$\Omega.cm^2$].

Dans la littérature SO, il est souvent considéré que la résistance de l'électrolyte est prépondérante devant l'ensemble des autres résistances [And12], [Chn08]. Néanmoins, la résistance de contact est rarement étudiée. Si la plupart des auteurs la considèrent négligeable, Zhao et Virkar [Zha05] annoncent que la résistance de contact peut atteindre 20 à 30% de la résistance totale de la cellule, même dans le cas d'une cellule saine[19]. De plus, compte tenu de la température élevée de fonctionnement, la diffusion de matière est fortement activée, ce qui induit des modifications des matériaux au cours du temps. Ces modifications entrainent parfois la perte de certaines propriétés des matériaux, ce qui peut influencer la résistance de contact et également la résistance des matériaux composant la cellule.

En pratique il est difficile de dissocier la contribution de ces différentes résistances à la résistance totale de la cellule. Le plus souvent, seule la résistance totale équivalente de la cellule R_{ohm} est connue. Autrement dit, la valeur de R_{ohm} est accessible par voie expérimentale. Tel que nous l'avons mentionné au chapitre 2 de ce manuscrit, **cette résistance ohmique, constituant ainsi un paramètre important du modèle quasistatique, sera mesurée expérimentalement par spectroscopie d'impédance.** Les pertes ohmiques seront ainsi facilement déterminées.

Si nous considérons que la résistance ohmique est quasiment équivalente à la résistance de l'électrolyte, sa dépendance aux conditions opératoires, plus précisément ici la température, est directement liée à la conductivité ionique des matériaux composant l'électrolyte. Dans la littérature, plusieurs lois empiriques permettant de modéliser cette dépendance sont proposées [Jia06], [Cos04], [Sed04], [Ahm11], [Zhu03]. Il est important de signaler que ces lois, ainsi que les valeurs de leurs paramètres, peuvent varier en fonction du type de matériau utilisé, de la méthode de fabrication du matériau ou encore du taux d'impuretés du matériau [Bos92]. Dans le chapitre 4 de ce manuscrit, nous reviendrons sur la modélisation de la dépendance de la résistance ohmique à la température dans le cas du stack E 350 expérimenté lors de ces présents travaux de thèse.

3.3.5 Pertes par courant de crossover

En dehors des pertes ohmiques, de diffusion et d'activation, il existe en général d'autres pertes parasites. Les pertes par courant de crossover sont celles qui sont le plus souvent modélisées en PEMBT. Ces pertes sont dues au fait que l'électrolyte n'est pas parfaitement imperméable aux gaz. Une faible quantité d'hydrogène peut traverser l'électrolyte et rejoindre la cathode où elle va réagir avec l'oxygène[20]. Cette réaction directe de l'hydrogène et de l'oxygène se fait sans que les électrons échangés ne puissent être captés par le circuit électrique aux bornes de la cellule. Nous avons donc une perte de deux électrons si nous considérons une mole de dihydrogène. Ce phénomène a le même impact sur les performances que si deux électrons traversent l'électrolyte pour rejoindre la cathode : ce courant interne court-circuite la charge aux bornes de la cellule. Le flux d'électrons peut être modélisé par un courant venant

[19] Cellule bien montée et en bon état.

[20] Cas de la PEMBT

s'ajouter au courant de la cellule. C'est pourquoi les pertes par courant de crossover des gaz sont également modélisées par un courant supplémentaire[21]. Cette modélisation n'est qu'une approximation avec l'hypothèse qu'un courant interne de court-circuit est équivalent à un crossover de gaz.

Pour les piles SO, ces pertes ne semblent quasiment jamais modélisées. Durant ces travaux de thèse, nous avons consulté un seul article qui semble les modéliser [Lu05] en utilisant la relation (3.16). Le premier terme représente la chute de tension d'activation (équation de Tafel) et le second terme modélise la chute de tension de diffusion. Les auteurs donnent des valeurs des courants i_0, i_1 et i_n mais ces courants ne sont pas définis explicitement, surtout le courant i_n qui pourrait modéliser les pertes liées au crossover. En effet, en PEMBT, le courant de crossover est modélisé par un courant, souvent appelé i_n, qui s'ajoute au courant de la cellule. Le courant i_n présent dans l'équation (3.16) donné par [Lu05] est pris égal à 2 mA.cm^{-2}, ce qui semble élevé pour un courant de crossover concernant une technologie où il est censé être plus faible qu'en PEMBT[22].

$$\Delta V = Aln\left(\frac{i+i_n}{i_0}\right) - Bln\left(1 - \frac{i+i_n}{i_1}\right) \tag{3.16}$$

Les auteurs de [Lar03] indiquent que les pertes par courant de crossover sont beaucoup plus faibles pour la technologie SO par rapport à la technologie PEMBT. Selon [Mat15], le risque de crossover en SO est négligeable car l'électrolyte, de par sa nature solide, est relativement dense par rapport aux électrolytes utilisés en PEMBT. Toutefois, dans [Cos04] les auteurs restent vigilants sur un risque potentiel de crossover étant donné que des microfissures de l'électrolyte peuvent favoriser ce phénomène. Les électrolytes étant d'épaisseurs de plus en plus faibles jusqu'à 1 µm [Han12], [Men13], ils sont donc de plus en plus fragiles. Il semble donc nécessaire de surveiller le courant de crossover ou l'état de l'électrolyte en fonction du vieillissement du composant.

Compte tenu du peu d'informations présentes dans la littérature et du fait que nous considérons la modélisation d'une cellule SO saine avec un électrolyte dense en YSZ, nous avons décidé, lors de cette étude de modélisation, de ne pas modéliser les pertes par courant de crossover. Néanmoins, nous sommes convaincus qu'il est intéressant d'étudier ces pertes en détail afin de savoir si elles sont vraiment négligeables compte tenu de la tendance des équipes de recherche en SO à chercher à réduire davantage les épaisseurs de l'électrolyte. De plus, ces épaisseurs sont susceptibles d'évoluer avec le vieillissement de la cellule. Même si les épaisseurs de l'électrolyte des cellules du stack E350 étudié lors de cette thèse nous semblent relativement faibles[23], il nous semble plus judicieux dans un premier temps de mener cette action de recherche autour du courant de crossover en monocellule.

---

[21] En PEMBT, les pertes par courant de crossover sont utiles pour la modélisation des pertes à vide. En effet, la tension à vide d'une cellule PEMBT est généralement inférieure à la tension réversible. Cependant, ces pertes ne semblent pas suffisantes pour justifier toutes les pertes à vide.

[22] En PEMBT, le courant de crossover est généralement inférieur à 1 mA.cm^{-2}.

[23] De 3 à 6 µm selon Elcogen.

3.3.6 Résumé du modèle quasi-statique utilisé

Dans ce paragraphe, nous donnons un bref résumé du modèle quasi-statique utilisé par la suite. Il s'agit d'un modèle à électrodes non dissociées régi par l'équation (3.1) qui exprime la tension de la pile ou de la cellule moyenne équivalente dans le cas d'un stack comme étant une tension réversible à laquelle sont retranchés trois types de pertes : les pertes d'activation, les pertes par diffusion et les pertes ohmiques.

La tension réversible est assimilée à la tension à vide qui est à mesurer par voie expérimentale. Les pertes ohmiques sont également déterminées expérimentalement par mesure de la résistance ohmique de la pile ou du stack en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance. En ce qui concerne les pertes d'activation, aucune des approximations utilisées dans la littérature nous semblent valables pour la technologie du stack étudié. Nous utiliserons donc une inversion numérique de la loi de Buttler-Volmer avec le coefficient de transfert de charge α et la densité de courant d'échange j_0 comme paramètres à identifier. Pour les pertes par diffusion, ces dernières sont exprimées à partir d'une loi de Fick. La modélisation fait apparaître deux paramètres à identifier : le coefficient de diffusion empirique β et la densité de courant limite j_{lim}. Compte tenu de la faible valeur de la densité de courant maximale préconisée par le fabriquant du stack étudié, nous faisons l'hypothèse que les pertes par diffusion sont linéaires. Toutefois, cette linéarisation rend très difficile la séparation des paramètres à identifier β et j_{lim}. Nous procéderons donc à l'identification du produit βj_{lim}. Pour finir, nous négligerons lors de cette modélisation tous les phénomènes parasites en particulier le courant de crossover.

3.4 Présentation de l'algorithme d'identification

Afin de déterminer les paramètres du modèle, nous utilisons un algorithme d'identification basé sur la minimisation d'une fonction objective F_{obj} définie comme étant la somme des écarts quadratiques moyens calculés pour chaque densité de courant entre les courbes de polarisation expérimentales et celles issues du modèle selon l'équation (3.16).

$$F_{obj} = \sum_{k=0}^{k_{max}} \left(\frac{\left(V_{pac_{expérimentale}}(j_{pac}(k)) - V_{pac_{simulée}}(j_{pac}(k)) \right)}{V_{pac_{expérimentale}}(j_{pac}(k))} \right)^2 \qquad (3.17)$$

Avec :

F_{obj} : Fonction objective à minimiser

$V_{pac_{expérimentale}}$: Tension du stack expérimentale

$V_{pac_{simulée}}$: Tension du stack simulée issue du modèle

k_{max} : Nombre de points expérimentaux pour la densité de courant.

L'algorithme d'identification paramétrique utilisé ici a été entièrement codé sous MATLAB en utilisant « CMA-ES » comme algorithme d'optimisation ; ce dernier est libre de droit et a été développé par Nikolaus Hansen et Andreas Ostermeier [Han96]. Différents types d'algorithmes d'optimisation ont été testés et les meilleurs résultats à la fois en termes de précision et de temps de calcul ont été obtenus avec le « CMA-ES ». Afin de couvrir le

maximum de solutions possibles, autrement dit le maximum de jeux de paramètres donnant lieu à des bons résultats d'identification, le code d'optimisation est exécuté plusieurs fois avec un tirage aléatoire des paramètres initiaux pour chaque exécution[24]. L'organigramme de l'algorithme d'identification paramétrique est donné sur la figure 3.8.

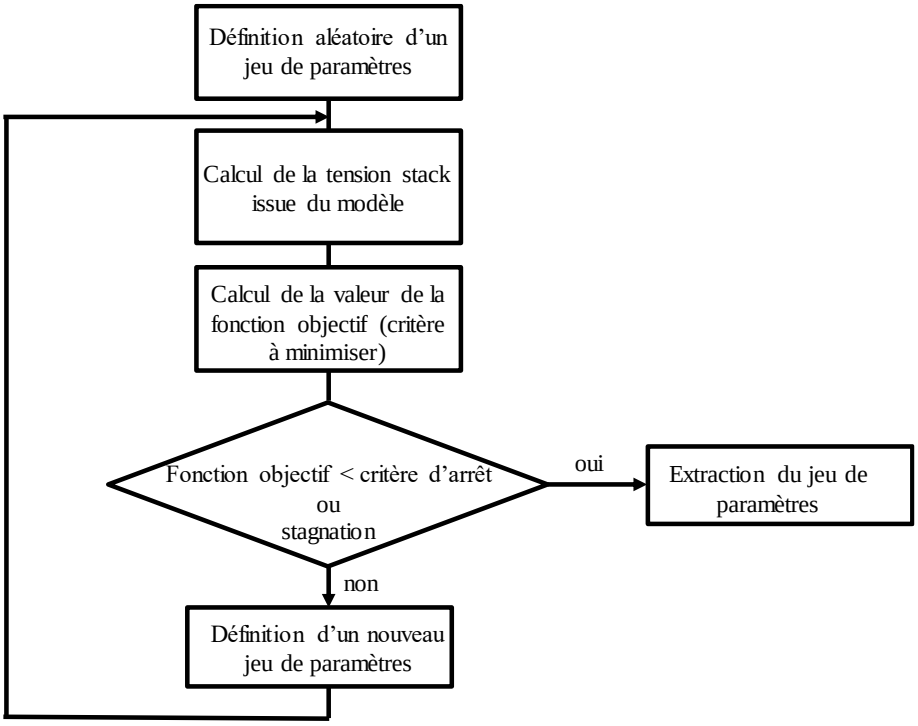


Figure 3.8 : Organigramme de l'algorithme d'identification paramétrique

3.5 Modélisation « courbe à courbe »

Dans cette section, nous allons modéliser chacune des quatre courbes de polarisation de manière séparée, indépendamment les unes des autres : c'est ce que nous appelons une « modélisation courbe à courbe ». Un jeu de paramètres est alors obtenu pour chaque courbe de polarisation.

A ce stade de la modélisation, nous faisons l'hypothèse que la température de fonctionnement est constante tout le long de la courbe de polarisation, même si nous sommes parfaitement conscients, tel que nous l'avons mentionné au chapitre 2 et comme nous allons l'étudier au chapitre 4, que la température varie de quelques pourcents lors du tracé de la courbe de polarisation. La température de fonctionnement est considérée égale à la température de référence[25]. Nous resterons donc prudents dans l'interprétation des résultats de modélisation.

Afin de quantifier la pertinence du jeu de paramètres proposé par l'algorithme d'identification pour chacune des courbes modélisées, nous considérons comme indicateurs

[24] Nous invitons le lecteur à se rendre à l'annexe E pour plus de détail sur le choix du vecteur de paramètre retenu après l'identification paramétrique.

[25] Pour rappel, la température de référence est la température mesurée à l'OCV après un temps suffisant de stabilisation.

l'erreur relative absolue maximale ξ_{max} et l'erreur relative absolue moyenne ξ_{moy} dont les expressions sont données respectivement par les équations (3.18) et (3.19). L'expression de l'erreur relative absolue définie à chaque densité de courant $\xi(j_{pac})$ est également donnée par l'équation (3.17).

$$\xi\left(J_{pac}(k)\right) = 100 \times \left|\frac{V_{pac_{expérimentale}}\left(J_{pac}(k)\right) - V_{pac_{simulée}}\left(J_{pac}(k)\right)}{V_{pac_{expérimentale}}\left(J_{pac}(k)\right)}\right| \text{ [\%]} \quad (3.18)$$

$$\xi_{max} = \max_{k} \xi\left(J_{pac}(k)\right) \text{ [\%]} \quad (3.19)$$

$$\xi_{moy} = \underset{k}{\text{moyenne}}\, \xi\left(J_{pac}(k)\right) \text{ [\%]} \quad (3.20)$$

Tel que nous l'avons signalé dans le paragraphe 3.3.2, plusieurs auteurs dans la littérature ont considéré que le coefficient de transfert de charge α est égal à 0,5. Dans cette étape de la modélisation, il nous semble opportun de comparer les résultats de l'identification paramétrique dans le cas où α est fixé à 0,5 et dans le cas où aucun *a priori* n'est fait sur ce coefficient. C'est l'objectif des sous-paragraphes suivants.

Dans la suite de ce manuscrit, nous appelons « courbes simulées » les courbes issues de la modélisation, c'est-à-dire en utilisant les paramètres identifiés, et nous appelons « courbes expérimentales » les courbes de polarisation obtenues expérimentalement et utilisées pour paramétrer notre modèle.

3.5.1 Modélisation avec α = 0,5

Une première identification des paramètres du modèle pour chaque courbe de polarisation a été effectuée en prenant le paramètre α égal à 0,5. Nous rappelons au lecteur que quatre courbes de polarisation expérimentales ont été obtenues à des températures de référence différentes : 612°C, 625°C, 637°C et 658°C.

La figure 3.9 donne un comparatif entre les courbes de polarisation expérimentales et celles simulées[26] ainsi que l'erreur relative absolue pour chaque courbe. Les valeurs des paramètres à identifier, ici j_0 et le produit βj_{lim}, ainsi que l'erreur relative moyenne et l'erreur relative maximale sont données par le Tableau 3.3. Nous constatons que les résultats du modèle, c'est-à-dire les courbes de polarisation issues du modèle et dites ici « simulées », ne sont pas très éloignées des courbes expérimentales. Le résultat d'optimisation le moins satisfaisant est obtenu pour la courbe de polarisation réalisée à 658°C. Nous notons une erreur relative maximale de 2,09% et une erreur relative moyenne de 1,16%.

Toutefois, même si ce niveau d'erreur nous paraît acceptable, les valeurs des paramètres, plus précisément les produits βj_{lim}, sont complètement incohérentes. Des valeurs de l'ordre de 10^6 sont obtenues, ce qui signifie que l'optimiseur a tendance à négliger complètement les pertes par diffusion. Nous allons voir dans la section suivante si ce résultat est dû au choix de la valeur de α ou si ce sont vraiment les pertes par diffusion qui sont négligeables. Nous sommes

[26] Dont les paramètres sont obtenus par identification paramétrique.

aussi conscients que travailler à des densités de courant relativement faibles[27] n'est pas en faveur d'une séparation aisée des pertes.

En ce qui concerne le paramètre j_0, les valeurs obtenues lors de cette identification sont plutôt cohérentes. Nous retrouvons des ordres de grandeur proches de ceux de la littérature avec une croissance de j_0 en fonction de la température.

Température (°C)	$\boldsymbol{j_0}$ (mA.cm^{-2})	$\boldsymbol{\beta j_{lim}}$(A.cm^{-2})	Erreur relative moyenne ξ_{moy} (%)	Erreur relative maximale ξ_{max} (%)
612	7,290	4,248 10^6	0,561	1,382
625	8,290	7,699 10^6	0,691	1,681
637	9,117	7,338 10^6	0,840	1,755
658	11,40	5,495 10^6	1,157	2,090

Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification courbe à courbe pour α = 0,5

[27] Malheureusement, c'est une contrainte imposée par le fabricant du stack.

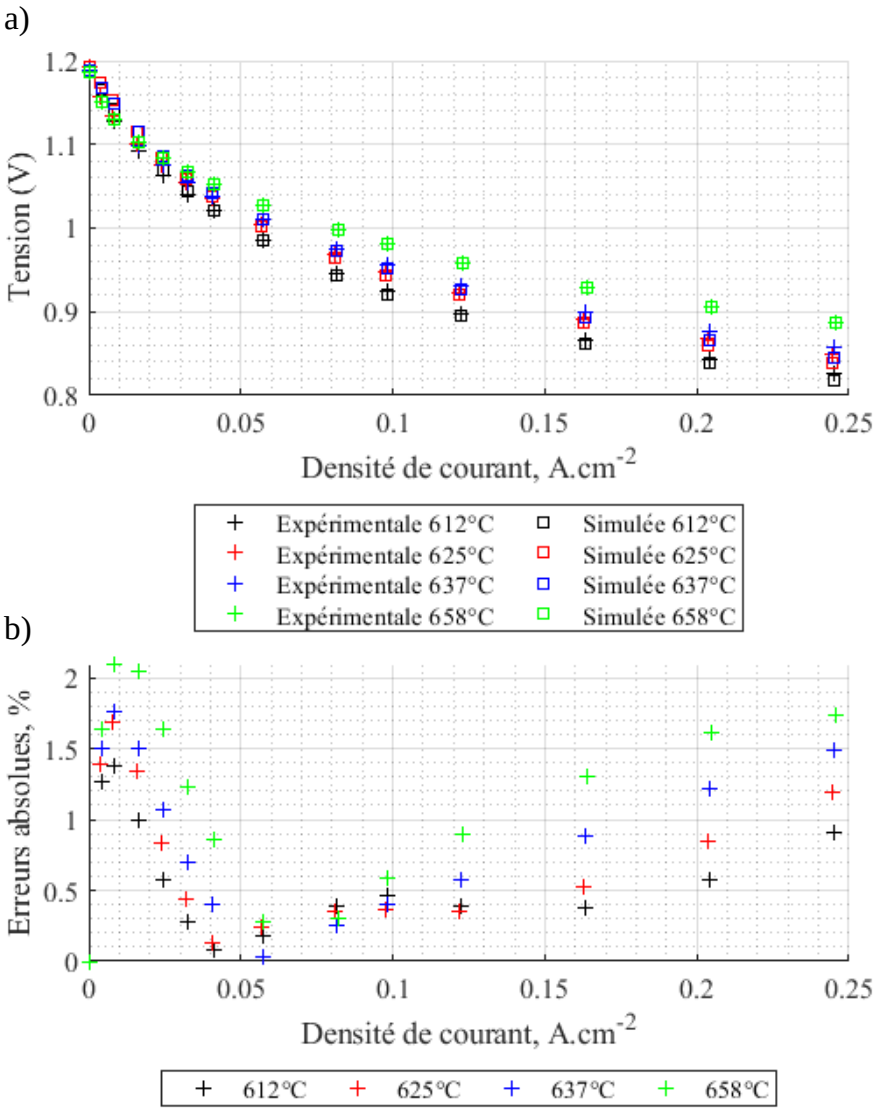


Figure 3.9 : Résultats de la modélisation courbe à courbe avec α fixe égal à 0,5
a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température
b) Erreurs relatives absolues pour chaque température

La figure 3.10 donne l'évolution des pertes en fonction de la densité de courant pour chaque courbe de polarisation. Nous retrouvons l'allure de la loi de Butler-Volmer pour les pertes d'activation avec une diminution de ces pertes lorsque la température de référence augmente. Les pertes par diffusion sont quasiment nulles compte tenu de l'ordre de grandeur du produit βj_{lim} identifié par l'optimiseur.

En ce qui concerne les pertes ohmiques, ces dernières ne dépendent pas du résultat de l'optimisation. En effet, les valeurs de la résistance ohmique sont déterminées expérimentalement par spectroscopie d'impédance. La figure 3.10 montre que les pertes ohmiques diminuent également en fonction de la température. Néanmoins, leur allure n'est pas linéaire en fonction de la densité du courant compte tenu de la corrélation qui existe entre le courant débité par le stack et la température de ce dernier tel que nous l'avons évoqué au chapitre 2. Nous signalons que, selon la figure 3.10, les pertes ohmiques représentent moins de 9% des pertes totales au sein du stack au point nominal de fonctionnement 0,25 A.cm^{-2}.

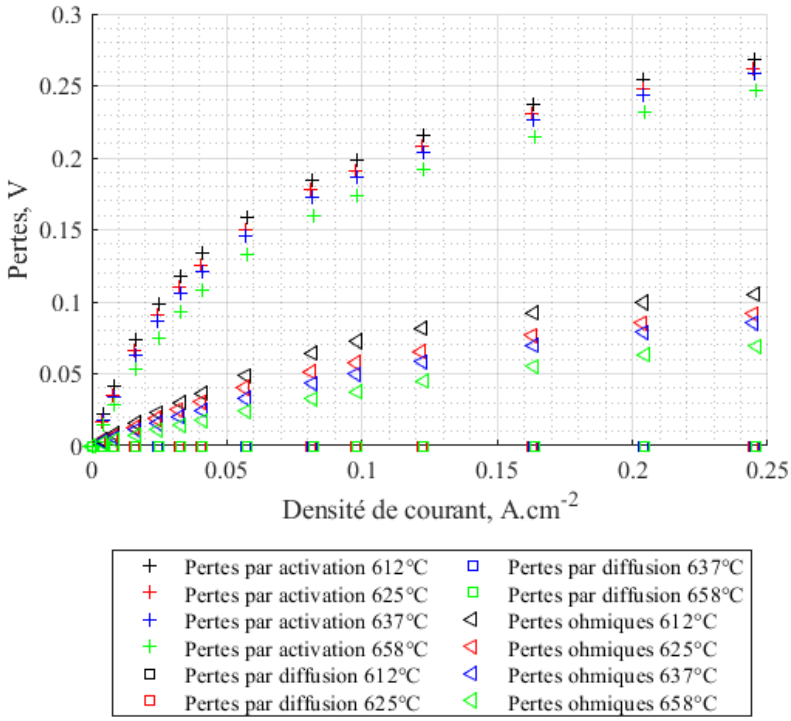


Figure 3.10 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation courbe à courbe avec $\alpha = 0{,}5$

3.5.2 Modélisation avec α libre

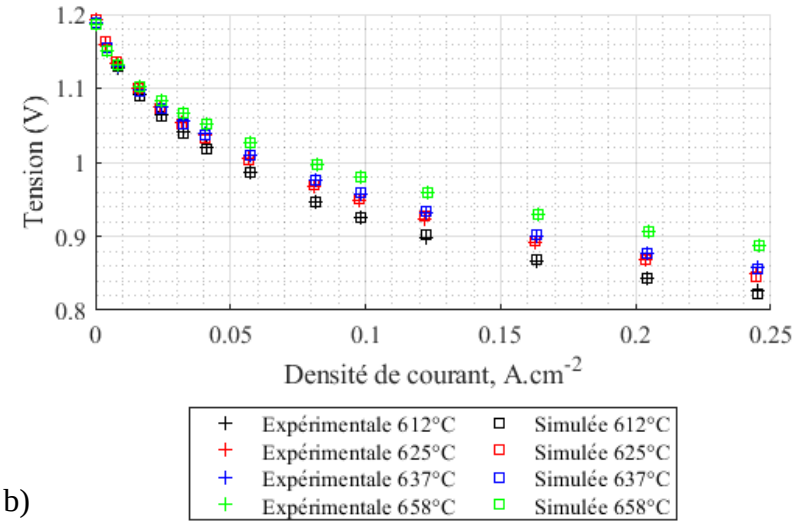
Dans cette section, nous ne posons pas d'*a priori* sur la valeur de α. De plus, dans le cadre de la modélisation « courbe à courbe », nous supposons que la valeur de α peut être différente d'une courbe à une autre. La figure 3.11 donne les quatre courbes de polarisation expérimentales et simulées ainsi que l'évolution de l'erreur relative absolue en fonction de la densité de courant. Les valeurs des paramètres à identifier, ici α, j_0 et le produit βj_{lim}, ainsi que l'erreur relative moyenne et l'erreur relative maximale sont données par le Tableau 3.4.

Le résultat de l'identification ainsi obtenu se montre plus satisfaisant d'un point de vue mathématique en le comparant au cas précédent où α est fixé à 0,5. En effet, l'erreur relative maximale la plus élevée est de 0,53%, valeur obtenue pour la courbe de polarisation à 625°C, contre 1,68% pour le cas avec α = 0,5 et pour la même courbe. Nous signalons également que les erreurs relatives moyennes sont nettement inférieures aux valeurs obtenues avec α = 0,5 pour les quatre courbes de polarisation.

Température (°C)	α	j_0 (mA.cm^{-2})	βj_{lim} (A.cm^{-2})	Erreur relative moyenne ξ_{moy} (%)	Erreur relative maximale ξ_{max} (%)
612	0,661	4,325	0,294	0,204	0,469
625	0,712	4,374	0,261	0,264	0,529
637	0,725	4,420	0,311	0,199	0,367
658	0,851	4,04	0,255	0,105	0,184

Tableau 3.4 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification courbe à courbe pour α libre

a)



b)

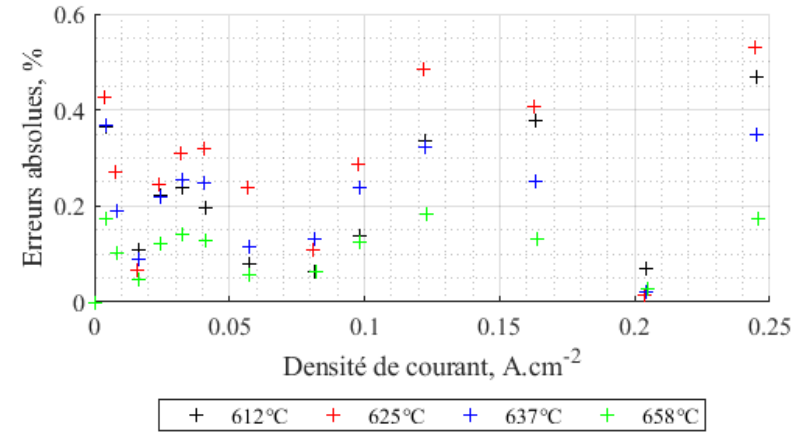


Figure 3.11 : Résultats de la modélisation courbe à courbe avec α libre
a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température
b) Erreurs relatives absolues pour chaque température

La figure 3.12 donne la répartition des pertes en fonction de la densité de courant. Nous retrouvons la même allure des pertes d'activation en suivant la loi de Butler-Volmer que le cas précédent. Toutefois, les pertes par diffusion ne sont pas nulles cette fois-ci et présentent une évolution linéaire en fonction de la densité de courant. Ces pertes par diffusion restent inférieures aux pertes d'activation et aux pertes ohmiques, ce qui est en accord avec la littérature. Le Tableau 3.4 montre que le produit βj_{lim} converge vers des valeurs plus cohérentes que les valeurs obtenues pour α = 0,5.

Néanmoins, nous constatons que les pertes par diffusion ne présentent pas une variation monotone en fonction de la température. Nous relevons sur la figure 3.14 que les pertes par diffusion sont plus importantes à 658°C alors que les pertes par diffusion les plus faibles sont obtenues à une température intermédiaire de 637°C. Si nous supposons que le coefficient de diffusion β est constant et que le courant limite dépend de la température, les valeurs du produit βj_{lim}obtenues dans le Tableau 3.4 ne sont pas alors cohérentes vis-à-vis de la variation de la température. La valeur de ce produit pour la température maximale 658°C est inférieure aux

valeurs obtenues pour 637°C et 625°C, mais supérieure à celle obtenue à 612°C. Il est donc difficile de conclure, dans le cas d'un coefficient de transfert de charge α libre, sur la pertinence de la représentativité des pertes par diffusion.

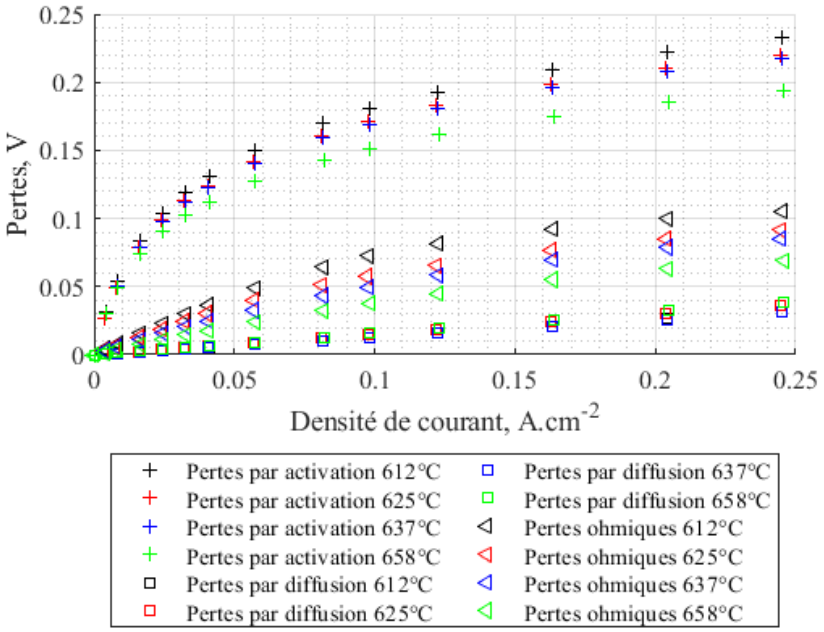


Figure 3.12 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation courbe à courbe avec α libre

Le tableau 3.4 montre également que les différentes valeurs obtenues de α sont plutôt supérieures à 0,5. Nous obtenons un α de 0,66 pour la température la plus faible 612°C et un α de 0,85 pour la température la plus élevée 658°C. Une croissance du paramètre α en fonction de la température apparaît et est à comparer à une faible variation, voire une variation non monotone, du paramètre j_0 par rapport au cas précédent. Cette incohérence peut être liée à celle observée sur le produit βj_{lim}. La forte corrélation entre le paramètre α et le courant d'échange j_0 peut influencer fortement le résultat de l'identification. Effectivement, **le fait de libérer le paramètre α et de considérer qu'il est dépendant de la température rend le problème d'identification très multimodal. L'unicité du jeu de paramètres donnant lieu à un très bon résultat d'identification n'est pas donc garantie.**

Enfin, il est important de signaler qu'il faut rester vigilant sur les résultats et les incohérences obtenus compte tenu que nous avons fait l'hypothèse, dans cette étape de la modélisation, que la température est constante tout au long de chaque courbe de polarisation. La prise en compte de la variation de la température tout au long de la courbe de polarisation sera étudiée dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

3.6 Modélisation multi-courbes ou simultanée

Tel que nous l'avons mentionné en début de ce chapitre, même s'il est évident que le coefficient de transfert de charge α dépend de nombreux paramètres comme le catalyseur et les matériaux d'électrodes et d'électrolyte, sa dépendance à la température est très peu documentée dans la littérature. **Il nous semble alors plus judicieux de considérer dans la suite un seul coefficient de transfert de charge, indépendant de la température, et donc commun à**

toutes les courbes de polarisation. La modélisation courbe à courbe précédente a donné lieu à une valeur de α différente pour chaque courbe polarisation. Le fait de considérer plusieurs courbes de polarisation, obtenues avec des conditions opératoires différentes, de manière simultannée lors du processus d'identification permet de déterminer une seule valeur de α commune à toutes les courbes. Nous parlons donc d'une modélisation multi-courbes de polarisation. Cette idée de modélisation multi-courbes / multi-conditions opératoires a été introduite dans la thèse d'I. Labach [Lab16] et a été utilisée également dans la thèse d'A. Pessot [Pes20]. L'idée consiste à déterminer les paramètres du modèle en utilisant plusieurs courbes de polarisation effectuées avec des conditions opératoires différentes. Les paramètres indépendants des conditions opératoires sont donc communs à toutes les courbes et leur identification demeure plus facile alors que la dépendance des autres paramètres aux conditions opératoires pourra être modélisée par des lois empiriques ou physiques permettant de modéliser directement la sensibilité des performances de la pile aux conditions opératoires. En plus de la séparation des pertes au sein de la pile, ce type de modèle peut servir également à la prédiction du comportement de la pile en fonction des conditions opératoires. Lors de ces présents travaux de thèse, la seule condition opératoire considérée variable est la température de référence de chaque courbe de polarisation. Seul le paramètre α sera commun aux quatre courbes de polarisation. La dépendance de la densité de courant d'échange j_0 et du produit βj_{lim} à la température donnera lieu à un jeu de paramètres (j_0, βj_{lim}) pour chaque température de référence, c'est-à-dire pour chaque courbe de polarisation. A titre de rappel, nous faisons encore l'hypothèse que la température du stack reste constante lors du traçage de la courbe de polarisation. La fonction objective à minimiser devient ici la somme des fonctions objectives calculées pour chaque courbe de polarisation selon l'équation (3.16).

3.6.1 Modélisation avec identification directe de j_0

Dans cette sous-section, nous effectuons une identification paramétrique sur les quatre courbes de polarisation de manière simultanée. Il s'agit alors d'un problème d'optimisation à 9 paramètres : α, quatre j_0 et quatre produits βj_{lim}. Les résultats d'identification sont donnés respectivement par la figure 3.13 et le Tableau 3.5. **Que ce soit sur le plan de l'erreur relative absolue moyenne ou maximale, les résultats obtenus sont très satisfaisants et nettement meilleurs, en termes de précision, à l'identification courbe à courbe effectuée avec α libre.** L'algorithme d'optimisation converge vers une seule valeur de α de 0,72 commune à toutes les courbes.

Température (°C)	α	j_0 (mA.cm^{-2})	βj_{lim} (A.cm^{-2})	Erreur relative moyenne ξ_{moy} (%)	Erreur relative maximale ξ_{max} (%)
612	0,719	3,643	0,201	$1{,}094 \times 10^{-3}$	$3{,}193 \times 10^{-3}$
625		4,077	0,235	$1{,}198 \times 10^{-3}$	$2{,}581 \times 10^{-3}$
637		4,364	0,299	$0{,}887 \times 10^{-3}$	$1{,}620 \times 10^{-3}$
658		5,079	0,540	$0{,}786 \times 10^{-3}$	$2{,}395 \times 10^{-3}$

Tableau 3.5 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyenne et maximale obtenues lors de l'identification multi-courbes avec identification directe de j_0

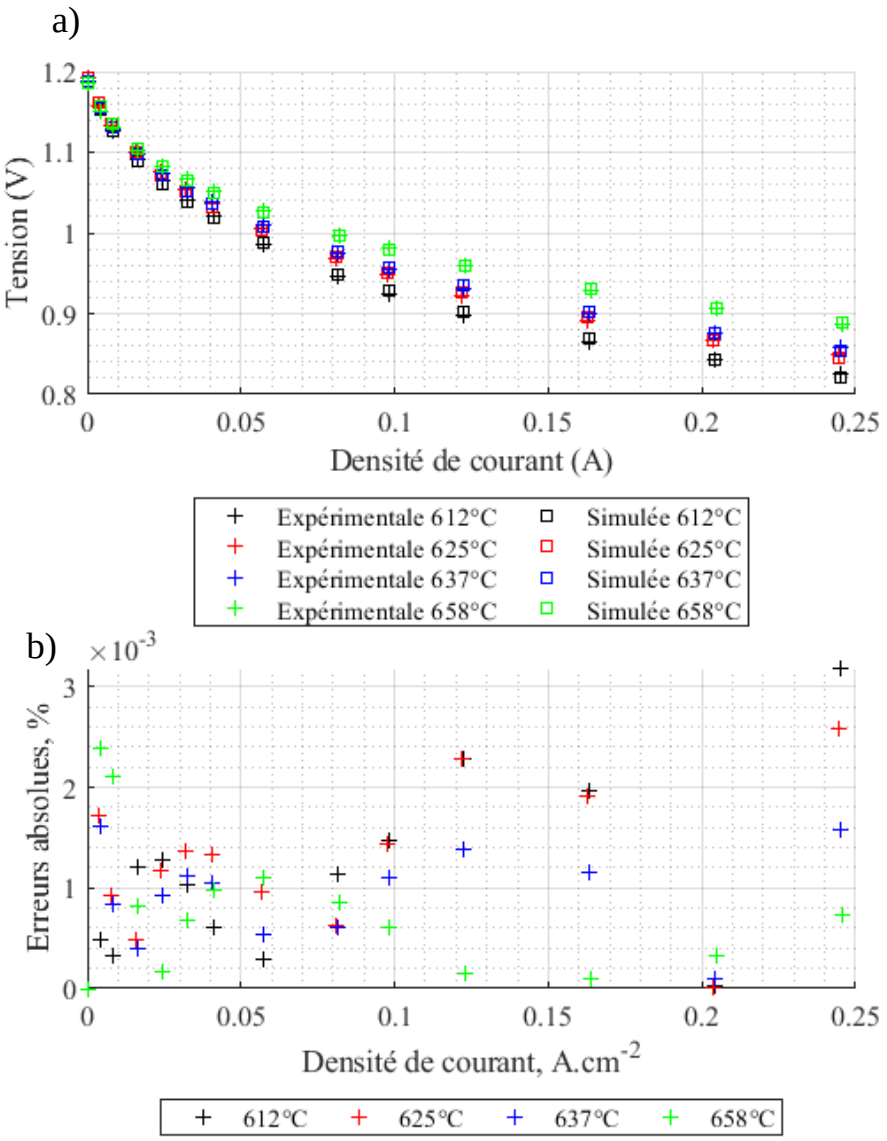


Figure 3.13 : Résultats de la modélisation multi-courbes avec identification directe de j_0
a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température
b) Erreurs relatives absolues pour chaque température

La figure 3.14 donne la répartition des pertes, obtenues grâce au modèle, pour les différentes courbes de polarisation. Là aussi une bonne cohérence de l'évolution des pertes en fonction de la température est obtenue. Les pertes par diffusion semblent être les pertes minoritaires dans le stack en les comparant avec les pertes ohmiques et les pertes d'activation. De plus, les pertes par diffusion diminuent en fonction de la température, ce qui semble plus logique par rapport au résultat obtenu dans la section précédente avec un paramètre α différent pour chaque courbe de polarisation.

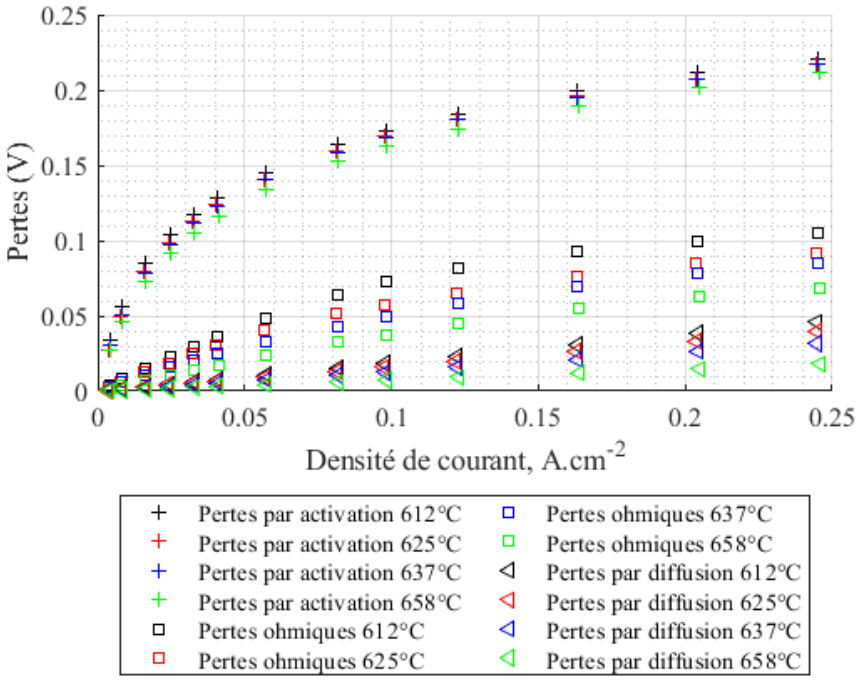


Figure 3.14 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation multi-courbes avec identification directe de j_0

Le tableau 3.5 montre une croissance du produit βj_{lim} en fonction de la température ; là aussi, si nous considérons un coefficient de diffusion β constant et commun aux quatre courbes, nous obtenons une croissance de la densité du courant limite j_{lim} en fonction de la température, ce qui est conforme avec la littérature.

En ce qui concerne les pertes ohmiques, nous rappelons que ces dernières ne font pas partie du processus d'identification car la résistance ohmique est mesurée par voie expérimentale. La non-linéarité observée sur les pertes ohmiques est due à la variation de la résistance ohmique en fonction de la température interne du stack lors du tracé de la courbe de polarisation.

Le tableau 3.5 montre également une croissance de la densité du courant d'échange j_0 en fonction de la température, croissance qui nous semble cohérente et attendue. Les pertes d'activation, représentées sur la figure 3.14, montrent également une évolution cohérente en fonction de la température. Sur la figure 3.15, nous avons représenté l'évolution de la densité du courant d'échange j_0 en fonction de la température. Sur cette même figure, nous avons également tracé deux courbes de tendance afin de modéliser l'évolution de j_0 par deux lois empiriques de type Arrhenius. La première loi est celle de l'équation (3.7) qui considère le coefficient devant le terme exponentiel et noté A constant ($j_0 = A\ exp(-E_{act}/R\ T)$), alors que la deuxième loi considère une dépendance linéaire de ce coefficient à la température ($j_0 = A'\ T\ exp(-E_{act}/R\ T)$). A partir des valeurs de j_0 obtenues lors de l'identification multi-courbes précédente, nous avons effectué une identification paramétrique cette fois-ci pour les paramètres de chaque loi d'Arrhenius : A et E_{act} pour la première loi et A' et E_{act} pour la deuxième. Nous constatons que l'évolution de j_0, sur la plage de température expérimentée, suit effectivement une loi de type Arrhenius. Les deux lois aboutissent à des résultats très satisfaisants en termes d'erreur et il est très difficile de juger la pertinence de l'une par rapport à l'autre compte tenu du faible nombre de valeurs de j_0 utilisées.

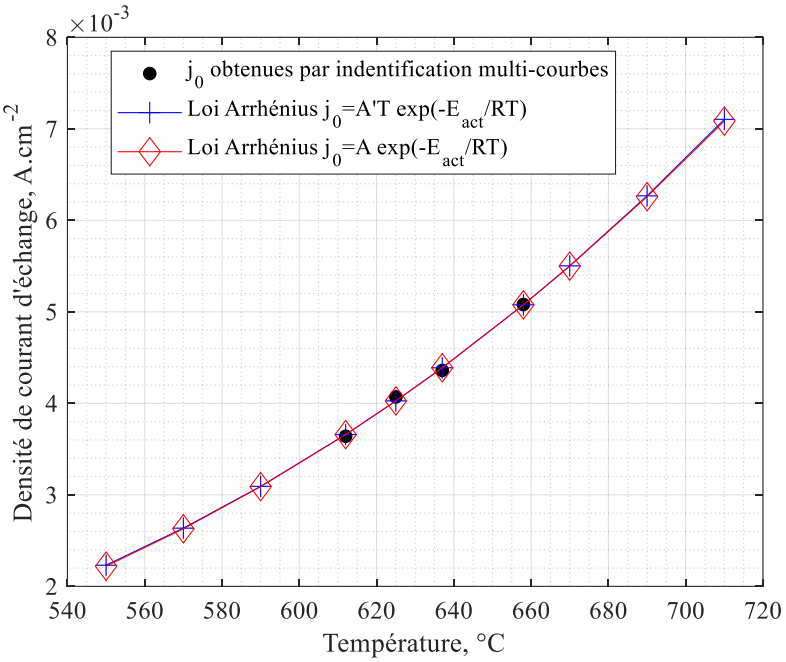


Figure 3.15 : Evolution de la densité de courant d'échange j_0 en fonction de la température et approximation par deux courbes de tendance de type Arrhenius (A=2,77A.cm^{-2} et E_{act}=49kJ.mol^{-1} ; A'=1,1mA.cm^{-2} e E_{act}=41kJ.mol^{-1})

3.6.2 Modélisation avec identification de j_0 via une loi empirique de type Arrhenius

Si dans la sous-section précédente nous avons procédé à la détermination directe des valeurs des courants d'échange j_0 pour chaque courbe de polarisation, nous proposons dans cette sous-section d'identifier les deux paramètres d'une loi de type Arrhenius en plus du produit βj_{lim} lors du processus d'indentification multi-courbes. Nous avons choisi d'utiliser ici la deuxième loi d'Arrhenius de paramètres A' et E_{act} ($j_0 = A' T\, exp(-E_{act}/R\, T)$).

Le paramètre α étant toujours pris commun à toutes les courbes, nous disposons alors d'un problème d'optimisation à 7 paramètres : α, A', E_{act} et quatre produits βj_{lim}. L'identification des paramètres d'une loi décrivant l'évolution de j_0 permet de réduire considérablement le nombre de paramètres du modèle à identifier lorsque nous disposons d'un nombre important de courbes de polarisation. Dans cette étude, comme nous n'utilisons que quatre courbes de polarisation, le gain effectué sur le nombre de paramètres n'est pas très important : le nombre de paramètres passe ici de 9 (α, quatre j_0 et quatre produits βj_{lim}) à 7. Mais, cela va dans le bon sens pour limiter les problèmes liés à la multimodalité.

Les résultats d'optimisation sont donnés par le Tableau 3.6 et la figure 3.16. Ces résultats semblent très satisfaisants en termes d'erreur relative absolue moyenne ou maximale pour chaque courbe de polarisation. L'ordre de grandeur de ces erreurs est très semblable au cas précédent avec identification directe de j_0 et la répartition des pertes, donnée par la figure 3.17, est quasiment similaire. Nous obtenons également la même valeur de α, mais nous enregistrons une légère différence dans les produits βj_{lim}. Les ordres de grandeur des paramètres A' et E_{act} restent cohérents avec la littérature.

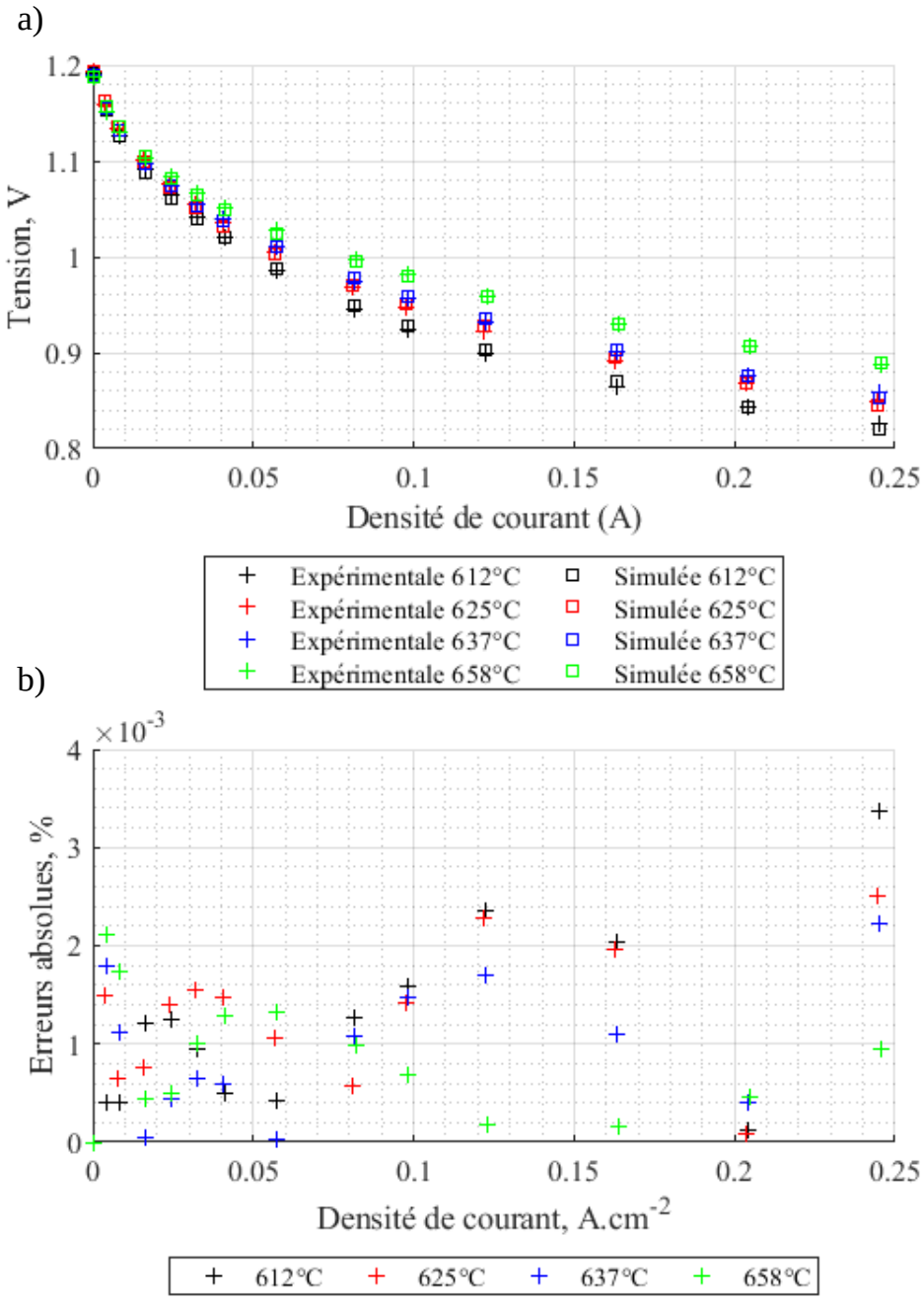


Figure 3.16 : Résultats de la modélisation multi-courbes avec identification de j_0 via une loi de type Arrhenius. a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température. b) Erreurs relatives absolues pour chaque température

Température (°C)	α	A' (mA/cm²/K)	E_{act} (kJ/mol)	βj_{lim} (A.cm^{-2})	Erreur relative moyenne ξ_{moy} (%)	Erreur relative maximale ξ_{max} (%)
612	0,726	3,760	49,556	0,193	$1{,}13 \times 10^{-3}$	$3{,}36 \times 10^{-3}$
625				0,232	$1{,}22 \times 10^{-3}$	$2{,}49 \times 10^{-3}$
637				0,264	$9{,}02 \times 10^{-4}$	$2{,}22 \times 10^{-3}$
658				0,558	$8{,}44 \times 10^{-4}$	$2{,}11 \times 10^{-3}$

Tableau 3.6 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification multi-courbes avec identification de j_0 via une loi de type Arrhenius

Sur la figure 3.18.a, nous donnons une comparaison entre les valeurs de j_0 lors de son identification directe (résultats de la partie 3.6.1) avec les valeurs reconstruites pour chaque température en utilisant les paramètres de la loi d'Arrhenius obtenue. Nous constatons que les valeurs de j_0 obtenues avec la loi d'Arrhenius se trouvent légèrement au-dessus mais la tendance reste similaire, de même pour les ordres de grandeurs qui sont très proches. Nous notons une légère différence sur les valeurs des paramètres : A', passant de 1,1 à 3,76mA.cm^{-2}.K^{-1}, et E_{act} passant de 41 à 49 kJ.mol^{-1}. Cette légère différence s'est traduite par une légère modification des pertes d'activation entre les deux identifications étant donné que le paramètre α a une valeur plutôt proche pour les deux cas. Afin de compenser cette variation des pertes d'activation par rapport au cas de l'identification directe de j_0, l'algorithme d'optimisation a utilisé les pertes de diffusion comme degré de liberté. En effet, les valeurs des produits βj_{lim} se trouvent également légèrement différentes. La figure 3.18.b donne une comparaison des produits βj_{lim} obtenus dans les deux cas d'identification.

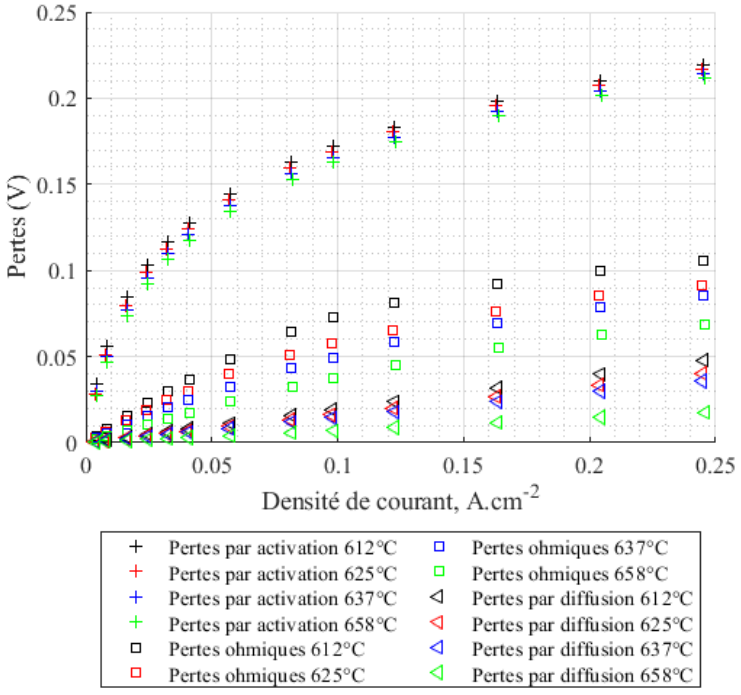


Figure 3.17 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant pour la modélisation multi-courbes avec identification de j_0 via une loi de type Arrhenius

L'utilisation d'une loi de type Arrhenius dans le processus d'identification a prouvé la multimodalité du problème d'optimisation tel que nous l'avons posé. Effectivement, le fait de linéariser les pertes par diffusion et ne pas atteindre, avec encore une fois un grand regret, le coude de diffusion ou des densités de courant plus élevées, rend la séparation des pertes de manière unique quasiment impossible. Toutefois, la répartition que nous avons obtenue ne nous semble pas déraisonnable, et même relativement robuste, même si une légère corrélation a été mise en évidence entre les pertes d'activation et les pertes par diffusion. Pour obtenir des

meilleurs résultats, nous confirmons donc qu'il faut aller plus loin en termes de densités de courant explorées et idéalement essayer d'atteindre le coude de diffusion afin de pouvoir séparer de manière unique non seulement les pertes d'activation et les pertes par diffusion, mais aussi le produit βj_{lim}. Compte tenu des densités de courant explorées lors de cette étude, il apparaît impossible de dissocier les paramètres β et j_{lim}. La figure 3.19 donne, pour 50 identifications successives, les meilleurs résultats obtenus pour le produit βj_{lim} pour la courbe de polarisation effectuée à 612°C. Cette figure donne également les valeurs de β et de j_{lim} choisies par l'algorithme d'optimisation ainsi que la valeur de la fonction objectif[28]. Nous observons sur cette figure que l'algorithme d'optimisation converge vers deux valeurs légèrement différentes : il s'agit d'un minimum local et d'un minimum global. La valeur de la fonction objectif retenue par l'algorithme après ces 50 identifications est bien évidemment le minimum global, autrement dit, la valeur la plus faible de la fonction objective. Le produit βj_{lim} oscille alors entre deux valeurs différentes mais proches correspondant aux deux valeurs de la fonction objectif. Le choix des valeurs de β et j_{lim} semble être très aléatoire tout en gardant une valeur du produit βj_{lim} convenable. Encore une fois, cette analyse nous confirme qu'avec les résultats expérimentaux effectués sur le stack E350 en respectant les recommandations du fabricant, il reste impossible de séparer les deux paramètres β et j_{lim}.

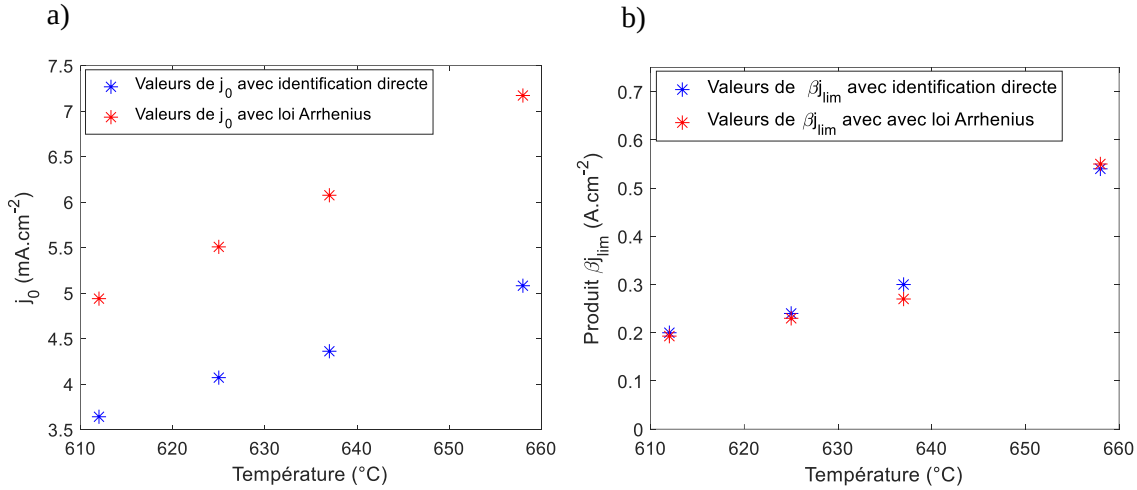


Figure 3.18 : Analyse des paramètres du modèle obtenus pour la courbe de polarisation a) Valeurs de j_0 obtenues lors des modélisations b) Valeurs de βj_{lim} obtenues lors des modélisations

[28] La fonction objective désigne dans le cas de la modélisation multi-courbes la somme des fonctions objectives calculées pour chaque courbe de polarisation selon l'équation 3.16.

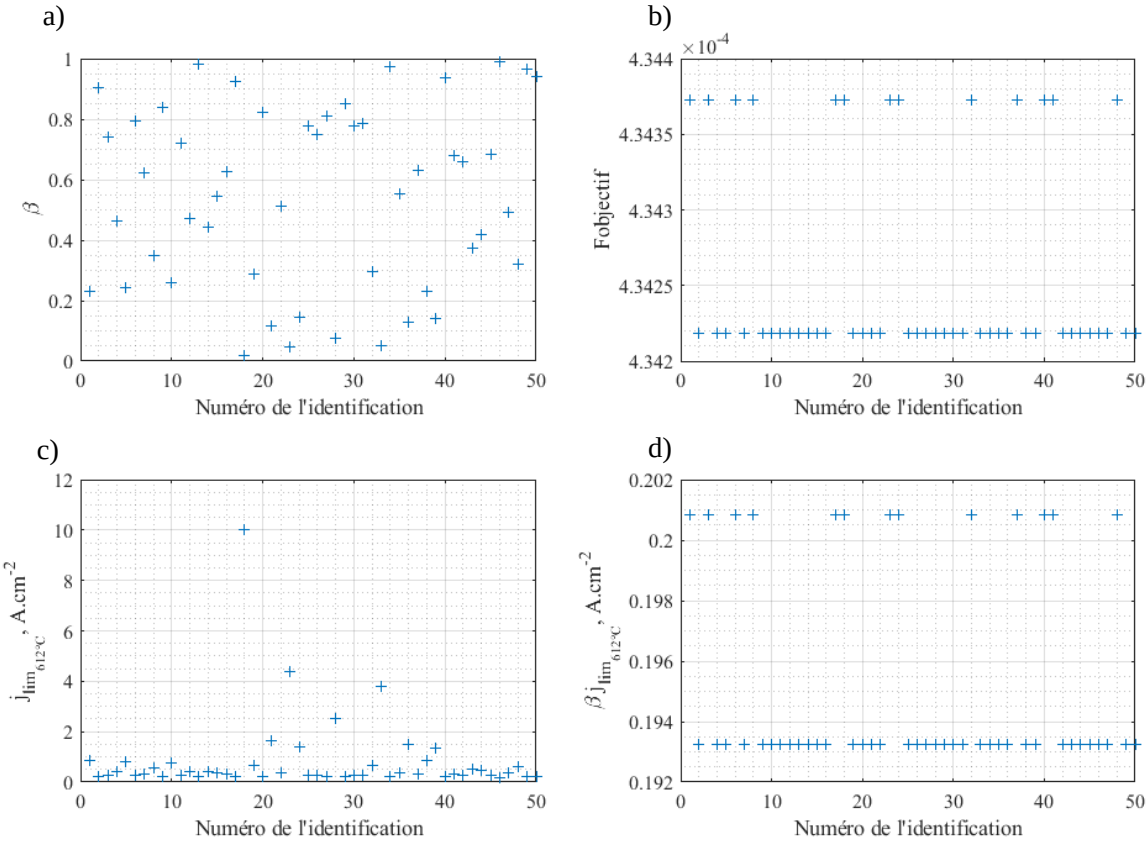


Figure 3.19 : Analyse des paramètres du modèle obtenus pour la courbe de polarisation à 612°C lors de 50 identifications multi-courbes successives
a) Paramètre β, b) Valeur de la fonction objectif, c) Paramètre j_{lim}, d) Produit βj_{lim}

3.7 Conclusion

En début de ce chapitre, nous avons procédé à la définition du modèle quasi-statique que nous souhaitions utiliser dans cette étude et à le positionner par rapport à la littérature. Ce modèle est basé sur le retour d'expérience du laboratoire Laplace en PEMBT et plus récemment en PEMHT. Il s'agit d'un modèle à électrodes non dissociées qui exprime la tension de la pile ou de la cellule moyenne équivalente dans le cas d'un stack comme étant une tension réversible à laquelle sont retranchés trois types de pertes : les pertes d'activation, les pertes par diffusion et les pertes ohmiques.

Après consultation de plusieurs travaux de la littérature pour la technologie SO, il s'avère possible et sans commettre beaucoup d'erreur d'assimiler la tension réversible à la tension à vide. La tension réversible est alors mesurée de manière expérimentale et ceci constitue une première simplification dans le modèle. Ceci étant dit, c'est aussi un moyen de limiter le nombre de paramètres à identifier en évitant ici de traiter l'identification délicate de la pression partielle de la vapeur d'eau.

La deuxième simplification réside dans la détermination expérimentale des pertes ohmiques à travers une mesure de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cela s'est avéré indispensable compte tenu de leur forte sensibilité à la température qui a été considérée constante, ici par hypothèse simplificatrice, le long de la courbe de polarisation,

mais qui ne l'est pas en réalité comme nous l'avons signalé et comme nous allons le constater en profondeur dans le chapitre 4. Leur évolution non linéaire avec le courant, introduite via les mesures dans notre modélisation, n'aurait pu être aussi bien considérée quelle que soit l'approche que nous aurions pu proposer.

Une des difficultés majeures de ce modèle réside dans la modélisation des pertes d'activation. En effet, ces pertes sont régies par la loi de Butler-Volmer, ce qui rend l'expression analytique des pertes d'activation en fonction de la densité de courant difficile à obtenir compte tenu du caractère non inversible de cette loi de manière générale. Plusieurs approximations sont utilisées dans la littérature afin d'inverser cette loi, mais malheureusement, dans la gamme de température du stack étudié et plus généralement pour des technologies de piles SO de deuxième génération ou à températures intermédiaires, ces approximations trouvent rapidement leurs limites. Si l'approximation de Tafel est la plus utilisée en PEMBT, voire aussi en PEMHT, en SO, cette approximation n'est plus valable compte tenu de l'ordre de grandeur de la densité de courant d'échange j_0 nettement supérieur à celui relevé en PEMBT. Quant à l'approximation linéaire de la loi de Butler-Volmer, même si cette dernière a été utilisée pour les piles SO de première génération, son application pour les piles de deuxième génération devient non satisfaisante. Certains auteurs de la litérature considèrent un coefficient de transfert de charge α égal à 0,5, ce qui permet d'inverser analytiquement la loi de Butler-Volmer. Cependant, cette hypothèse n'est pas tout à fait raisonnable car ce coefficient α est fortement dépendant du catalyseur et des propriétés des matériaux de la pile. Le fait de partir d'un *a priori* sur sa valeur rend le modèle très réducteur. Afin de pallier ce problème d'inversion de la loi de Butler-Volmer, nous avons procédé à une résolution numérique, solution qui a donné satisfaction lors de la modélisation des courbes de polarisation. Les paramètres à identifier pour les pertes d'activation sont donc α *et* j_0.

En ce qui concerne les pertes par diffusion, nous avons utilisé un modèle basé sur une loi de Fick et développé pour la PEMBT par le laboratoire Laplace. La modélisation fait apparaître deux paramètres à identifier : le coefficient de diffusion empirique β et la densité de courant limite j_{lim}. Au regard des faibles densités de courant explorées lors de notre étude, nous avons procédé à la linéarisation des pertes par diffusion. Malheureusement, cette linéarisation rend impossible la séparation des paramètres à identifier β et j_{lim}. Nous procédons donc à l'identification du produit βj_{lim}.

Pour finir avec les hypothèses que nous avons posées pour le modèle quasi-statique, nous avons négligé les phénomènes parasites, en particulier les pertes par courant de crossover, et nous avons fait l'hypothèse que la température reste constante tout le long de la courbe de polarisation, hypothèse qui sera discutée dans le chapitre suivant comme déjà dit à plusieurs reprises.

En se basant sur ce modèle quasi-statique, nous avons procédé à l'identification de ses paramètres en utilisant quatre courbes de polarisation expérimentales obtenues à des températures de référence différentes.

Dans une première approche dite « courbe à courbe », nous avons procédé à la détermination d'un jeu de paramètres pour chaque courbe de polarisation. Les résultats obtenus apparaissent incohérents et en particulier, le paramètre α est différent d'une courbe à une autre alors que sa dépendance à la température est très peu documentée dans la littérature.

Nous avons donc employé une deuxième approche de modélisation dite « multi-courbes » qui consiste à utiliser simultanément toutes les courbes de polarisation avec un paramètre α commun. Les résultats de cette approche ont montré une très bonne cohérence et le modèle ainsi proposé s'est avéré capable de reproduire les performances du stack, malgré la forte hypothèse considérant que la température est constante tout au long de la courbe de polarisation. Nous avons pu, au final, modéliser la dépendance à la température des pertes d'activation par une loi physique proposée dans la littérature. Toutefois, la séparation obtenue des pertes d'activation et des pertes par diffusion reste imparfaite bien que déjà plutôt satisfaisante. Malgré toutes nos simplifications progressives, le problème reste en effet multimodal et une corrélation entre les pertes d'activation et les pertes par diffusion n'a pu être que partiellement limitée. Au final, malgré quelques petites réserves de prudence, le modèle final proposé, ainsi que l'approche d'identification paramétrique associée, est jugée très satisfaisante, tout particulièrement dans un contexte d'étude de systèmes basés sur la technologie SO.

Dans le chapitre suivant, nous reprenons la modélisation de ce stack avec une prise en compte de la variation de la température en fonction de la densité du courant tout au long des courbes de polarisation.

4 *Prise en compte de l'évolution de la température le long de la courbe de polarisation et modélisation dynamique du stack*

4.1 Introduction

Au niveau de ce chapitre, nous nous intéressons à la modélisation quasi-statique du stack E350 en tenant compte de la variation de la température en fonction de la densité du courant lors du tracé de la courbe de polarisation. Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, la température moyenne des gaz de sortie, considérée ici comme température de référence à laquelle la courbe de polarisation est obtenue, n'est pas une bonne image de la température interne du stack. Toutefois, la mesure de cette température interne n'est pas évidente si le stack n'est pas équipé d'un ou de plusieurs thermocouples placés au niveau des différentes cellules. Nous proposons dans ce chapitre une méthode expérimentale permettant d'estimer la température interne du stack sans avoir recours à des thermocouples placés au sein de ce dernier. Cette méthode considère que la résistance ohmique est une bonne image de la température du stack et nécessite donc une étude expérimentale préalable afin de cartographier la résistance ohmique du stack, mesurée par spectroscopie d'impédance, en fonction de sa température.

Une troisième campagne d'essais, que nous n'avons pas encore introduite dans ce manuscrit, a été réalisée. Elle a consisté à obtenir quatre courbes de polarisation à des températures différentes avec des spectroscopies d'impédance tout le long de ces courbes. Ce sont ces données expérimentales que nous allons utiliser pour déterminer les paramètres du modèle quasi-statique avec prise en compte de la variation de la température en fonction du courant. Les résultats de ce modèle seront ensuite comparés au modèle quasi-statique du chapitre 3 considérant une température constante lors du tracé de chaque courbe de polarisation.

Plutôt prospective, la fin de ce chapitre est consacrée à la modélisation dynamique du stack E350 via la modélisation des spectroscopies d'impédance électrochimique. Dans un premier temps, nous évaluerons l'applicabilité du modèle dynamique développé au Laplace pour la PEMBT au cas de la pile SO. Dans un second temps, nous aurons recours à un deuxième modèle issu de la littérature permettant d'attribuer un sens physique aux différentes signatures des spectres d'impédance.

4.2 Modèle quasi-statique dépendant de la température

Dans l'objectif de pouvoir prendre en compte l'évolution de la température au sein du stack lors du tracé de la courbe de polarisation, nous devons déterminer l'ensemble des paramètres du modèle quasi-statique dépendant de la température. Le modèle quasi-statique, utilisé jusqu'ici dans ce manuscrit, est donné par l'équation (4.1). Tout le long de la courbe de polarisation, la tension aux bornes de la pile va dépendre à la fois du courant débité et de la température à laquelle se trouve la pile lorsqu'elle fournit ce courant.

$$V_{pac}(I,T) = V_{ocv}(T) - \eta_{act}(I,T) - \eta_{diff}(I,T) - \eta_{ohm}(I,T) \qquad (4.1)$$

Avec :

V_{pac} : Tension de la cellule moyenne équivalente [V]
V_{ocv} : Tension à vide [V]
η_{act} : Pertes par activation [V]
η_{diff} : Pertes par diffusion [V]
η_{ohm} : Pertes ohmiques [V]
I : Courant débité par le stack [A]
T : Température de fonctionnement du stack [K].

Dans la suite, nous allons reprendre tous les éléments du modèle quasi-statique en étudiant la dépendance de ces derniers à la température de fonctionnement du stack.

4.2.1 Tension à vide

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 3, les essais expérimentaux, lors de ces travaux de thèse, sont réalisés sans aucune humidification des gaz à l'entrée du stack. Il en résulte donc une difficulté dans le calcul théorique de la tension réversible. La consultation de la littérature nous a permis, sans commettre beaucoup d'erreur, d'approximer cette tension réversible à la tension à vide mesurée. La dépendance de cette tension à vide à la température, sera déterminée ici par voie expérimentale. Autrement dit, une étude exploratrice est nécessaire pour cartographier l'évolution de l'OCV en fonction de la température et déduire ensuite la loi de variation la plus adéquate, loi utile pour déterminer la valeur de l'OCV lorsque la température varie par exemple lors du tracé de la courbe de polarisation. La figure 4.1 donne l'évolution de la tension à vide de la cellule moyenne équivalente du stack[1] E350 OCV_{stack_moyen} pour différentes températures allant de 592,4°C à 690°C.

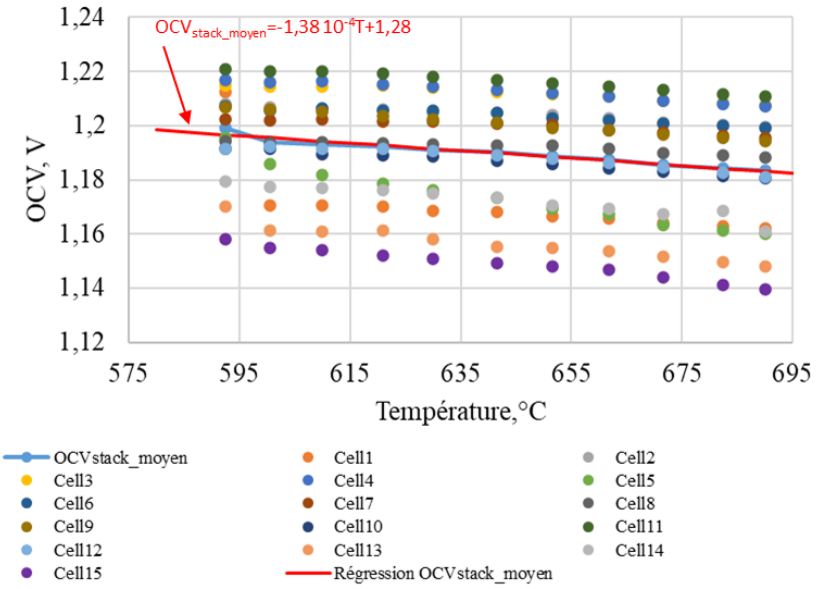


Figure 4.1 : Cartographie de la tension à vide du stack E350 en fonction de la température

[1] Ceci correspond à la tension à vide mesurée aux bornes du stack divisée par le nombre de cellules, ici 15 cellules.

Nous affichons également sur cette figure l'évolution des tensions cellules. Nous signalons que chaque mesure a été faite après un temps de stabilisation à l'OCV de 35 minutes, temps nécessaire pour que la température du stack demeure constante. Les résultats expérimentaux de la figure 1.4 montrent une dépendance linéaire de l'OCV à la température. Une régression linéaire nous a permis d'obtenir l'équation (4.2) décrivant la variation de l'OCV de la cellule moyenne équivalente du stack E350 en fonction de sa température. Nous tenons tout de même à signaler que cette dépendance linéaire de l'OCV à la température était attendue au regard de l'hypothèse assimilant l'OCV à la tension réversible.

$$OCV_{stack_moyen}(T) = -1.38\ 10^{-4}T + 1.28 \tag{4.2}$$

4.2.2 Pertes d'activation

Les pertes d'activation sont régies par la loi de Butler-Volmer dans laquelle nous faisons apparaître la dépendance de la densité de courant d'activation j_0 à la température par une loi d'Arrhenius de paramètres *A'* et E_{act} comme nous l'avons déjà fait au chapitre 3.

$$j_{pac} = j_0 \exp\left(\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} * \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} * \eta_{act}\right)\right) \tag{4.3}$$

$$\text{et } j_0 = A'T exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)$$

Avec :

j_{pac} : Densité de courant [A.cm^{-2}]
α : Coefficient de transfert de charge [-]
n : Nombre d'électrons échangés (n = 2) [-]
F : Constante de Faraday 96485 [C.mol^{-1}]
R : Constante des gaz parfaits 8.314 [J.mol^{-1}.K^{-1}]
E_{act} : Energie d'activation [J.mol^{-1}]
A' : Coefficient indépendant de la température [A.cm^{-2}.K^{-1}].

Compte tenu de la prise en compte de l'évolution de la température tout le long de la courbe de polarisation lors de sa modélisation, l'inversion numérique[2] de la loi de Butler-Volmer se voit un peu plus compliquée. En effet, cette inversion numérique doit se faire ici pour plusieurs valeurs de température incluses dans la plage de variation de cette dernière lors du tracé de la courbe de polarisation. Une discrétisation fine de la température est nécessaire pour avoir de meilleures précisions, mais ceci est au détriment du temps de calcul. Autrement dit, pour un jeu de paramètres donné (α, *A'*, E_{act}), une cartographie des pertes d'activation en fonction de la densité de courant et de la température sera établie. Une interpolation linéaire sera utilisée lorsque le courant et/ou la température seront différents des points utilisés pour obtenir la cartographie. La figure 4.2 donne une illustration du calcul numérique des pertes d'activation en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs de la température entre 600 et 1000°C[3].

[2] Méthode présentée au chapitre 3 afin d'exprimer les pertes d'activation en fonction du courant de la cellule.
[3] Plage très large par rapport aux valeurs expérimentées dans ces travaux mais utilisée ici pour l'illustration.

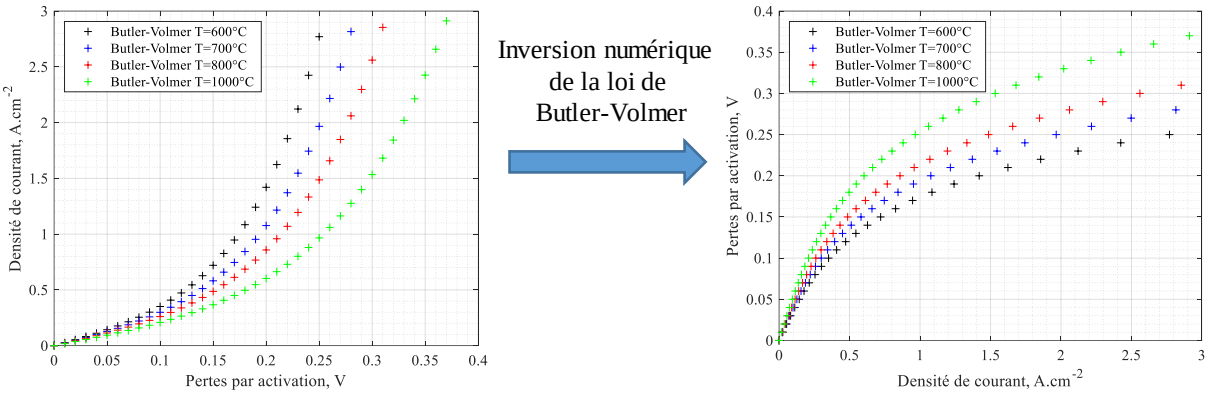


Figure 4. 2 : Illustration du calcul numérique des pertes d'activation en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs de température

*4.2.3 **Pertes par diffusion***

En ce qui concerne les pertes par diffusion, nous utilisons le modèle présenté au chapitre 3 avec une dépendance linéaire de ces pertes à la densité du courant j_{pac} lorsque cette dernière est largement inférieure au courant limite j_{lim}. Nous rappelons que c'est bien notre cas de figure étant donné que, dans le respect des recommandations du fabricant du stack E350 testé, la densité de courant maximale est relativement faible (0,25 A.cm^{-2}). Cependant la linéarisation des pertes par diffusion selon l'équation (4.4) rend impossible l'identification des paramètres β et j_{lim}. C'est le produit βj_{lim} qui sera donc identifié.

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{\beta n F j_{lim}} j_{pac} \tag{4.4}$$

Avec :

β : Paramètre structurel [-]

j_{lim}: Densité de courant limite de diffusion [A.cm^{-2}].

En se basant sur la littérature SOFC, nous constatons que les pertes par diffusion varient peu avec la température [Leo10], [Die17], [Die20], [Hay13]. De ce fait, nous avons jugé peu pertinent de modéliser la dépendance du paramètre j_{lim} à la température lorsque cette dernière varie tout au long de la courbe de polarisation. Nous considèrerons donc un j_{lim} constant pour chaque courbe de polarisation, autrement dit pour chaque température de référence. Nous restons toutefois vigilants à cette hypothèse dans l'analyse des résultats obtenus dans les sections suivantes.

*4.2.4 **Pertes ohmiques***

Comme nous l'avons déjà présenté au chapitre 3 de ce manuscrit, les pertes ohmiques sont modélisées par une simple loi d'Ohm[4]. La résistance ohmique, considérée globalement dans nos travaux, est toujours mesurée de manière expérimentale par spectroscopie d'impédance tout

[4] Voir chapitre 3, paragraphe 3.3.4.

le long de la courbe de polarisation. La dépendance alors des pertes ohmiques à la température est systématiquement prise en compte dans la valeur de la résistance ohmique mesurée.

4.3 Méthode de mesure indirecte de la température

4.3.1 Mesure indirecte de la température par cartographie de la résistance ohmique du stack

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce chapitre, la température du stack est susceptible d'évoluer tout le long du tracé de la courbe de polarisation, autrement dit, en fonction du courant débité par le stack. Signalons que certains stacks Elcogen sont équipés de thermocouples de mesure de la température interne ou plus précisément des températures de certaines cellules. Néanmoins, le stack E350 à notre disposition pour les essais expérimentaux relatifs à ces travaux de thèse ne dispose malheureusement pas de cette option. Nous n'avons donc aucun moyen de mesurer directement la température interne du stack lorsque ce dernier débite un courant, sauf la mesure de la température des gaz via des thermocouples placés en entrée et en sortie de stack. Toutefois, nous avons montré au chapitre 2, en nous basant sur un résultat d'essai fourni par Elcogen, que la température relevée sur les gaz de sortie du stack est très vraisemblablement supérieure à la température interne du stack d'environ 50°C, écart qui nous paraît relativement important. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous proposons dans cette sous-section une approche d'estimation de la température interne du stack dans le cas où nous ne disposons pas de thermocouples placés à l'intérieur de ce dernier.

La méthode d'estimation de la température interne du stack se base sur la mesure de sa résistance ohmique, mesure souvent réalisée par spectroscopie d'impédance tout le long de la courbe de polarisation, plus précisément à la fin de chaque palier de courant. Effectivement, la résistance ohmique, dite aussi résistance haute fréquence[5] lorsque nous utilisons un vocabulaire lié à la spectroscopie d'impédance, dépend directement de la température [Zhu03], [Leo10], [Cos04], [An12] et semble donc un très bon indicateur de la température interne du stack. Dans ce sens, nous proposons de faire une cartographie de la résistance ohmique du stack en fonction de sa température interne. N'ayant pas de thermocouple placé directement à l'intérieur du stack, nous proposons de profiter d'un point de fonctionnement particulier : l'« OCV[6] ».

Précisons qu'à l'OCV, et après un temps de stabilisation suffisant estimé ici à plus d'une heure, nous pouvons considérer que la température interne du stack $T_{interne_stack}$ est identique à la température des gaz de sortie[7] appelée, dans les chapitres précédents, température de fonctionnement[8] du stack T_{stack}. La figure 4.3 montre que les températures des gaz d'entrée et de sortie, après un temps de stabilisation à l'OCV suffisant, sont confondues, alors que ces mêmes mesures de températures présentent des écarts lorsque le stack débite un courant. Ceci

[5] Voir Chapitre 2

[6] Open Circuit Voltage

[7] Nous rappelons au lecteur que même à l'OCV, le stack est balayé par un mélange H2/N2 coté anodique et par de l'air coté cathodique.

[8] Dans le chapitre 2 et le chapitre 3, nous avons considéré que la température de fonctionnement T_{stack} correspond à la valeur moyenne des températures des gaz de sortie à l'OCV, même si ces deux valeurs sont relativement très proches. Toutefois, lorsque le temps de stabilisation à l'OCV n'est pas suffisamment important, les températures des gaz de sortie se trouvent légèrement différentes. C'est pour cette raison que nous avons considéré que T_{stack} est la moyenne des températures de sortie.

permet donc de consolider notre hypothèse : à l'OCV et après un temps de stabilisation suffisant, $T_{interne_stack} = T_{stack}$.

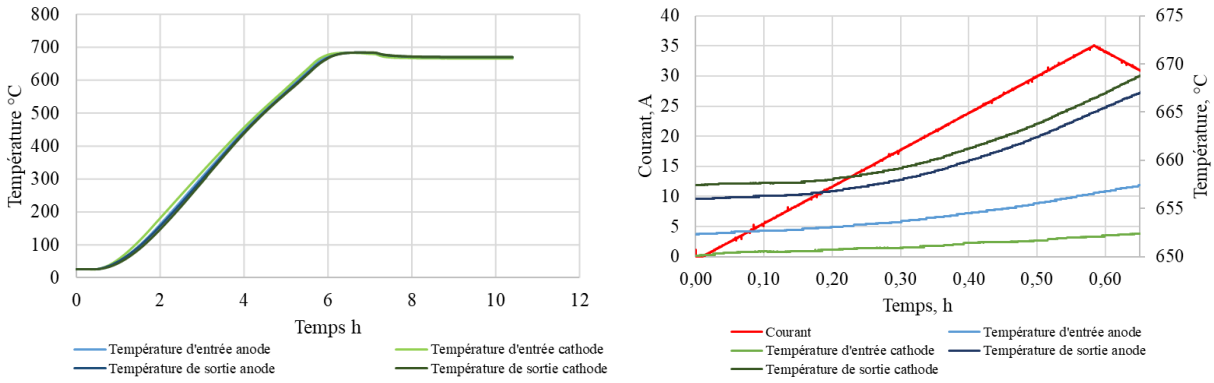


Figure 4.3 : Evolution de la température des gaz de sortie lors de la montée de la température puis à l'OCV (courbe de gauche) et lors de l'évolution du courant débité par le stack (courbe de droite)

Revenons donc à la cartographie de la résistance ohmique en fonction de la température interne du stack qui est rendue possible si nous nous plaçons à l'OCV. Néanmoins, réaliser une spectroscopie d'impédance à l'OCV, autrement dit à courant égal à zéro, n'est pas évident et risque d'amener le stack à fonctionner en mode « électrolyseur » durant les phases négatives du courant d'excitation. C'est pour cette raison que nous allons effectuer les spectroscopies d'impédance pour différentes températures à une densité de courant non nulle mais extrêmement faible. Soulignons que la mesure de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance s'effectue après un temps de stabilisation *a minima* égal à une heure. De plus, nous considérons que l'effet de la densité du courant à laquelle nous effectuons la spectroscopie d'impédance est négligeable sur l'évolution de la température interne du stack compte tenu à la fois de l'inertie thermique du stack et de la rapidité de la mesure de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance même si ce courant déclenche une petite réaction exothermique en toute rigueur. En effet, nous utilisons une spectroscopie d'impédance dite « ciblée » qui consiste à réduire la plage de variation de la fréquence du signal d'excitation uniquement à des fréquences élevées permettant ainsi de couper l'axe des réels dans le diagramme de Nyquist, d'où des temps de réalisation très rapides. Afin de mettre au point le protocole expérimental, nous avons effectué une étude exploratrice à l'OCV pour bien déterminer la valeur de la densité du courant à laquelle nous allons réaliser la spectroscopie d'impédance, l'amplitude du signal d'excitation ainsi que sa plage de variation en fréquence afin d'obtenir des résultats exploitables et précis.

La figure 4.4 donne les résultats expérimentaux de la cartographie de l'évolution de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction de différentes valeurs de la température interne de ce dernier. Nous signalons que la spectroscopie d'impédance est réalisée uniquement sur le stack en relevant le courant et la tension stack à

l'aide du Diagnostack[9]. Les valeurs de la résistance ohmique affichées sur la figure 4.4 correspondent donc à la résistance ohmique du stack divisée par le nombre de cellules[10].

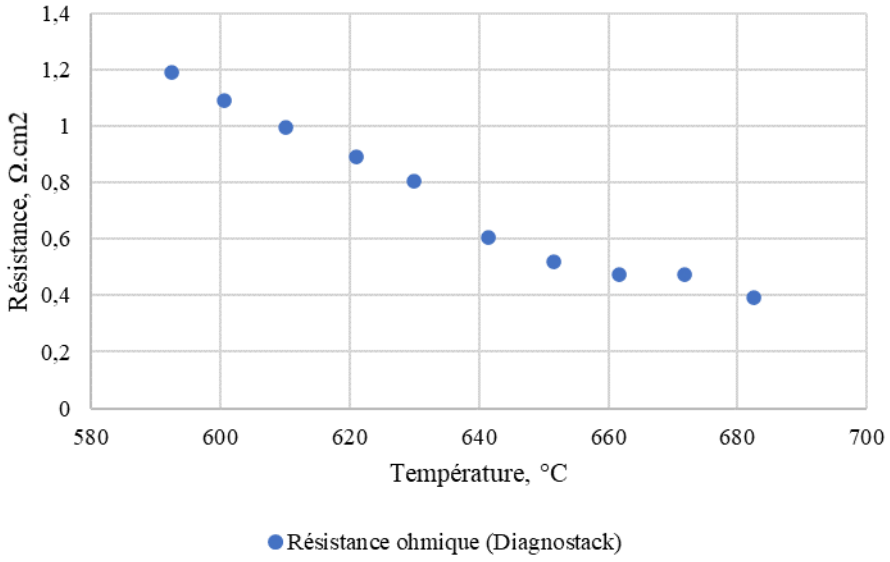


Figure 4.4 : Résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack E350 obtenue par spectroscopie d'impédance pour différentes températures à un point de fonctionnement très proche de l'OCV soit 4mA.cm^{-2}

La cartographie ainsi obtenue va nous permettre de déterminer la température interne du stack à partir de la mesure expérimentale de la résistance ohmique et ce, quel que soit le point de fonctionnement et sans faire appel à l'usage de thermocouples placés directement à l'intérieur du stack. Cela suppose au final que la résistance ohmique ne dépende que de la température et aucunement du courant[11].

Toutefois, cette méthode, particulièrement très utile pour la prise en compte de la variation de la température interne du stack tout le long de la courbe de polarisation lors de la modélisation quasi-statique de ce dernier, présente deux inconvénients ou plutôt deux limites.

La première consiste au fait que cette cartographie dépend fortement de l'état de santé du stack et ne prend pas en compte le vieillissement de ce dernier. Il est donc nécessaire de refaire cette cartographie à chaque fois où nous voulons modéliser les performances du stack avec une prise en compte de la variation de la température. Nous tenons à signaler que le fonctionnement à l'OCV en SOFC avec des longues durées de stabilisation pour l'obtention de cette cartographie n'est pas dégradant pour le stack contrairement à la PEMBT et à la PEMHT pour lesquelles le fonctionnement à l'OCV provoque des phénomènes dégradants tels que l'oxydation du platine et surtout la corrosion du carbone.

[9] Outil de réalisation de la spectroscopie d'impédance, voir chapitre 2.

[10] A titre de rappel, le stack Elcogen E350 comporte 15 cellules.

[11] Pour les PEMBT, dans une moindre mesure pour les PEMHT, la résistance ohmique est fonction du courant ; en effet, pour les PEMBT, la résistance de la membrane va dépendre de la quantité d'eau qu'elle contient, quantité d'eau interne qui est reliée à la quantité d'eau présente dans la pile, et donc liée au courant débité par la pile à combustible.

La deuxième limite réside dans le fait que cette méthode nous donne uniquement l'évolution de la température moyenne du stack en fonction du point de fonctionnement. Plus précisément, avec une simple mesure de la résistance ohmique du stack par spectroscopie d'impédance, il n'est pas possible de connaitre la répartition de la température à l'intérieur du stack ou plus exactement la température des différentes cellules. Toutefois, suivre la température des différentes cellules du stack sans avoir de thermocouples installés à l'intérieur de ce dernier peut devenir possible si nous procédons à une cartographie de la résistance ohmique de chaque cellule pour différentes températures à l'OCV. Il s'agit d'appliquer la même méthode décrite ci-dessus de manière simultanée sur chacune des cellules. La cartographie des résistances ohmiques des différentes cellules du stack en fonction de la température est présentée dans la sous-section suivante.

4.3.2 Cartographie des résistances ohmiques des cellules en fonction de la température

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude exploratoire qui nous a permis d'obtenir une cartographie des résistances ohmiques des différentes cellules du stack en fonction de la température à un état de santé donné, même si la modélisation de chaque cellule du stack avec prise en compte de la variation de la température n'est pas effectuée dans ce chapitre et constitue une des perspectives de ces travaux de thèse. L'objectif de cette étude exploratoire est de nous donner au moins une idée à la fois sur la répartition des résistances ohmiques des cellules et sur leur évolution en fonction de la température. Nous appliquons la même méthode décrite dans le paragraphe précédent tout en supposant qu'à l'OCV et après un temps de stabilisation suffisant, toutes les cellules se trouvent à la même température.

La réalisation de cette phase d'analyse nécessite donc idéalement un spectromètre d'impédance possédant 16 voies en parallèle, ce qui permet de réaliser de manière simultanée une spectroscopie d'impédance pour chaque cellule[12] en plus de celle du stack. Toutefois, nous ne disposons, pour cette étude, que d'un dispositif de mesures (Diagnostack) disposant uniquement de trois voies : cet appareil s'avère donc inapproprié pour atteindre nos objectifs. Pour pallier ce problème, nous avons décidé de développer un traitement numérique spécifique des tensions du stack et du courant[13], qui peuvent être tous mesurés avec un échantillonnage satisfaisant, pour reconstituer l'impédance de chacune des cellules. Plus précisément, nous nous sommes appuyés sur la méthode de détection synchrone [Zur16], en anglais Lock-In Detection.

L'idée consiste ici à réaliser une spectroscopie d'impédance du stack à l'aide du Diagnostack et de mesurer simultanément le courant stack, les tensions cellules et la tension stack à l'aide d'un dispositif d'acquisition de données par exemple de type Sefram. La mesure de la tension stack est utilisée ici pour pouvoir comparer les résultats de cette méthode numérique avec les mesures effectuées par le Diagnostack. Un post-traitement des données enregistrées est par la suite réalisé afin d'extraire les informations utiles à l'obtention des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist à savoir la fréquence d'excitation, l'amplitude du courant d'excitation, l'amplitude de la réponse en tension mesurée sur chaque cellule et sur le stack ainsi que le déphasage entre la tension de chaque cellule ou du stack et le courant. Nous tenons à rappeler

[12] A titre de rappel, le stack Elcogen E350 dispose de 15 cellules.

[13] Toutes les cellules sont en série électrique donc le courant débité par le stack est le même que le courant débité par chaque cellule.

que les spectroscopies d'impédance réalisées sont dites « ciblées » étant donné qu'elles vont servir uniquement à cartographier la résistance ohmique du stack et des cellules. La plage de variation de la fréquence du signal d'excitation est comprise entre 1 kHz et 15 kHz, ce qui est en adéquation avec la fréquence d'échantillonnage du Sefram (200 kHz).

Le principe de la détection synchrone est détaillé dans l'Annexe C.

Nous donnons à la figure 4.5 l'évolution de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction de la température à l'OCV en utilisant la méthode de détection synchrone. Nous comparons sur cette figure les résultats obtenus avec les vraies mesures, de cette même variable, déterminées par spectroscopie d'impédance à l'aide de l'outil Diagnostack. Nous affichons également l'erreur relative des résultats obtenus en fonction de la température. Nous constatons ainsi que la méthode de détection synchrone semble prometteuse dans l'estimation de la valeur de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack dans le cas où nous ne disposons pas du matériel adéquat pour réaliser une spectroscopie d'impédance. En effet, l'évolution de la résistance ohmique en fonction de la température obtenue par application de la méthode de détection synchrone est très similaire à celle obtenue par notre spectromètre d'impédance. Toutefois, quelques écarts sont relevés pour certains points (supérieurs à 640-650°C) avec une erreur relative maximale ne dépassant pas les 11%.

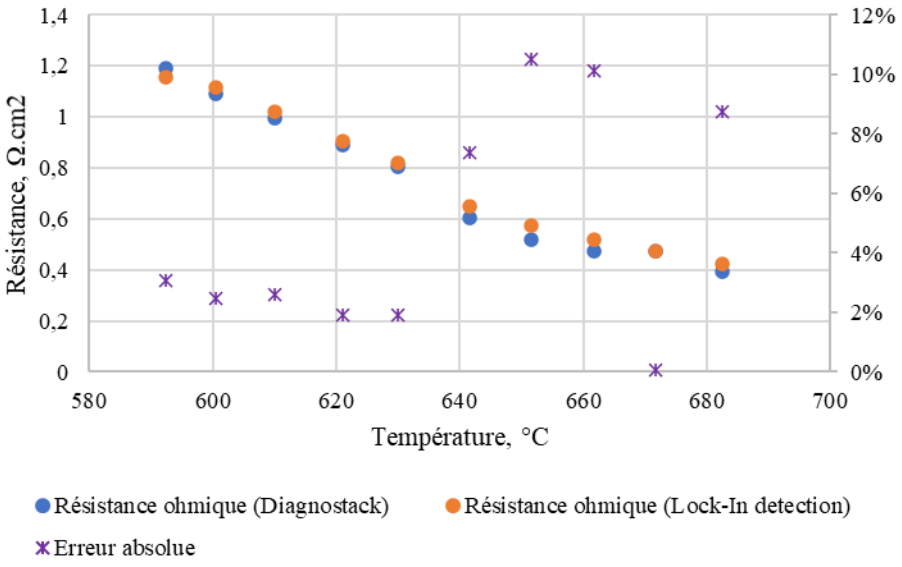


Figure 4.5 : Evolutions de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction de la température obtenues par le Diagnostack et par la méthode de détection synchrone

La figure 4.6 donne l'évolution des résistances ohmiques de chaque cellule du stack en fonction de la température en utilisant la méthode de détection synchrone. Nous rappelons au lecteur que nous n'avons pas pu accéder, au moment de la réalisation des essais relatifs à ces travaux de thèse, à un moyen expérimental permettant de vérifier par spectroscopie d'impédance les valeurs des résistances ohmiques ainsi obtenues.

Nous constatons, sur la figure 4.6, une bonne cohérence de l'évolution des résistances ohmiques des cellules en fonction de la température, cohérence très similaire à celle obtenue

pour la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack (figure 4.4). Toutefois, nous relevons une forte disparité des valeurs des résistances ohmiques pour une température donnée. Ce résultat n'est pas très étonnant : le fabricant du stack Elcogen nous a en effet signalé qu'une disparité entre les résistances ohmiques des cellules est fortement probable avec des valeurs qui peuvent varier du simple au double. En effet, selon Elcogen, l'épaisseur de l'électrolyte des cellules utilisées peut varier entre 3 et 6 µm.

Sur cette même figure 4.6, nous affichons également l'évolution en fonction de la température de la valeur moyenne des résistances ohmiques des différentes cellules $R_{moyenne_cellules}$, ainsi que la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack obtenue par la même méthode $R_{cell_équivalente_détection_synchrone}$. Nous constatons que les évolutions de ces deux résistances en fonction de la température sont très proches avec un petit écart pour les températures supérieures ou égales à 650°C dû certainement à la non-précision de la méthode de détection synchrone comme nous l'avons déjà signalé pour la figure 4.5.

Les résultats obtenus via la méthode de détection synchrone sont au final très satisfaisants.

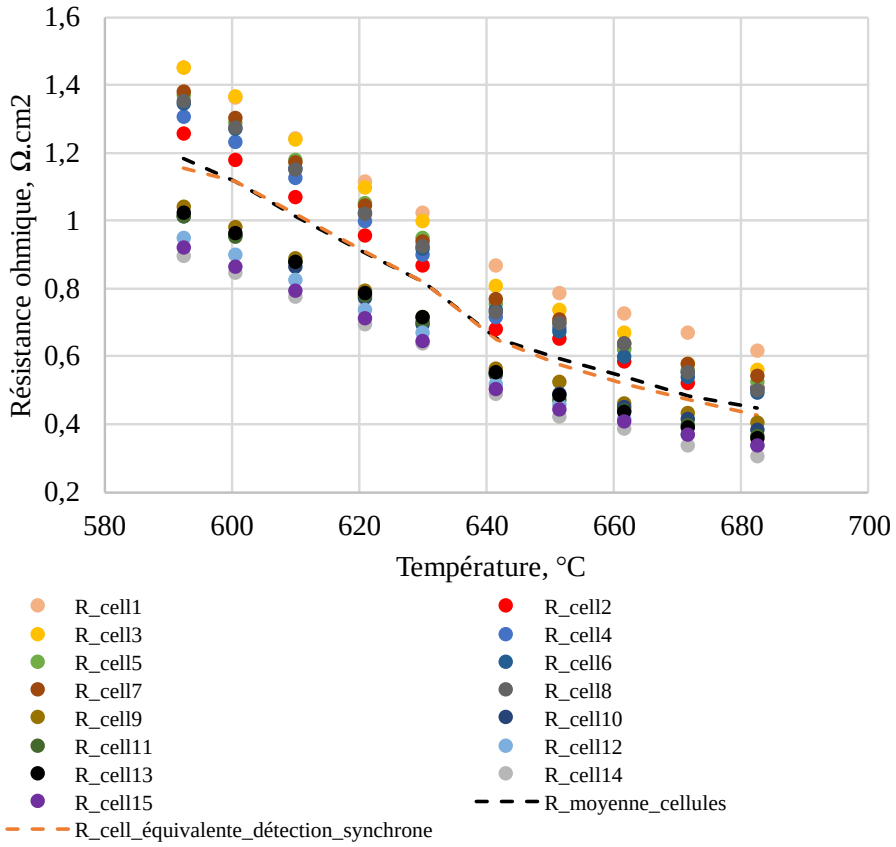


Figure 4.6 : Cartographie des résistances ohmiques des différentes cellules du stack en fonction de la température obtenue à l'aide de la méthode de détection synchrone

Pour finir avec cette étude exploratoire, nous pouvons conclure que la cartographie de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack par spectroscopie d'impédance à l'OCV nous permet une bonne estimation de la valeur moyenne de la température interne du stack, même si nous sommes tout à fait conscients que cette dernière pourra être différente d'une cellule à une autre et fortement dépendante du point de fonctionnement. Ne pas modéliser

les performances des cellules du stack une par une nous ne semble pas primordial dans une modélisation quasi-statique en vue d'une approche de conception systémique. Toutefois, la modélisation des différentes cellules trouve son intérêt à partir du moment où nous nous intéressons au diagnostic et au pronostic du stack.

4.4 Modélisation quasi-statique avec prise en compte de la température

4.4.1 Données expérimentales utilisées pour la modélisation

En plus des deux campagnes d'essais présentées au 2ème chapitre de ce manuscrit, nous avons effectué, dans le cadre de ce dernier chapitre, une troisième campagne d'essais expérimentaux qui va servir à la modélisation avec prise en compte de la variation de la température tout le long du tracé des courbes de polarisation.

Cette campagne a en fait été constituée de deux phases d'essais qui se sont enchainées sans arrêt[14] du stack. La première phase a concerné les essais présentés en début de ce chapitre permettant d'établir une cartographie de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction de la température et la deuxième phase a porté sur la réalisation des courbes de polarisation en vue de leur modélisation.

Quatre courbes de polarisation ont été obtenues à quatre températures de référence[15] différentes : 610°C, 625°C, 637°C et 650°C. Ces courbes ont été mesurées avec la méthode des marches d'escalier de courant dans un sens croissant et avec un temps de stabilisation de 15 minutes sur chaque palier. Une spectroscopie d'impédance ciblée a été réalisée à la fin de chaque palier de courant dans l'objectif de déterminer la résistance ohmique à cette densité de courant et par la suite de remonter à la température du stack via la cartographie précédemment établie (partie 4.3.1).

Comme ceci a été signalé au chapitre 3 avec la deuxième campagne d'essais, la densité du courant maximale explorée lors du tracé de ces courbes de polarisation a été fixée à 0,248 $A.cm^{-2}$, valeur recommandée par le fabricant du stack. Nous tenons également à rappeler que, lors du tracé de ces courbes, les débits des gaz réactifs ont été maintenus aux valeurs nominales : 7.75 $NL.min^{-1}$ pour l'hydrogène et l'azote et 33 $NL.min^{-1}$ pour l'air.

Les courbes de polarisation ainsi obtenues sont représentées sur la figure 4.7. Nous obtenons une cohérence dans l'évolution des performances du stack en fonction de la température, performances qui diminuent lorsque la température décroit.

Nous tenons à signaler au lecteur qu'uniquement deux courbes de polarisation de cette 3ème campagne d'essais possèdent des températures de référence identiques à celles obtenues lors de la 2ème campagne d'essais[16] analysée au chapitre 3. Toutefois, la comparaison de ces deux campagnes d'essais, comme l'illustre la figure 4.8, révèle une baisse des performances au moins pour les courbes de polarisation de mêmes températures de référence, cas des courbes obtenues à 625°C et 637°C.

---

[14] Autrement dit, sans la baisse de la température du stack en dessous de 600°C.

[15] Pour rappel, la température de référence est la température mesurée à l'OCV après un temps suffisant de stabilisation

[16] Pour rappel, les températures de référence des courbes de polarisation tracées lors de la 2ème campagne d'essais sont 612°C, 625°C, 637°C et 658°C.

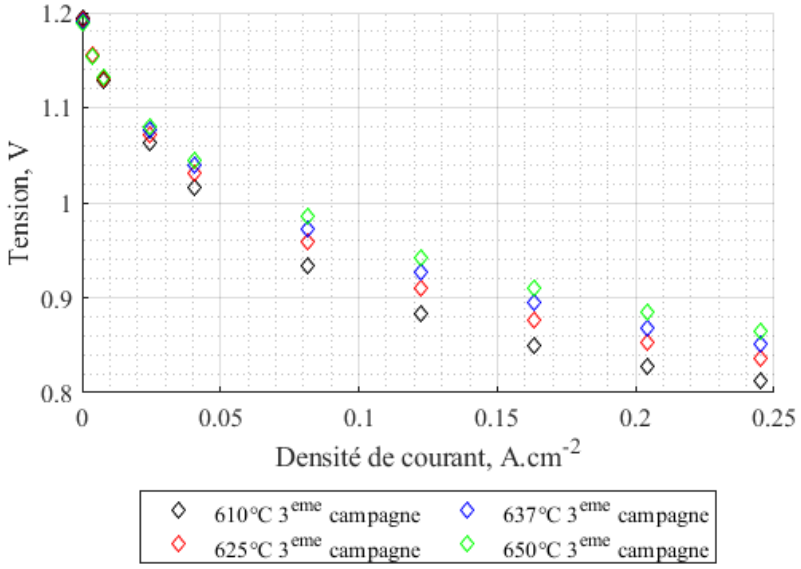


Figure 4.7 : Courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais dédiée à la modélisation quasi-statique du stack avec prise en compte de la variation de la température

Si une première réflexion nous amènerait à affirmer que cette chute de performances est liée à un phénomène de vieillissement du stack et plus précisément à la dégradation de ce dernier suite aux différents cyclages thermiques, l'analyse de l'évolution de la résistance ohmique tout au long de la courbe de polarisation permet de justifier pleinement cet écart. En effet, pour les courbes de polarisation mesurées respectivement à 625°C et 637°C pour les deux campagnes d'essais, nous relevons sur la figure 4.9 des écarts sur les résistances ohmiques pour chaque densité de courant, écarts justifiant la chute de performances constatés sur la figure 4.8. Cette différence relevée sur les résistances ohmiques mesurées peut s'expliquer et se justifier facilement par la durée du palier du courant de la courbe de polarisation. En effet, lors de la 2ème campagne d'essais, la résistance ohmique est mesurée à la fin de chaque palier dont la durée vaut 40 minutes, alors que la durée des paliers des courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais est uniquement de 15 minutes. Il s'avère ainsi qu'avec des paliers de 15 minutes, la température n'est pas totalement stabilisée à sa valeur haute[17] correspondant au régime établi ou régime statique. Il en résulte donc des valeurs de résistances ohmiques plus importantes avec des paliers de 15 minutes qu'avec des paliers de 40 minutes d'où les écarts obtenus sur les courbes de polarisation.

Pour finir avec ce paragraphe, nous tenons à préciser que le choix des paliers de 15 minutes au lieu de 40 minutes a été fait de manière volontaire, dans l'objectif de respecter certaines contraintes fortes liées à l'organisation des essais et à la consommation de gaz, en particulier la rotation des bouteilles d'hydrogène. Nous restons ainsi vigilants sur l'impact de ce choix sur les résultats obtenus et c'est pourquoi nous prenons le soin de bien le signaler au lecteur lors de la description de ces essais. Compte tenu de la dépendance directe de la résistance ohmique à la température, nous sommes en effet bien conscients que les performances du stack, estimées par le biais de la courbe de polarisation, sont dépendantes de la durée des paliers de courant.

[17] Lors du tracé de la courbe de polarisation, les paliers de courant sont croissants et la température est censée augmenter compte tenu du caractère exothermique de la réaction.

Mais, ceci ne remet nullement en cause notre approche de modélisation quasi-statique avec la prise en compte de la variation de la température tout le long de la courbe de polarisation présentée dans la suite.

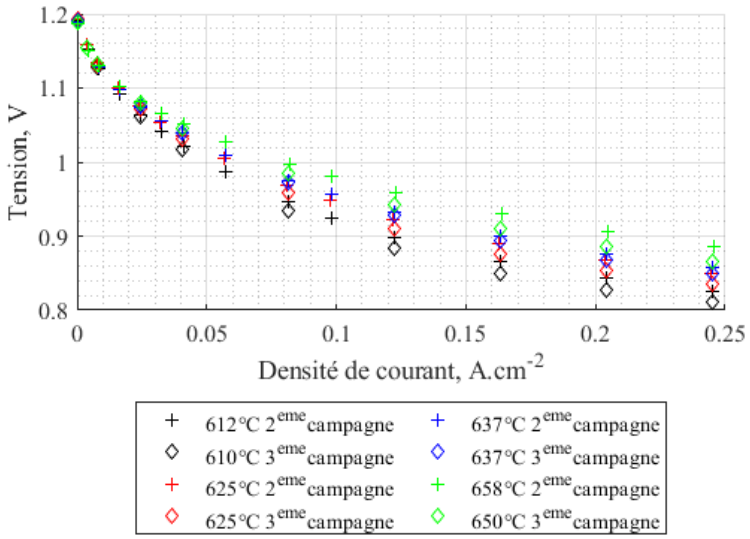


Figure 4.8 : Courbes de polarisation obtenues lors des 2ème et 3ème campagnes d'essais

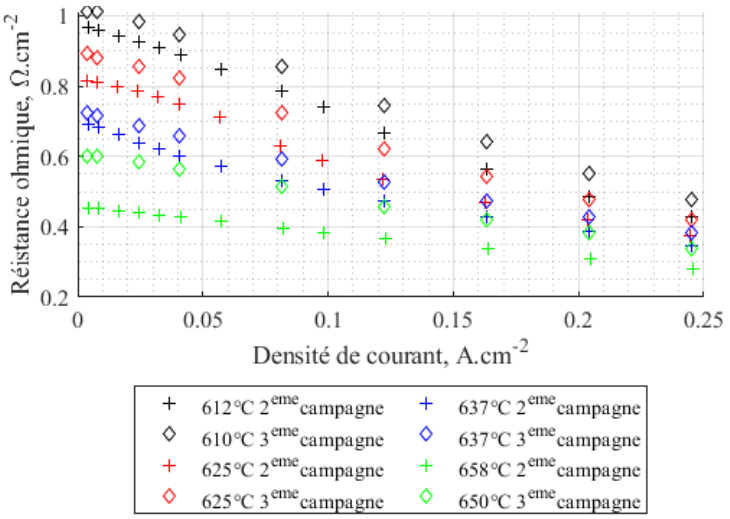


Figure 4.9 : Evolution de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack tout au long des courbes de polarisation obtenues lors des 2ème et 3ème campagnes d'essais

4.4.2 Evolution de la température interne du stack lors du tracé des courbes de polarisation

En se basant à la fois sur la cartographie de la résistance ohmique de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction de la température obtenue (figure 4.5) et sur les mesures de cette résistance ohmique lors du tracé de la courbe de polarisation avec des spectroscopies d'impédance ciblées à la fin de chaque palier de courant tel que le montre la figure 4.9, nous pouvons déterminer l'évolution de la température moyenne du stack tout le long de la courbe de polarisation. Cette évolution est représentée sur la figure 4.10.

Nous tenons à signaler que, dans le cas où la cartographie de la figure 4.5 ne couvre pas toutes les valeurs de la résistance ohmique mesurée, comme c'est le cas des résistances ohmiques de valeurs inférieures à 0,4 Ω.cm^2 (ce qui correspond à une température supérieure à 682,5°C), une extrapolation de cette cartographie est effectuée en utilisant une loi d'Arrhenius modélisant les variations de cette résistance ohmique en fonction de la température. Les paramètres de cette loi ont été identifiés en utilisant les relevés expérimentaux de la cartographie obtenue. C'est de cette manière que nous avons pu estimer la température moyenne du stack pour les deux dernières densités de courant de la courbe de polarisation de température de référence 650°C ou encore pour le dernier point de la courbe de polarisation de 637°C, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.10.

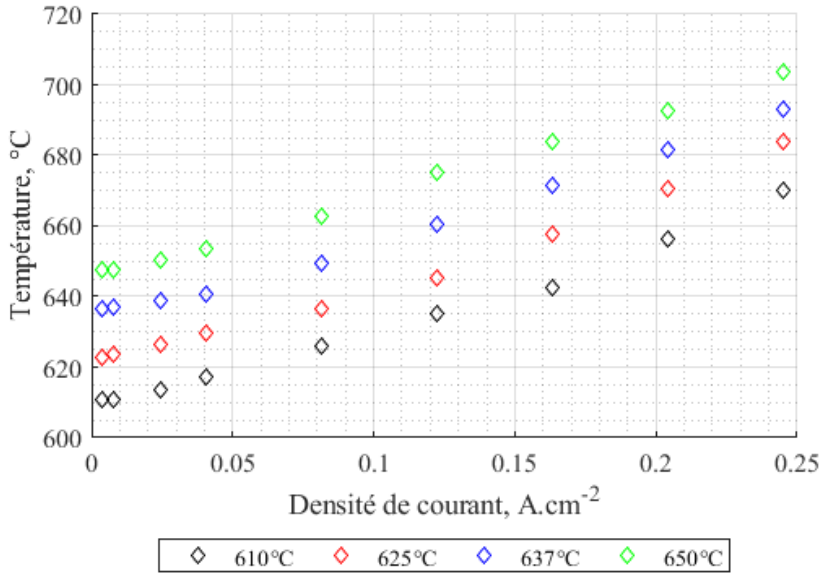


Figure 4.10 : Evolution de la température moyenne du stack tout le long des courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais

L'évolution de la température moyenne du stack tout au long de chaque courbe de polarisation nous semble très cohérente et présente un ordre de grandeur très proche de celui obtenu par le fabricant du stack lorsque ce dernier a placé un thermocouple à l'intérieur d'un stack similaire pour mesurer la température de la cellule numéro 1. Nous avons relevé au 2ème chapitre (Figure 2.20) de ce manuscrit que l'écart de température enregistré sur cette cellule lors d'une rampe de courant allant de 0 à la densité de courant maximale, ici 0,25 A.cm^{-2}, est d'environ 45°C, soit un écart de 7% par rapport à la température de référence de 650°C. Les écarts relevés sur la figure 10 sont de 59°C, 61°C, 57°C et 55°C respectivement pour les quatre courbes de polarisation de températures de référence 610°C, 625°C, 637°C et 650°C. Ceci correspond à des écarts relatifs variant entre 8,5% et 9,8%. Dans la sous-section suivante, nous allons étudier l'impact de cet écart de température au sein du stack sur les résultats de la modélisation quasi-statique. Enfin, nous tenons à signaler que les écarts obtenus sur les températures de la figure 4.10 aux très faibles densités de courant par rapport aux températures de référence sont attribués à la méthode d'estimation de la température à partir de la mesure de la résistance ohmique. C'est le cas par exemple des courbes de polarisation à 625°C et 650°C pour lesquelles les températures aux basses densités de courant sont légèrement en dessous des

températures de référence. Des écarts entre 1°C et 3°C sont relevés, ce qui reste relativement faible.

4.4.3 Résultats de la modélisation multi-courbes avec prise en compte de la température

Nous présentons dans cette sous-section les résultats de la modélisation des quatre courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais tout en tenant compte de la variation de la température pour les différentes densités de courant selon le modèle présenté à la section 4.2 en début de ce chapitre. A titre de rappel, les paramètres à identifier sont :

- le coefficient de transfert de charge α commun à toutes les courbes,
- l'énergie d'activation E_{act} et le coefficient A' qui sont aussi communs à toutes les courbes pour la prise en compte de la dépendance de la densité de courant d'activation j_0 à la température,
- les produits βj_{lim} avec un produit pour chaque courbe de polarisation.

Ces résultats de modélisation sont présentés à la figure 4.11 sur laquelle sont affichées les courbes de polarisation expérimentales et celles issues du modèle dites ici « simulées »[18]. Nous affichons également sur cette figure l'erreur relative absolue. Les valeurs des paramètres à identifier ainsi que l'erreur relative moyenne et l'erreur relative maximale sont données par le Tableau 4.1. Les résultats d'identification obtenus semblent satisfaisants en termes d'erreur relative absolue pour chaque densité de courant et aussi en termes d'erreur relative absolue moyenne ξ_{moy} ou maximale ξ_{max} et ce pour chaque courbe de polarisation. Toutefois, même si ces résultats donnent satisfaction vis-à-vis de la modélisation, l'ordre de grandeur des différentes erreurs relevées ici est nettement supérieur à celui obtenu au chapitre 3 lors de la modélisation quasi-statique multi-courbes avec les quatre courbes de polarisation de la 2ème campagne d'essais. C'est d'ailleurs pour cette raison que, dans la sous-section suivante, nous allons réaliser une modélisation multi-courbes avec cette 3ème campagne d'essais sans prise en compte de la variation de la température comme cela a été fait au chapitre 3 afin d'avoir une référence plus adaptée. Ceci nous permettra de mieux situer les résultats de la modélisation avec la prise en compte de la variation de la température.

Température (°C)	α	A' (mA/cm²/K)	E_{act} (kJ/mol)	βj_{lim} (A.cm^{-2})	Erreur relative moyenne ξ_{moy} (%)	Erreur relative maximale ξ_{max} (%)
610	0,655	5,4	50,6	0,197	0,329	0,814
625				0,269	0,245	0,588
637				0,298	0,214	0,353
650				0,328	0,195	0,592

Tableau 4.1 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification multi-courbes avec prise en compte de la variation de la température tout le long de la courbe de polarisation

[18] Pour rappel, comme nous l'avons précisé au chapitre 3, nous appelons « courbes simulées » les courbes issues de de la modélisation c'est-à-dire en utilisant les paramètres identifiés et nous appelons « courbes expérimentales » les courbes de polarisation obtenues expérimentalement et utilisées pour paramétrer le modèle.

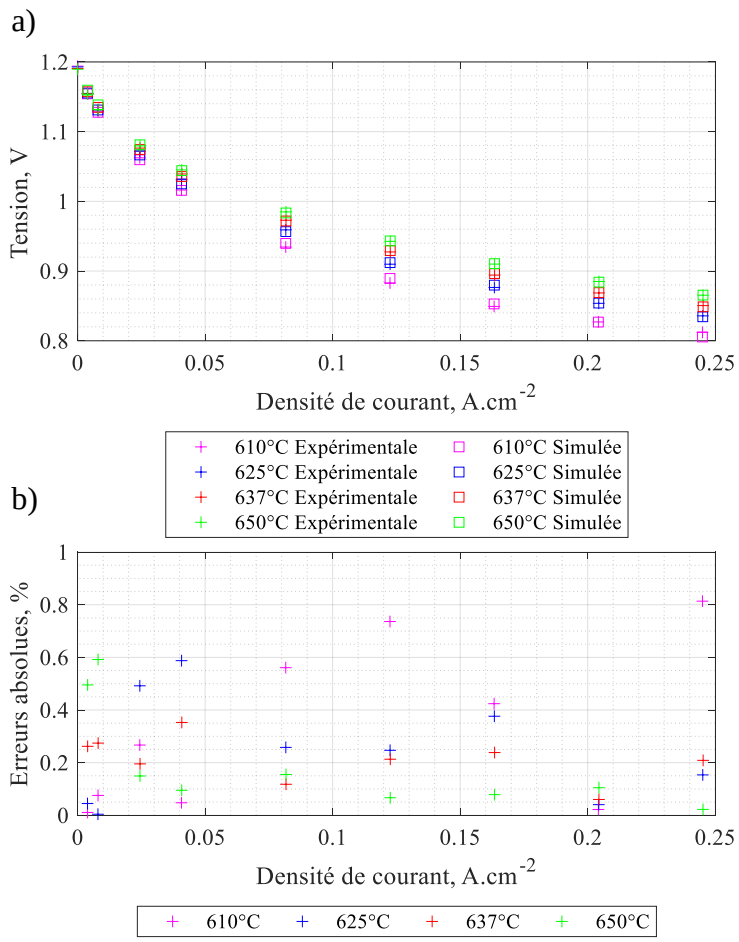


Figure 4.11 : Résultats de la modélisation multi-courbes avec prise en compte de la variation de température
a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température de référence
b) Erreurs relatives absolues pour chaque température de référence

La figure 4.12 donne l'évolution des pertes en fonction de la densité de courant pour les différentes courbes de polarisation. Cette figure montre, comme nous l'avons vu à plusieurs reprises au chapitre 3, une bonne cohérence de l'évolution des pertes en fonction de la température de référence, à savoir la température de l'OCV à laquelle la courbe de polarisation a démarré. Les courbes de cette figure intègrent au final essentiellement la dépendance des pertes d'activation à la température qui varie le long de la courbe de polarisation, étant donné que la dépendance des pertes par diffusion à la température n'est pas prise en compte dans cette modélisation et que les pertes ohmiques sont obtenues directement par voie expérimentale via la mesure de la résistance ohmique. D'ailleurs, la non-linéarité observée sur les pertes ohmiques est due directement à la décroissance de la résistance ohmique en fonction de la température. Les pertes par diffusion se trouvent minoritaires par rapport aux autres pertes avec une croissance du produit βj_{lim} en fonction de la température.

Cependant, l'impact de la prise en compte de la variation de la température sur les pertes, en particulier les pertes d'activation, n'est pas facilement identifiable si nous nous basons uniquement sur les résultats de la figure 4.12. Pour cette raison, nous allons procéder dans la

sous-section suivante à la comparaison des différentes pertes ainsi obtenues par rapport à une modélisation sans prise en compte de la variation de la température.

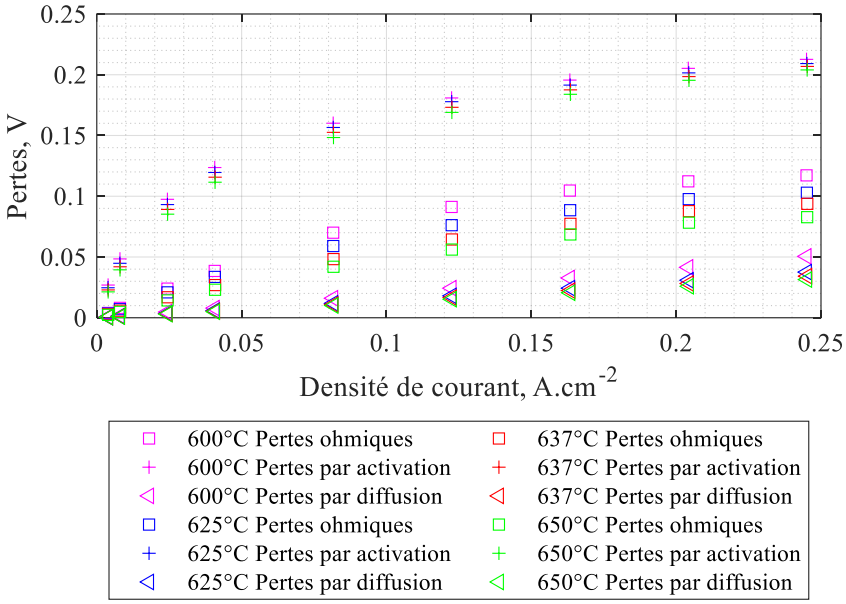


Figure 4.12 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes avec prise en compte de la température

4.4.4 Comparaison avec la modélisation sans prise en compte de la variation de température

Tel que nous l'avons effectué au chapitre 3 de ce manuscrit, plus précisément à la section 3.6.2, nous procédons dans ce paragraphe à l'identification des paramètres du modèle quasi statique sans prise en compte de l'évolution de la température tout au long de la courbe de polarisation. Cette identification paramétrique multi-courbes utilise les quatre courbes de polarisation obtenues lors de la 3ème campagne d'essais. Les résultats d'identification sont donnés respectivement par la figure 4.13 et le tableau 4.2. Les résultats obtenus nous semblent satisfaisants avec une erreur relative absolue maximale de 0,92%, erreur obtenue pour la plus forte densité de courant de la courbe de polarisation dont la température de référence est la plus faible 610°C.

Température (°C)	α	A' (mA/cm²/K)	E_{act} (kJ/mol)	βj_{lim} (A.cm^{-2})	Erreur relative moyenne ξ_{moy} (%)	Erreur relative maximale ξ_{max} (%)
610	0,717	7,19	55,2	0,204	0,404	0,92
625				0,275	0,292	0,51
637				0,337	0,235	0,39
650				0,397	0,187	0,56

Tableau 4.2 : Valeurs des paramètres du modèle et des erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lors de l'identification multi-courbes sans prise en compte de la variation de la température le long de la courbe de polarisation

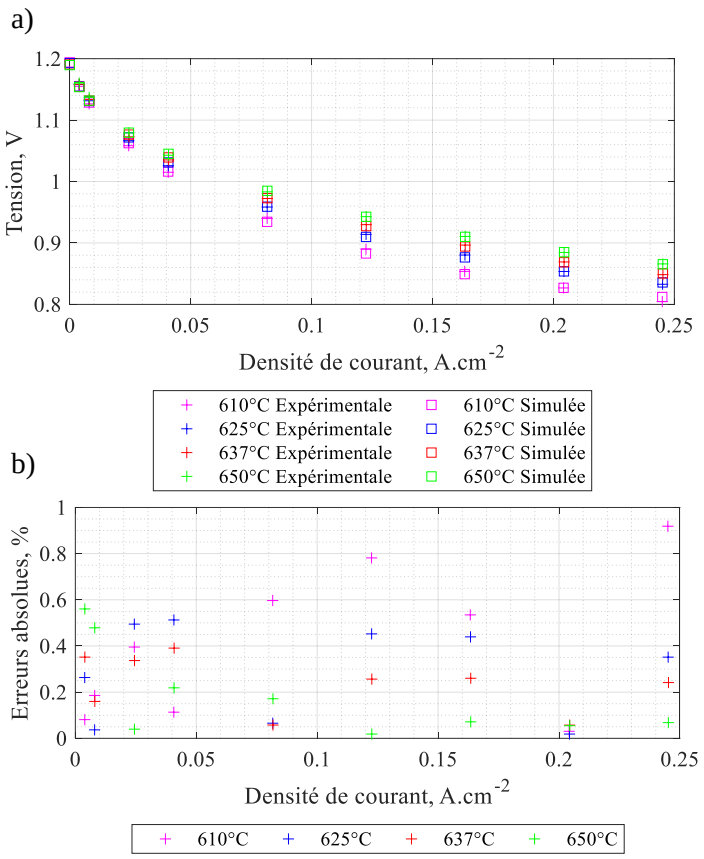


Figure 4.13 : Résultats de la modélisation multi-courbes sans prise en compte de la variation de température
a) Courbes de polarisation expérimentales et simulées pour chaque température de référence
b) Erreurs relatives absolues pour chaque température de référence

A titre de remarque, signalons que les résultats de cette modélisation de la 3ème campagne d'essais sont un peu différents de ceux obtenus avec la 2ème campagne d'essais présentés à la section 3.6.2 du chapitre 3, même si les températures de référence des courbes de polarisation sont très proches voir égales pour les courbes à 625°C et 637°C. Le coefficient de transfert de charge α est sensiblement le même. Les produits βj_{lim} obtenus pour la 3ème campagne d'essais sont légèrement supérieurs au moins pour les deux courbes de polarisation dont la température de référence est commune aux deux campagnes d'essais. Quant au couple (E_{act}, A'), il est relativement différent tout en restant proche : (55,2 kJ/mol, 7,19 mA/cm^2/K) pour la 3ème campagne contre (48 kJ/mol, 3,8 mA/cm^2/K) pour la 2ème campagne. Effectivement, il est difficile de faire une comparaison fine pour ces deux campagnes d'essais étant donné que le temps de stabilisation sur les paliers de courant des courbes de polarisation n'est pas le même : 40 minutes pour la 2ème campagne contre seulement 15 minutes pour la 3ème campagne.

Nous donnons sur la figure 4.14 la répartition des pertes pour les différentes courbes de polarisation en fonction de la densité du courant. Cette répartition, à la fois en fonction de la température de référence des courbes de polarisation et en termes d'ordre de grandeur, nous semble très cohérente et en adéquation avec les résultats obtenus au chapitre 3.

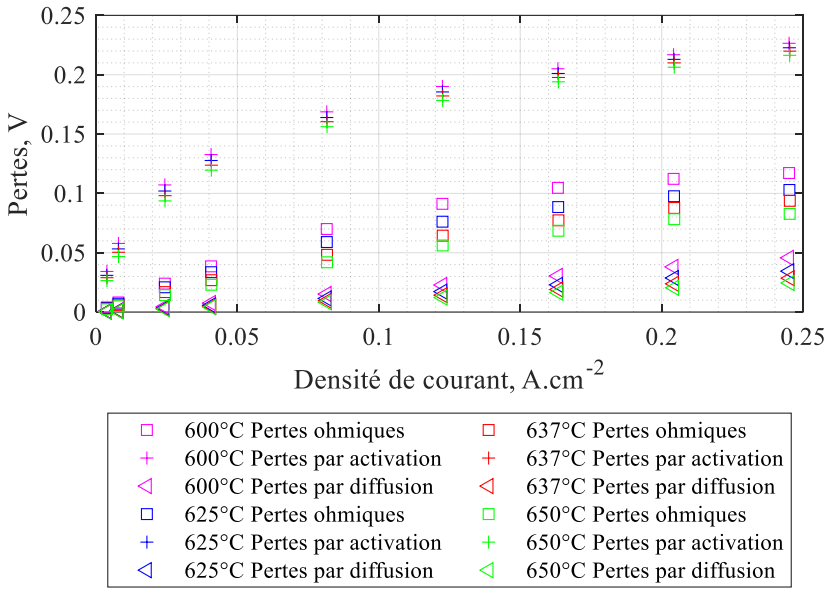


Figure 4.14 : Evolution des différentes pertes en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes sans prise en compte de la température

Nous nous basons, dans la suite de cette sous-section, sur les résultats de cette modélisation quasi statique multi-courbes sans prise en compte de l'évolution de la température le long de la courbe de polarisation pour établir quelques éléments de comparaison avec le cas de la modélisation tenant compte de la variation de la température (sous-section précédente).

En prenant comme indicateur l'erreur relative absolue maximale ou encore l'erreur relative absolue moyenne, nous pouvons conclure que les deux méthodes de modélisation quasi statiques avec ou sans prise en compte de la variation de la température conduisent à des résultats satisfaisants en termes d'écart par rapport aux courbes de polarisation expérimentales. Toutefois, dans les deux cas, ces indicateurs possèdent le même ordre de grandeur et il semble difficile, selon les résultats obtenus dans le tableau 4.1 et le tableau 4.2 de juger de la supériorité d'une méthode de modélisation par rapport à l'autre. De plus, la comparaison des courbes de polarisation obtenues dans les deux cas par rapport aux courbes expérimentales, tel que l'illustre la figure 4.15, ne permet pas de mettre en évidence l'avantage de la modélisation avec prise en compte de la variation de la température ou inversement.

En comparant les résultats affichés par le tableau 4.1 et le tableau 4.2, nous observons tout de même une différence sur les paramètres identifiés pour les deux cas de modélisation. Par rapport à la modélisation sans prise en compte de la variation de la température, nous relevons une baisse simultanée du coefficient de transfert de charge α de 0,717 à 0,655 et du couple (E_{act}, A') de (55,2 kJ/mol, 7,19 mA/cm^2/K) à (50,6 kJ/mol, 5,4 mA/cm^2/K). Or, la baisse de α se traduit par une augmentation des pertes d'activation à couple (E_{act}, A') donné, alors que la baisse du couple (E_{act}, A') à α donné conduit à une diminution des pertes d'activation. Nous nous trouvons alors avec deux phénomènes antagonistes dont la résultante peut inclure un phénomène de compensation.

Toutefois, nous nous attendons quand même à une baisse des pertes d'activation pour chaque densité de courant étant donné que la température considérée, dans le cas de la modélisation

avec prise en compte de la température, est supérieure à la température de référence compte tenu du caractère exothermique de la réaction. Nous rappelons aussi au lecteur, que dans le cas de la modélisation sans prise en compte de la variation de la température, c'est la température de référence de la courbe de polarisation en question qui est considérée à chaque densité de courant. D'ailleurs, le tracé des pertes d'activation en fonction de la densité du courant pour les deux cas de modélisation, tel qu'exposé sur la figure 4.16, nous montre que les pertes d'activation apparaissent bien plus faibles dans le cas de la modélisation avec prise en compte de la température comme attendu.

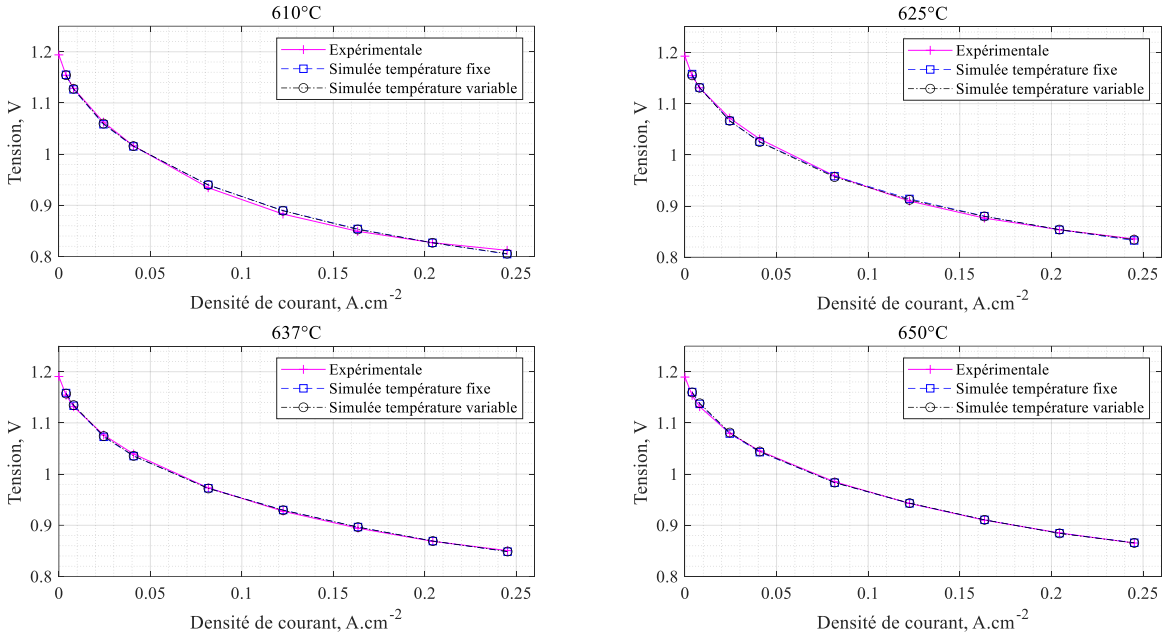


Figure 4.15 : Comparaison des résultats de la modélisation multi-courbes avec et sans prise en compte de la variation de la température par rapport aux courbes de polarisation expérimentales

La figure 4.17 montre que la baisse des pertes d'activation obtenue lors de la modélisation avec prise en compte de la variation de la température est accompagnée d'une légère augmentation des pertes par diffusion. Effectivement, dans le cas de cette modélisation, les valeurs du produit βj_{lim} obtenues pour les quatre températures de référence des courbes de polarisation selon le tableau 4.1 sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le cas de la modélisation sans prise en compte de la variation de la température. Sous l'hypothèse de la non-dépendance de j_{lim} à la température, cette augmentation des pertes par diffusion nous semble tout à fait cohérente étant donné que, dans ce cas de figure et pour une densité de courant donnée, les pertes par diffusion se trouvent proportionnelles à la température. Or l'augmentation de la température tout le long de la courbe de polarisation doit avoir un effet bénéfique sur les pertes par diffusion. C'est à ce niveau que notre hypothèse considérant la densité de coutant j_{lim} indépendante de la température trouve ses limites et il est absolument nécessaire d'améliorer cette modélisation en faisant dépendre la densité j_{lim} à la température. Nous tenons tout de même à rappeler au lecteur que le fait que la densité de courant maximale explorée lors des essais expérimentaux, suite au respect des recommandations du fabricant du stack, est très faible devant la densité du courant limite rendant l'analyse des pertes par diffusion plus délicate.

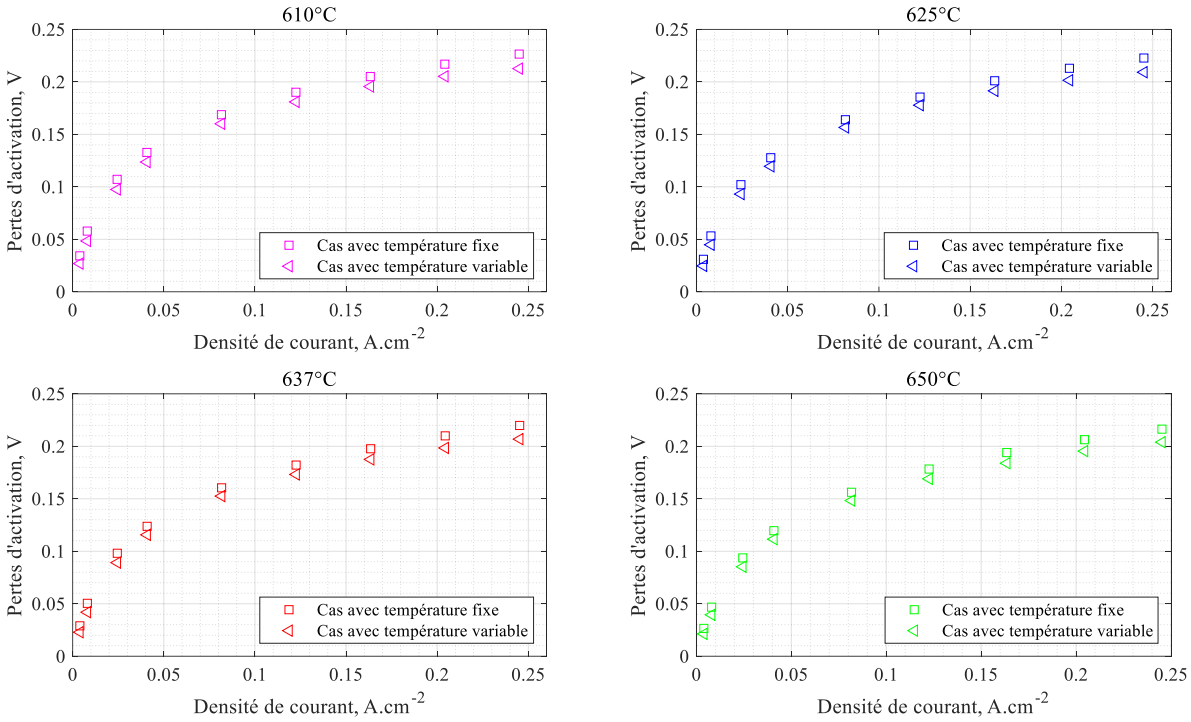


Figure 4.16 : Comparaison des pertes d'activation en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes avec et sans prise en compte de la variation de la température

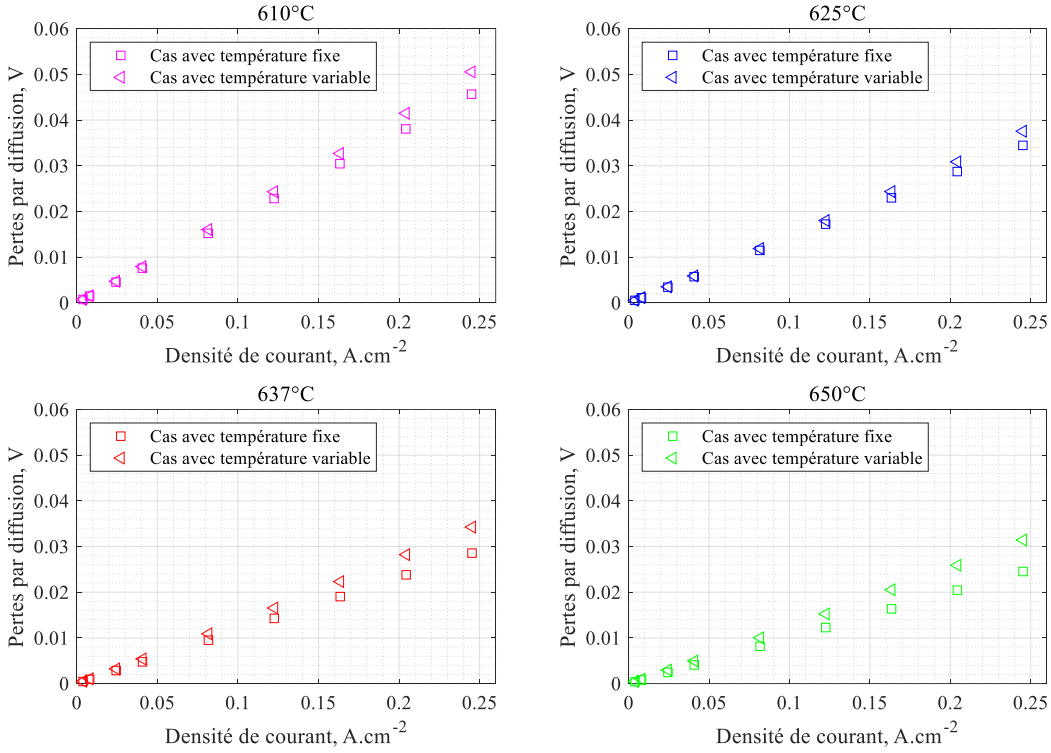


Figure 4. 17 : Comparaison des pertes par diffusion en fonction de la densité de courant lors de la modélisation multi-courbes avec et sans prise en compte de la variation de la température

Pour finir sur cette partie, soulignons que les pertes ohmiques sont les mêmes pour les deux modélisations étant donné qu'elles sont déterminées de façon expérimentale par spectroscopie d'impédance.

4.5 Modélisation dynamique du stack E350

Dans cette section, nous nous intéressons à la modélisation dynamique du stack Elcogen E350 en complément de sa modélisation quasi-statique effectuée lors du chapitre 3 et en première partie du présent chapitre. Avec la même philosophie que celle utilisée pour la modélisation quasi-statique, nous allons essayer, dans un premier temps, d'appliquer les approches de modélisation dynamique utilisées par le Laplace en PEMBT à savoir la modélisation dynamique « fort signal » type circuit valable pour les fortes amplitudes de sollicitation en courant et la modélisation dynamique « petit signal », dite aussi « modèle d'impédance », valable uniquement autour d'un point de fonctionnement. Pour plus de détails sur ces deux modèles, nous invitons le lecteur à consulter la thèse de G. Fontes [FON 05].

Compte tenu des recommandations du fabricant du stack, l'identification des paramètres du modèle dynamique fort signal s'est avérée impossible. En effet, il ne nous était pas possible de réaliser des balayages en courant de fortes amplitudes et à différentes fréquences étant donné que ce type de sollicitation risquait de trop dégrader la durée de vie du stack en question. Avec le recul, cela ne nous semble pas très justifié pour les très basses fréquences puisqu'il a été possible de tracer des courbes de polarisation avec des triangles de courant…

En revanche, la détermination des paramètres du modèle petit signal est tout à fait envisageable vu que ce type de modélisation se base sur des mesures par spectroscopie d'impédance, mesures déjà réalisées tout au long de chaque courbe de polarisation.

Après avoir effectué un tour de l'état de l'art sur la modélisation dynamique des SOFC, nous procéderons, tout d'abord, à l'identification des paramètres du modèle petit signal type circuit développé au Laplace pour les PEMBT. Dans un second temps, afin d'améliorer les résultats, nous serons amenés à utiliser un autre modèle de la littérature SOFC à base d'éléments RC en série tout en remplaçant les condensateurs par des éléments à phase constant CPE[19].

4.5.1 *Modélisation dynamique petit signal dans la littérature SO*

Dans la littérature SOFC, il existe plusieurs types de modèles dynamiques « petit signal » permettant de représenter l'impédance de la cellule, voire du stack, autour d'un point de fonctionnement. Souvent, ces modèles utilisent la notion de circuit électrique équivalent, mais diffèrent par la nature des éléments utilisés dans ce circuit et par le niveau de complexité introduit afin de représenter les phénomènes physiques mis en jeu. La technique de caractérisation par spectroscopie d'impédance s'avère très prometteuse pour ce type de modèle tout en conduisant à la détermination des valeurs de ses paramètres. Cette identification paramétrique est souvent enrichie par la variation des conditions opératoires afin de déterminer la représentation physique de certains éléments du circuit électrique utilisé. Nous citons dans cette sous-section, de manière non exhaustive, certains travaux de modélisation dynamique « petit signal » consultés dans la littérature SOFC.

[19] Constant Phase Element en anglais

Dans [Qi05], les auteurs utilisent le modèle circuit de la figure 4.18. Dans ce modèle, R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_a et R_c représentent respectivement les résistances ohmiques anodique et cathodique, R_{cta} et R_{ctc} représentent les résistances de transfert de charge ou d'activation à l'anode et à la cathode et C_{dla} et C_{dlc} représentent les condensateurs de double couche respectivement coté anodique et cathodique.

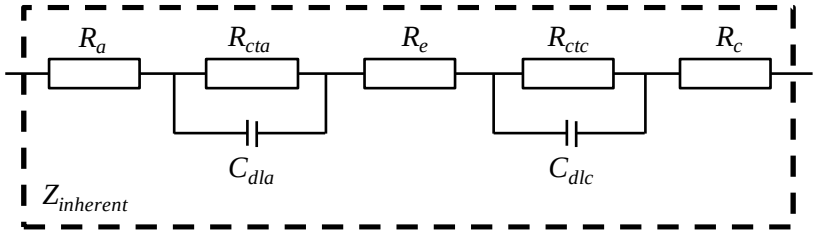


Figure 4.18 : Circuit électrique du modèle petit signal d'une cellule SO [Qi05]

Leng et al. ont proposé le circuit équivalent de la figure 4.19 pour évaluer quantitativement les spectres d'impédance [Len04]. Dans ce modèle, l'élément passif L représente l'inductance des collecteurs de courant et des câbles qui se manifeste à hautes fréquences, la résistance R_0 modélise la résistance ohmique totale de la cellule. Le couple (R_1, CPE_1) modélise l'arc de cercle obtenu à haute fréquence sur le diagramme de Nyquist et reflète ainsi le transfert de charge des ions oxydes alors que le couple (R_2, CPE_2) modélise l'arc de cercle obtenu à basse fréquence auquel le phénomène de diffusion est attribué [Len04].

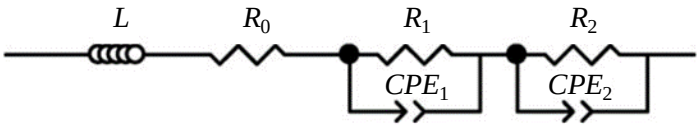


Figure 4.19 : Modèle d'impédance électrochimique d'une cellule SO [Len04]

A titre de remarque, l'expression analytique de l'impédance d'un CPE est rappelée ici :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{CPE \times (j\omega)^{n_{CPE}}} \tag{4.5}$$

Avec :

Z_{CPE} : Impédance complexe de l'élément CPE [$\Omega.cm^2$]
CPE: Valeur du CPE [$F.cm^2$]
n_{CPE} : Exposant lié au CPE entre 0 et 1.

[Lan01], [Lan08a], [Kim01], [Cao10], et [Afz17] utilisent une modélisation légèrement plus complexe que celles présentées précédemment et qui consiste à la mise en série de résistances en parallèle d'un CPE, d'une résistance représentant les pertes ohmiques et d'une inductance. Ce type de circuit est représenté sur la figure 4.20.

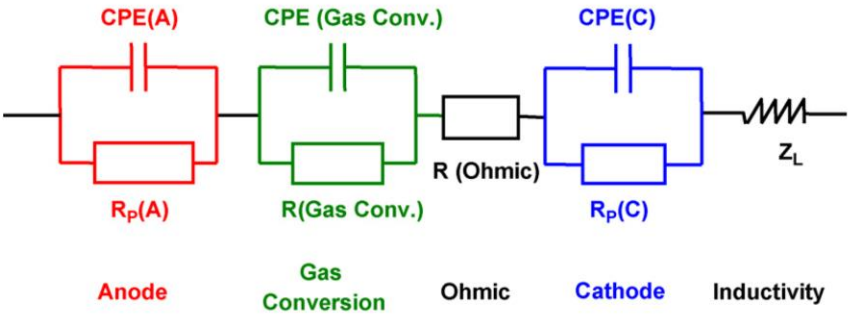


Figure 4.20 : Circuit électrique modélisant les spectroscopies d'impédance électrochimique [Lan08a]

Dans cette modélisation, les couples (*R_p(A)*, *CPE(A)*), (*R_p(C)*, *CPE(C)*) et (*R(Gas Conv.)*, *CPE(Gas Conv.)*) représentent respectivement les phénomènes de transfert de charges anodiques et cathodiques ainsi que les phénomènes de diffusion anodique. D'après [Wag98], les phénomènes pris en compte par l'impédance liée aux phénomènes de diffusion anodique sont dus à la diffusion des gaz dans les canaux et dans l'électrode. [Lan08] montre l'évolution de l'ensemble des résistances en fonction de la densité de courant pour une température de 800°C (figure 4.21).

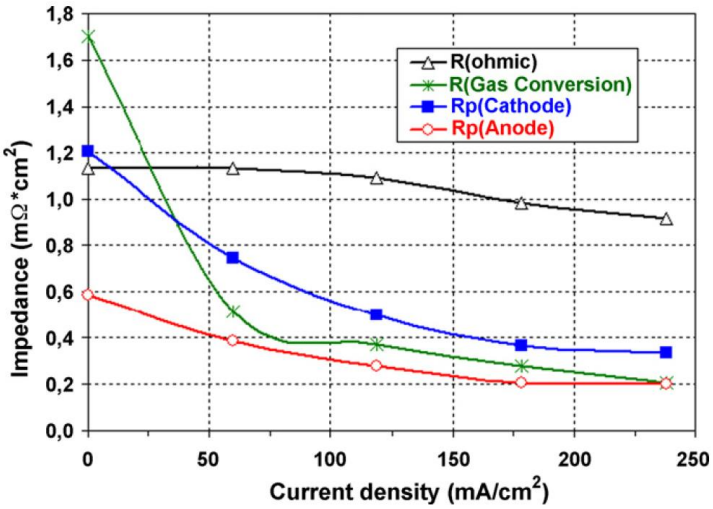


Figure 4.21 : Evolution des différentes résistances en fonction de la densité de courant pour une température de 800°C [Lan08]

La figure 4.21 montre que l'ensemble des résistances diminuent en fonction de la densité de courant. [Lan08a], [Pri98] et [Wag98] ont montré que la résistance de diffusion anodique *R(Gas conversion)* est inversement proportionnelle à la teneur en eau côté anodique, ce qui justifie sa décroissance en fonction de la densité du courant étant donné que l'eau produite par la pile se trouve du côté de l'anode.

Dans ses travaux de thèse, André Leonide [Leo10] propose un modèle dynamique « petit signal » à base d'impédances particulières placées en série, comme illustré sur la figure 4.22,

afin de modéliser les spectroscopies d'impédance électrochimique réalisées expérimentalement.

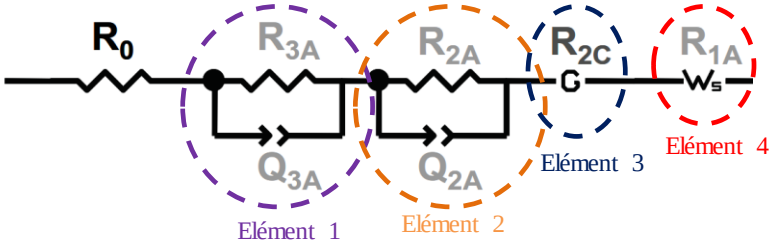


Figure 4.22 : Circuit électrique modélisant les spectroscopies d'impédance électrochimique [Leo10]

Dans cette modélisation, R_0 représente la résistance ohmique haute fréquence. Les éléments 1 et 2 sont composés d'une résistance et d'un « Constant Phase Element » (CPE) étant donné qu'un RC parfait ne peut pas représenter les phénomènes en jeu au regard de la porosité et du volume de l'électrode.

L'élément 3 « Gerisher Impedance » est utilisé pour tenir compte des phénomènes de transport d'ions et de diffusion de l'oxygène dans des cathodes composées de matériaux conducteurs mixtes. L'élément 4 est un « Generalised Finite Length Warburg » employé pour modéliser la diffusion des gaz anodiques. Les expressions des impédances des éléments 3 et 4 sont données dans [Leo10].

Dans ces travaux, l'auteur est amené à faire varier les conditions opératoires de la pile à combustible et à faire appel à la méthode des DRT (Duration Relaxation Time) afin de déterminer la corrélation entre les éléments du circuit électrique équivalent et les phénomènes physiques mis en jeu. Cette représentation, bien que complexe à mettre en place, a pour avantage de faire apparaitre les constantes de temps des différents phénomènes au sein de la pile à combustible même si celles-ci sont très proches [Hay12], [Die20].

4.5.2 Données expérimentales utilisées pour l'identification du modèle dynamique petit signal

Les données expérimentales, plus exactement les spectroscopies d'impédance, utilisées dans cette section pour l'identification des paramètres du modèle « petit signal » sont celles de la deuxième campagne d'essais présentée au chapitre 2 de ce manuscrit à la section 2.4. Nous rappelons au lecteur que, lors de cette campagne, quatre courbes de polarisation ont été mesurées à quatre températures différentes 612, 625, 637 et 658°C. Pour une courbe de polarisation donnée, nous avons effectué 25 spectroscopies d'impédance (SIE) et ce lors d'un aller-retour. Les spectres obtenus à l'aller et au retour sont quasiment superposés. Nous modélisons donc, dans cette section, uniquement les SIE obtenues lors de l'aller de la courbe de polarisation.

Soulignons que les SIE sont réalisées à la fin de chaque palier de la courbe de polarisation qui a duré 40 minutes. Cette durée nous garantit que la SIE est obtenue à une température de

fonctionnement stable, mais malheureusement différente de la température de référence[20] à laquelle la courbe de polarisation est obtenue. Nous rappelons que chaque SIE est tracée en superposant à la valeur du palier un courant sinusoïdal d'amplitude 0,5 A et que la plage fréquentielle de chaque SIE est définie entre 10 mHz et 20 kHz.

L'ensemble des spectroscopies d'impédance électrochimique effectuées le long des courbes de polarisation respectivement à 612, 625, 637 et 658°C sont données au chapitre 2 par la figure 2.35.

Les spectres d'impédance obtenus pour la température de référence de 658°C sont rappelés ici sur la figure 4.23.

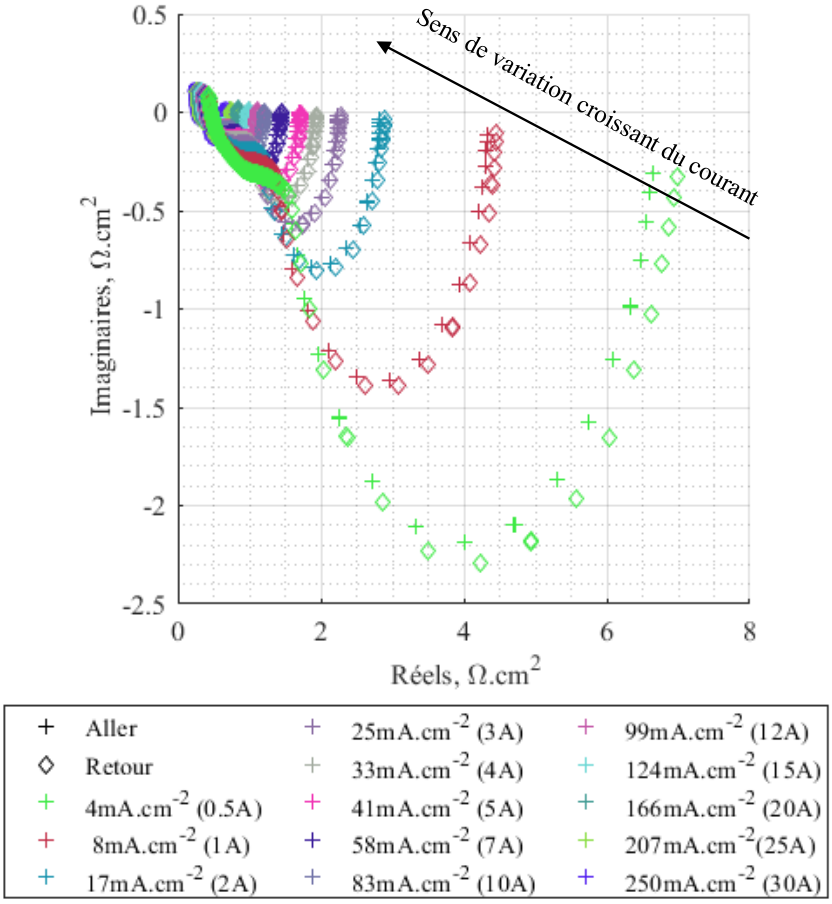


Figure 4.23 : Evolution des spectres d'impédance de la cellule moyenne équivalente du stack en fonction du courant lors de la 2ème campagne d'essais pour la température de référence de 658°C.

Tel que le montre cette figure, chaque spectre est formé principalement par deux arcs de cercle dont les rayons diminuent simultanément en fonction du courant. Ce même phénomène est observé aussi sur tous les spectres d'impédance obtenus pour les autres températures de référence expérimentées (figure 2.35 du chapitre 2).

[20] Pour rappel, la température de référence est la température mesurée à l'OCV après un temps suffisant de stabilisation.

Cette évolution simultanée des deux arcs de cercle ne nous permet pas d'attribuer le premier cercle aux phénomènes d'activation et le deuxième cercle aux phénomènes de diffusion tel que ceci est régulièrement fait en PEMBT. En effet, en PEMBT, l'analyse des spectres d'impédance fait apparaitre, principalement et en plus de certains phénomènes adjacents, un cercle ou plutôt un arc de cercle d'activation dont le rayon diminue en fonction du courant et un cercle/ arc de cercle de diffusion dont le rayon augmente en fonction du courant. Compte tenu des faibles densités de courant explorées[21] dans ces travaux de thèse, nous présumons que la signature de la dynamique de diffusion est quasiment absente sur les spectres d'impédance obtenus et que les deux arcs de cercle sont plus probablement la signature de la dynamique des phénomènes d'activation anodique et cathodique.

4.5.3 *Application du modèle dynamique petit signal développé en PEMBT au stack E350*

Ce modèle, à base de circuits électriques RC imbriqués, est développé et est utilisé par le laboratoire Laplace pour décrire le comportement dynamique d'une pile à combustible PEMBT autour d'un point de fonctionnement donné. La formulation de cette modélisation a été détaillée, pour la première fois, dans la thèse de Guillaume Fontes [Fon05] et sa représentation sous forme de circuit électrique est donnée par la figure 4.24. Cette modélisation est dite « avec *a priori* », c'est-à-dire que les phénomènes physiques au sein de la pile sont supposés connus à l'avance et représentés par une association de dipôles électriques à la différence de la modélisation « sans *a priori* » notamment développée récemment dans la thèse de Sami El Aabid [ElA20] et qui ne considère aucune attribution physique aux différents dipôles du circuit.

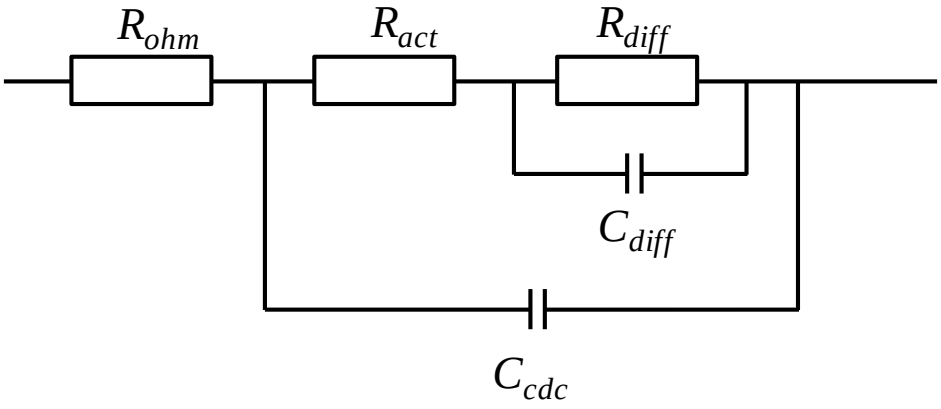


Figure 4.24 : Modèle petit signal « de base » d'une pile à combustible PEMBT développé dans la thèse de Guillaume Fontes [Fon05]

La figure 4.24 donne une version très simplifiée de ce type de modélisation, version considérant uniquement quatre phénomènes mis en jeu dans la pile à combustible : les phénomènes d'activation couplés aux phénomènes de double couche à travers le couple (R_{act}, C_{dc}), les phénomènes de diffusion des gaz à travers le couple (R_{diff}, C_{diff}) et les pertes par transport de charge ou pertes ohmiques à travers la résistance R_{ohm}. Ce modèle est issu d'un modèle fort signal qui prend en compte la présence de certains phénomènes imbriqués voir

[21] Pour rappel, la densité de courant maximale lors du tracé des courbes de polarisation est restée inférieure à 0,25 A/cm^2.

simultanés. D'autres versions plus fines de ce modèle ont été développées au laboratoire Laplace notamment en prenant en compte les phénomènes de diffusion lents et rapides ou encore en tenant compte du déplacement des protons H^+ dans l'ionomère [Phl09], [Ral11], [Zei11]. La prise en compte de la porosité des électrodes, quant à elle, a nécessité l'introduction de puissances non entières dans la formulation de l'impédance pour obtenir d'excellents résultats aux hautes fréquences.

En PEMBT, ce modèle, même en version simplifiée, a généralement permis de décrire les principaux phénomènes observés pour les divers spectres d'impédance mesurés. En effet, sans parler du déplacement des protons H^+ dans l'ionomère, de l'oxydation du platine [Tog18] ou encore de l'impédance liée à l'oscillation des gaz dans les canaux [ElA20], ce type de modélisation, moyennant quelques stratégies d'application [ElA20], a permis de bien faire la différence entre l'arc de cercle lié à l'activation par rapport à celui lié à la diffusion.

Compte tenu des spectres d'impédance obtenus pour le stack E350, en particulier le phénomène observé à la figure 2.35 (chapitre 2) concernant la diminution respective des deux arcs de cercle en fonction de la densité du courant, nous avons beaucoup hésité à appliquer le modèle dynamique « petit signal » de la figure 4.24 afin de modéliser les spectres mesurés. En effet, il s'avérait incohérent d'attribuer chaque arc de cercle à l'un des deux phénomènes d'activation ou de diffusion, comme ceci est fait en PEMBT, étant donné que, dans notre cas, les deux arcs de cercle varient dans le même sens en fonction du courant, contrairement au cas de la PEMBT.

Comme nous l'avons déjà signalé dans la sous-section précédente, nous attribuons plutôt les deux arcs de cercle obtenus avec le stack E350 aux phénomènes d'activation anodiques et cathodiques et nous soupçonnons que la signature du ou des phénomènes diffusifs ne soit pas visible sur ces spectres vu les faibles valeurs des densités de courant expérimentées. De ce fait, ce modèle de base développé en PEMBT nous semble peu adapté pour la SOFC, *a minima* pour le stack E350 utilisé lors de cette étude, même si l'on connaît sa « flexibilité mathématique ». Malgré tout, nous avons voulu évaluer à quel point c'était le cas pour avoir une référence de départ.

Ainsi, de manière similaire à ce que nous avons fait pour la modélisation quasi-statique du stack en partant du modèle développé en PEMBT, nous avons voulu tester ou plutôt évaluer la capacité de ce modèle « petit signal » de base à décrire le comportement dynamique du stack E350, compte des outils déjà à notre disposition [ElA20].

Sans aller très loin dans la démarche, nous avons procédé à l'identification paramétrique de chaque SIE séparément et de manière très simple afin d'évaluer la capacité de cette modélisation à reproduire les spectres obtenus. En d'autres termes, pour une température de référence donnée, nous cherchons à obtenir un jeu de paramètres du modèle pour chaque densité de courant. Comme nous l'avons déjà pressenti dès le début, les résultats sont non satisfaisants, sans être catastrophiques, comme le montre la figure 4.25. Des grands écarts entre le modèle et les données expérimentales sont présents sur les arcs hautes fréquences même si les arcs basses fréquences présentes des erreurs relativement faibles.

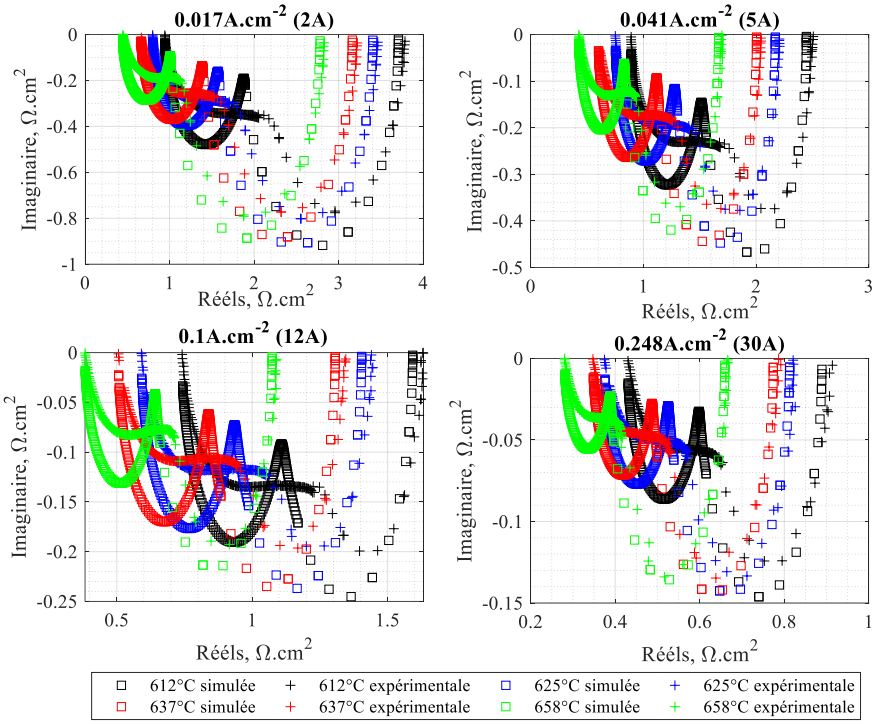


Figure 4.25 : Comparaison entre les spectroscopies d'impédance expérimentales et simulées (issues du modèle de base « type PEMBT ») pour quatre densités de courant et pour les quatre températures de référence

Cette première tentative de modélisation, même si elle nous semblait dès le début peu prometteuse, nous confirme bien que le modèle dynamique « petit signal » utilisé en PEMBT et à base de circuits RC imbriqués (dans une version certes minimaliste) n'est pas utilisable en SOFC, au moins pour le stack E350 que nous avons expérimenté et pour les niveaux de densités de courant explorés.

4.5.4 Modèle dynamique petit signal par combinaison de R//CPE en série

Afin de modéliser les spectres d'impédance obtenus lors de la 2ème campagne d'essais, nous avons eu recours à différents modèles de la littérature. Les résultats d'identification n'étaient pas tous satisfaisants dépendant fortement du modèle choisi, de sa formulation mathématique et de sa capacité à représenter les phénomènes physiques en question. Le meilleur résultat d'identification a été obtenu avec le modèle développé dans [Lan08] et qui consiste à la mise en série de trois circuits (*R//CPE*), d'une résistance R_0 représentant les pertes ohmiques et d'une inductance L comme l'illustre la figure 4.26.

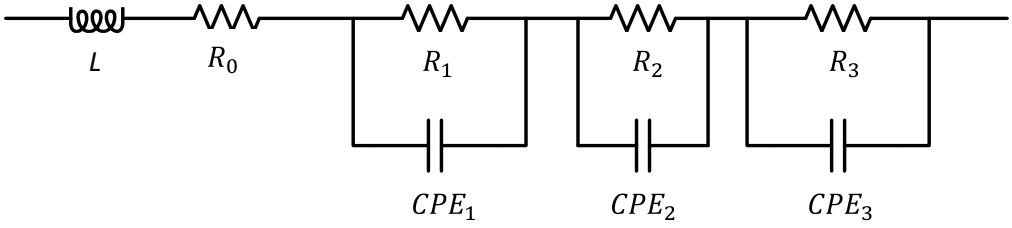


Figure 4.26 : Modèle d'impédance d'une SOFC développé dans [Lan08]

L'impédance du circuit présenté sur la figure 4.26 en fonction de la pulsation ω est formulée littéralement comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1+R_1 CPE_1 (j\omega)^{n_1}} + \frac{R_2}{1+R_2 CPE_2 (j\omega)^{n_2}} + \frac{R_3}{1+R_3 CPE_3 (j\omega)^{n_3}} + R_0 + Lj\omega \qquad (4.6)$$

L'identification paramétrique de ce modèle consiste alors à déterminer, pour chaque température de référence[22] et pour chaque et densité de courant correspondant à un palier d'une des courbes de polarisation, un vecteur de 11 paramètres à savoir [R_0, L, R_1, R_2, R_3, CPE_1, CPE_2, CPE_3, n_1, n_2 et n_3], paramètres permettant de minimiser l'erreur quadratique moyenne entre la spectroscopie expérimentale et celle issue du modèle.

Les résultats d'identification pour les quatre températures de référence et pour quatre valeurs de courant choisies arbitrairement sont donnés sur la figure 4.27. Une très bonne correspondance entre le modèle et les relevés expérimentaux est obtenue. En zoomant, un léger écart est enregistré pour les hautes fréquences et pour les densités de courants les plus élevées, écart qui peut s'expliquer par le relativement faible nombre de circuits (*R*//*CPE*) utilisé lors de cette modélisation et qui pourrait diminuer davantage en augmentant le nombre des (*R*//*CPE*) afin de modéliser les phénomènes sollicités en hautes fréquences.

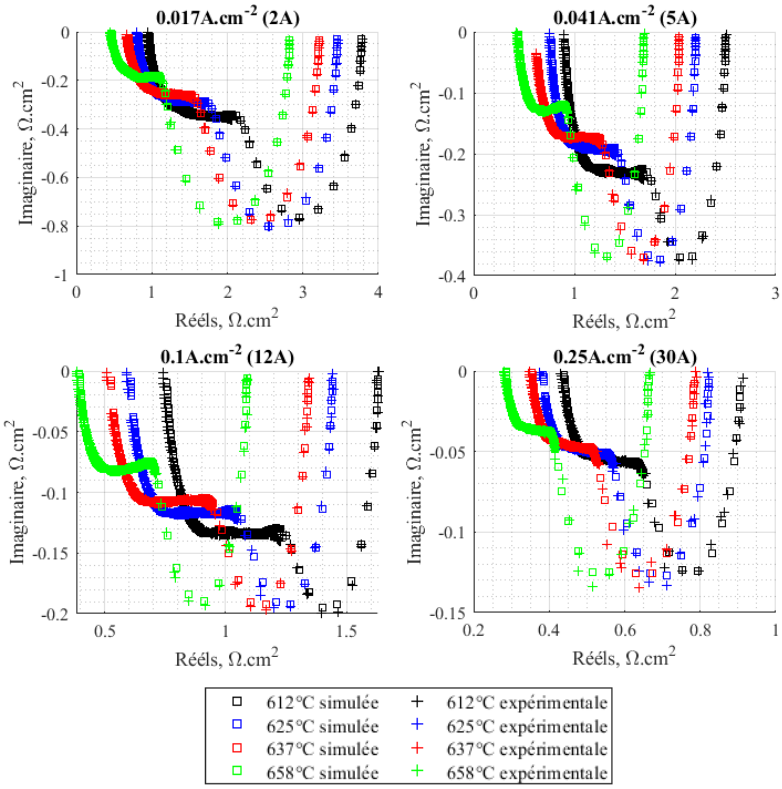


Figure 4.27 : Comparaison entre les spectroscopies d'impédance expérimentales et simulées (issues du modèle [Lan08]) pour quatre densités de courant et pour les quatre températures de référence

[22] Pour rappel, quatre températures de référence expérimentées 612, 625, 637 et 658°C.

Nous donnons dans la suite l'évolution des paramètres du modèle en fonction de la densité du courant et de la température de référence. A la figure 4.28, nous affichons la répartition des trois résistances R_1, R_2 et R_3 relatives aux trois circuits série ($R_i//CPE_i$ avec $i = \{1, 2, 3\}$) en fonction de la densité du courant pour chaque température de référence.

Les allures observées sur ces trois résistances se trouvent similaires à celles obtenues par [Lan08] et présentées sur la figure 4.21. Par « pur mimétisme », il en résulterait que la résistance R_1 serait liée aux phénomènes de diffusion anodique dont la dynamique est décrite par le couple ($R_1//CPE_1$) alors que les couples ($R_2//CPE_2$) et ($R_3//CPE_3$) décriraient la dynamique des phénomènes d'activation respectivement anodique et cathodique. Comme nous l'avons signalé dans la section 4.5.1, [Lan08] explique que la valeur élevée aux faibles densités de courant de la résistance R_1 est due à la teneur en eau dans les réactions.

Nous tenons à signaler que pour les très faibles densités de courant, la résistance R_2 à 658°C présente un comportement légèrement différent de celui constaté pour les autres températures ou également par [Lan08].

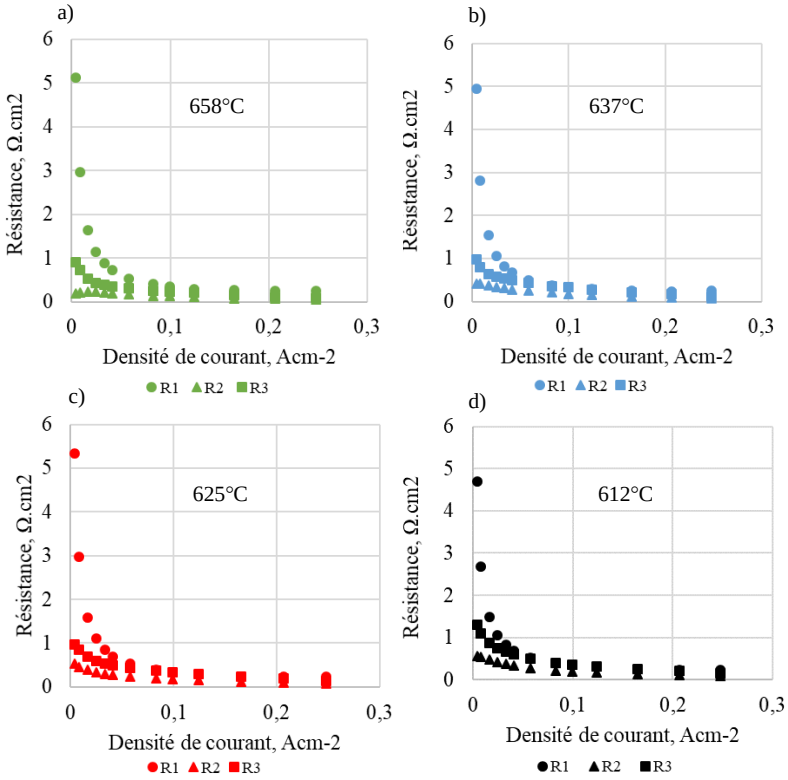


Figure 4.28 : Evolution des paramètres du modèle (R_1, R_2 et R_3) [Lan08] en fonction de la densité de courant pour les différentes températures de référence.

Nous donnons à la figure 4.29 l'évolution des paramètres (R_1, R_2 et R_3) du modèle en fonction de la densité de courant et de la température de référence. Nous constatons que la résistance R_1 est indépendante de la température, ce qui confirmerait son attribution aux phénomènes diffusifs anodiques dus à la diffusion des gaz dans les canaux et dans l'électrode [Wag98]. Nous constatons aussi que les résistances R_2 et R_3 diminuent en fonction de la température. Ce type de dépendance vis-à-vis de la température est typique des phénomènes

d'activation, ce qui confirmerait encore une fois l'attribution des deux circuits (R_2//CPE_2) et (R_3//CPE_3) respectivement aux phénomènes d'activation anodique et cathodique.

Nous donnons respectivement sur la figure 4.30 et la figure 4.31 l'évolution des paramètres CPE_i et n_i avec i = {1, 2, 3}. Nous constatons que le CPE_1 est beaucoup moins dépendant de la température que les CPE_2 et CPE_3. Cette faible dépendance pour CPE_1 est accompagnée d'un paramètre n_1 dont la valeur se trouve très proche de 1 pour les différentes densités de courant et pour les différentes températures (variation entre 0,92 et 1,04). Le comportement de l'impédance liée au CPE_1 tend alors vers une capacité parfaite et, pour la suite, la dynamique des phénomènes diffusifs anodiques pourrait être décrite par un circuit électrique élémentaire formé par une résistance en parallèle d'un condensateur.

En ce qui concerne les paramètres CPE_2 et $CPE3$, ces derniers présentent une dépendance similaire à la température, mais varient de manière différente en fonction de la densité de courant. Les évolutions des paramètres n_2 et n_3 semblent assez chaotiques en fonction de la température de référence et même du courant ; les valeurs moyennes de n_2 et n_3 sont respectivement proches de 0,9 et 0,7.

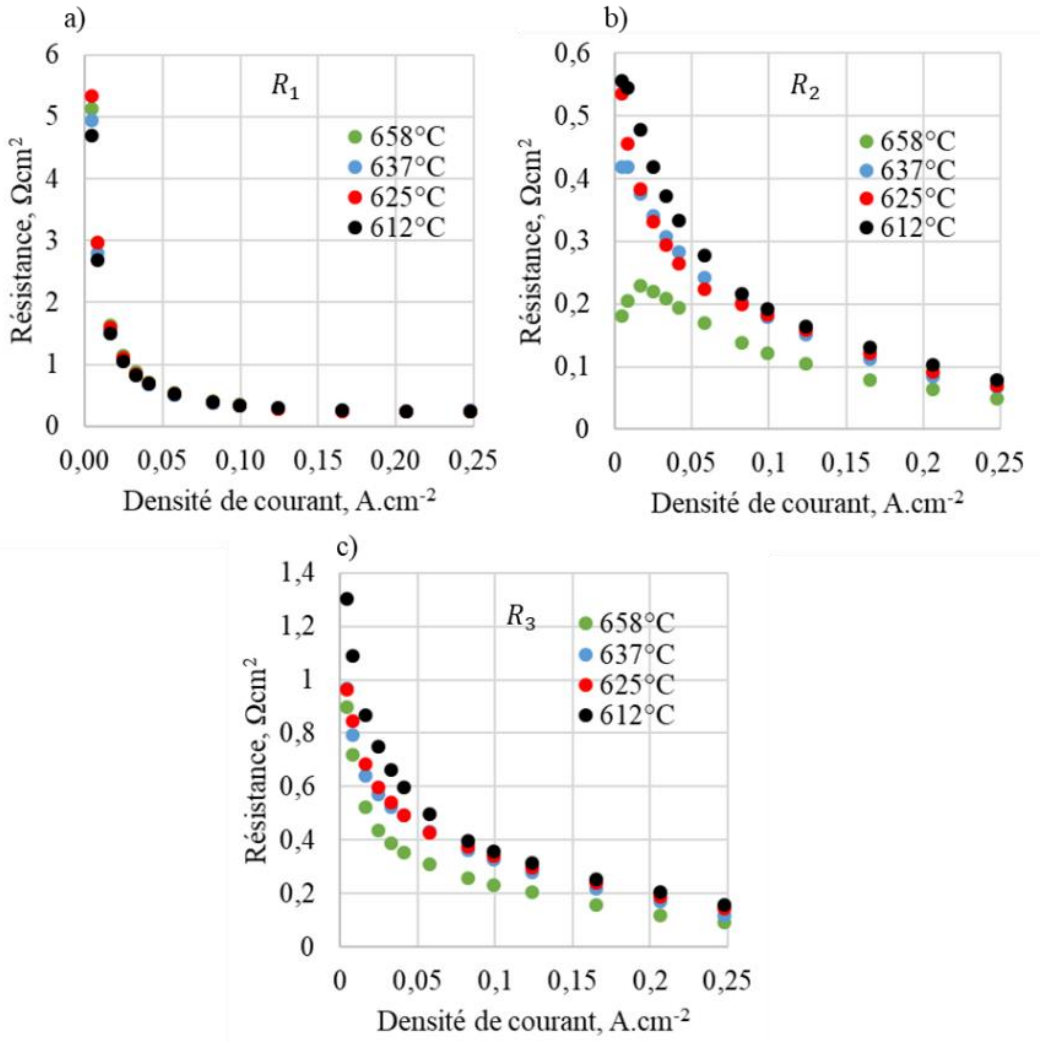


Figure 4.29 : Evolution des paramètres (R_1, R_2 et R_3) du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence

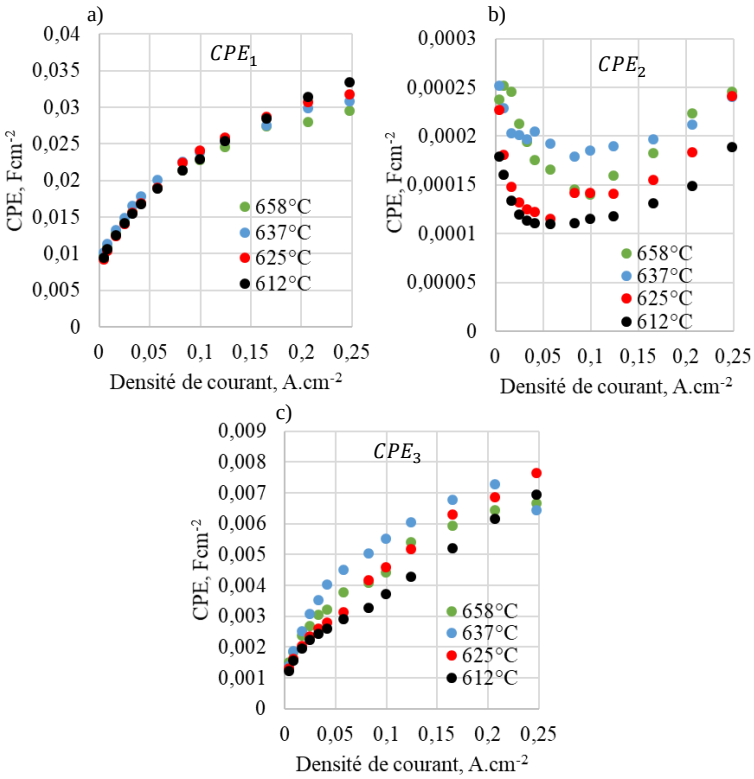


Figure 4.30 : Evolution des paramètres (CPE_1, CPE_2 et CPE_3) du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence

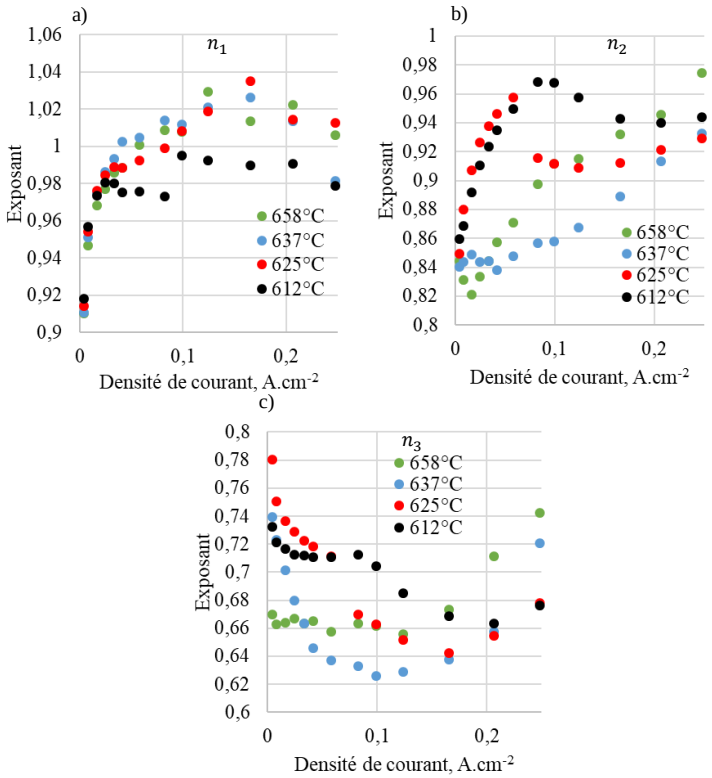


Figure 4.31 : Evolution des paramètres (n_1, n_2 et n_3) du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence

Pour finir, nous donnons à la figure 4.32 l'évolution de la résistance haute fréquence R_0 et de l'inductance L en fonction de la densité du courant et de la température. La variation de cette résistance ohmique R_0 a été déjà observée et discutée à la section 2.4.2 au niveau du chapitre 2 de ce manuscrit. Sa décroissante, à la fois en fonction de la densité du courant et de la température, est tout à fait cohérente avec la littérature [Leo10]; [Pat07]. De plus, le comportement ainsi observé se trouve similaire à celui affiché par [Lan08] et reporté sur la figure 4.22.

En ce qui concerne l'inductance L du modèle, il est difficile de conclure sur son évolution en fonction de la densité de courant sans explorer les fortes valeurs du courant. Toutefois, nous constatons une tendance à converger vers une valeur de L (autour de 10 µH.cm^2) moins sensible à la température en allant vers des densités de courant plus élevées. En tout cas, pour les densités de courant explorées dans cette étude, cette inductance affiche une diminution nette en fonction de la température.

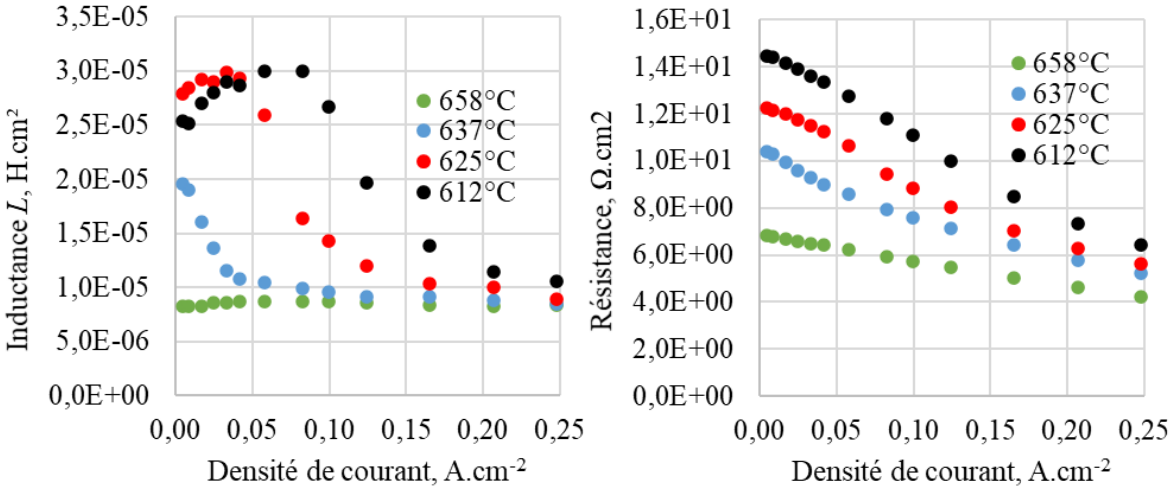


Figure 4.32 : Evolution des paramètres R_0 et L du modèle [Lan08] en fonction de la densité de courant et de la température de référence

4.6 Conclusion du chapitre

Ce dernier chapitre du manuscrit a été consacré à la modélisation quasi-statique et dynamique du stack E350.

En ce qui concerne la modélisation quasi-statique, le présent chapitre vient compléter l'étude faite au chapitre 3. En effet, si au niveau du 3ème chapitre, nous avons procédé à la modélisation quasi-statique du stack E350 sans prise en compte de la variation de la température tout au long de la courbe de polarisation, c'est au niveau de ce 4ème chapitre que cet aspect a été pris en compte. Ceci a nécessité de connaitre ou plutôt de suivre la température interne du stack en tout point de fonctionnement lors du tracé de la courbe de polarisation. Sachant que nous ne disposons pas de mesure directe de cette température étant donné que le stack n'est pas équipé de thermocouples internes, nous avons proposé une méthode d'estimation de cette température à partir de la mesure de la résistance ohmique du stack par spectroscopie d'impédance à chaque densité de courant. Cette méthode a recours à une cartographie expérimentale de la résistance ohmique du stack en fonction de la température, cartographie établie à l'OCV comme point de

fonctionnement particulier vu qu'à ce point et en régime établi, la température interne du stack correspond à la température de ses gaz de sortie. A notre sens, cette méthode originale a donné de très bons résultats très prometteurs pour estimer la température interne des cellules d'un stack sans thermocouple (nous avons hésité à breveter…).

Une 3ème campagne d'essais a été analysée au niveau de ce dernier chapitre pour identifier les paramètres du modèle. Quatre courbes de polarisation ont été mesurées lors de cette campagne et ont servi à la comparaison des deux types de modélisation quasi-statique avec et sans prise en compte de la variation de la température. Ces deux approches de modélisation ont conduit à des résultats très satisfaisants en termes d'écart par rapport aux courbes de polarisation expérimentales. La différence entre ces deux modèles n'est pas remarquable à ce stade. Cependant, l'analyse de la répartition des différentes pertes obtenues pour chacun de ces modèles a mis en exergue certaines différences. En effet, nous avons observé une baisse des pertes d'activation lors de la modélisation avec prise en compte de la variation de la température, ce qui était naturellement attendu étant donné que la température de fonctionnement à chaque densité de courant ne peut être que supérieure à la température de référence mesurée à l'OCV, température utilisée pour la modélisation sans prise en compte de la variation de la température. Néanmoins, cette baisse des pertes d'activation a été accompagnée d'une légère augmentation des pertes par diffusion, phénomène qui nous semble cohérent si nous nous basons uniquement sur l'hypothèse faite lors de cette modélisation qui considère que la densité du courant limite est indépendante de la température. Cependant, la prise en compte de l'augmentation de la température le long de la courbe de polarisation doit avoir un effet bénéfique sur les pertes diffusives. C'est à ce stade que nous considérons que notre hypothèse sur la non-dépendance de la densité du courant limite à la température n'est pas tout à fait appropriée. Malheureusement, la vérification de cette hypothèse aurait nécessité une exploration des fortes densités de courant, alors que nous étions limités par le fabricant du stack à une densité de courant maximale relativement très faible.

Le deuxième volet de ce chapitre a concerné la modélisation dynamique du stack. Là aussi, pour des raisons de respect des recommandations du fabricant du stack E350, l'approche de modélisation dynamique « fort signal » type circuit n'a pas pu être appliquée étant donné qu'elle nécessite d'effectuer des balayages sinusoïdaux en courant de fortes amplitudes à différentes fréquences. Uniquement une approche de modélisation dynamique dite « petit signal » a pu être appliquée. Ce type de modèle, appelé aussi « modèle d'impédance », consiste à représenter le comportement dynamique du stack par un circuit électrique valable uniquement autour d'un point de fonctionnement et pour des faibles sollicitations en courant. Dans un premier temps nous avons testé un modèle développé par le Laplace pour la PEMBT mais les résultats n'étaient logiquement pas concluants.

Nous avons ensuite eu recours à un modèle de la littérature SOFC à base d'éléments RC en série permettant d'attribuer un sens physique aux différentes signatures observées sur les spectres d'impédance. Il s'est avéré très performant permettant un premier niveau d'analyse confirmant d'une part, l'existence de phénomènes diffusifs anodiques et d'autre part, le fait qu'il faut considérer les phénomènes d'activation anodiques et cathodiques (contrairement à la PEMBT pour laquelle seuls ceux cathodiques sont considérés), le tout s'expliquant en partie par le fait que l'eau est produite à l'anode pour la pile SO (et non à la cathode comme pour la PEMBT). Ainsi, pour la pile SO, les deux électrodes doivent être pleinement considérées

(contrairement à la PEMBT pour laquelle seuls les phénomènes cathodiques sont considérés, du moins en régime sain).

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Plus spécifiquement, ils traitent de la problématique de leur modélisation.

Cette thèse est la première menée au laboratoire LAPLACE sur cette technologie, le laboratoire ayant une très longue expérience de la technologie PEMFC (BT et HT plus récemment). Dans nos travaux, nous avons ainsi cherché à comparer la technologie SOFC à la PEMFC autant que possible et naturellement si cela faisait sens.

La toute première différence entre ces deux technologies réside dans la différence de température de fonctionnement qui se situe entre 60-80°C pour les PEMBT et 650-1000°C pour les SOFC. Néanmoins d'autres différences de fonctionnement sont à relever, comme les porteurs de charges ioniques qui sont les protons H^+ pour la PEMFC et les ions O^{2-} pour la SOFC, ou encore le lieu de production et la nature de l'eau, généralement supposée liquide (en réalité on est dans un cas diphasique) à la cathode dans le cas de la PEMFC et vapeur à l'anode dans le cas de la SOFC.

La température de fonctionnement élevée de la pile à combustible à oxyde solide s'avère être un atout majeur car elle permet au composant d'accepter des combustibles différents de l'hydrogène tel que des hydrocarbures (vaporeformage « intégré »). De plus, la valorisation de la température de fonctionnement élevée permet d'envisager de la cogénération (électricité/chaleur) et donc d'augmenter le rendement global du système SOFC. Signalons également que la température de fonctionnement élevée permet de réduire la taille des échangeurs thermiques en comparaison avec un système PEMFC.

Dans le premier chapitre, nous avons pu faire le tour de l'état de l'art sur les technologies SOFC. Nous avons pu observer que la technologie planaire est de loin la plus récurrente et la plus prometteuse, la technologie tubulaire faisant toujours l'objet de développements mais qui ont très fortement ralenti.

Les matériaux utilisés dans le cadre de la fabrication des composants SOFC sont principalement des oxydes céramiques, notamment utilisés pour leur grande stabilité à température élevée de fonctionnement, mais également pour leurs durées de vie souvent estimées à plus de 40 000 heures. Toutefois, les céramiques sont relativement onéreuses à fabriquer et le choix des matériaux est très restreint. C'est dans ce cadre que des recherches sont menées, notamment sur les matériaux utilisés pour l'électrolyte, visant à diminuer la température de fonctionnement des SOFC, ce qui permet d'augmenter leur durée de vie et également d'agrandir la palette des matériaux utilisables, et donc au final, de diminuer le coût de ces composants.

Au cours de toutes ces recherches, trois générations de pile à combustible SO ont vu le jour. Pour nos travaux de thèse, ce sont les piles à combustible SOFC de 2ème génération, aussi appelées « piles à anode support » qui sont apparues les plus matures et intéressantes à étudier. Notons que, pour cette seconde génération, s'il n'y a pas de consensus autour des matériaux utilisés pour la cathode, c'est pratiquement toujours un cermet d'YSZ et de nickel qui est employé à l'anode. De nombreuses équipes de recherche mènent des travaux sur la 3ème

génération qui diffère de la 2ème en ce qui concerne les matériaux utilisés pour le support de la cellule (alliage métallique poreux).

Notre état de l'art nous a également permis de faire le point sur les projets menés par les différentes alliances mondiales qui ont pour objectif d'augmenter la maturité de cette technologie et de favoriser sa pénétration dans le marché de la conversion d'énergie en réduisant son coût et en augmentant son rendement et sa durée de vie. Nous avons pu constater que la technologie SOFC est largement utilisée dans les applications stationnaires de cogénération alors que son utilisation dans le domaine du transport, en particulier le transport terrestre, se réduit au cas du groupe auxiliaire de puissance pour des fonctions secondaires ou pour prolonger l'autonomie de véhicules à batterie. Son utilisation dans l'aéronautique n'a pas encore été véritablement expérimentée, contrairement à la PEMFC pour laquelle certains démonstrateurs existent et d'autres sont en cours de réalisation.

Comme cela a été décrit dans le chapitre 2, nous avons pu mettre en œuvre un stack de pile à combustible à oxyde solide commercialisé par la société ELCOGEN. Il s'agit d'une IT-SOFC, sa température de fonctionnement typique étant de 650°C. Pour sa mise en œuvre, nous avons dû effectuer des modifications sur le banc d'essais du LAPLACE qui, malgré une grande plage de puissance de fonctionnement, n'était pas adapté à toutes les contraintes imposées par le stack. Après avoir effectué le premier démarrage du composant avec le fabricant, nous avons pu réaliser quelques études exploratoires liées à l'évolution des températures de sortie, la qualité des réactifs et à l'impact des coefficients d'utilisation des gaz actifs. Concernant ces derniers, nous avons pu montrer que la variation du coefficient d'utilisation cathodique avait un impact négligeable sur les performances du stack contrairement à celle du coefficient d'utilisation anodique qui, lui, a un impact significatif. Ce comportement s'explique notamment par la présence de l'eau côté anodique qui entraine des phénomènes de diffusion lorsqu'il n'y a pas assez de gaz pour la chasser.

En plus de ces essais exploratoires, nous avons pu également réaliser des essais de caractérisation du stack ELCOGEN servant de base de données pour la mise au point de nos modèles. Ainsi, plusieurs courbes de polarisation ont été tracées pour des températures différentes afin d'obtenir une cartographie des performances du stack en fonction de la température. Comme nous pouvions nous y attendre, la température étant un catalyseur des réactions électrochimiques, les performances du stack augmentent quand celle-ci augmente. Des spectroscopies d'impédance électrochimique ont également été effectuées durant les courbes de polarisation afin de, *a minima*, mesurer la résistance ohmique du stack.

Dans le chapitre 3, nous avons proposé une modélisation quasi-statique pour ce stack IT-SOFC, bien que la modélisation proposée soit générique à notre sens. Ce modèle, à électrodes non dissociées, est basé sur le retour d'expérience du laboratoire LAPLACE en termes de modélisation des PEMFC-BT et PEMFC-HT. Il s'agit de modéliser la tension du stack ou la tension de la cellule moyenne équivalente partant de la tension réversible à laquelle nous retranchons les différentes pertes résultantes des phénomènes physiques mis en jeu au sein de la pile à combustible : activation, diffusion, ohmiques.

Comme le suggérait la littérature SO, nous avons pu vérifier que nous pouvions utiliser l'OCV (tension à vide) à la place de la tension réversible sans commettre des erreurs significatives. Ce paramètre du modèle est donc issu de la mesure, ce qui simplifie grandement le modèle. De même, les pertes ohmiques sont également obtenues au travers de mesures

expérimentales en mesurant la résistance ohmique pour chaque densité de courant via la spectroscopie d'impédance. La résistance étant variable le long de la courbe de polarisation, nous avons été contraints d'effectuer une mesure de résistance ohmique à chaque palier de densité de courant.

Une des principales difficultés rencontrées a été la modélisation des pertes par activation qui sont régies par la loi de Butler-Volmer. Cette loi définit la densité de courant faradique j_{PAC} (égale à la densité de courant du composant en quasi-statique) en fonction des pertes par activation η_{act}. Or pour la modélisation en quasi-statique, il est nécessaire d'avoir l'expression des pertes η_{act} en fonction de la densité du courant j_{PAC}, mais cette loi est généralement non inversible. Dans le but d'obtenir explicitement l'expression des pertes d'activation η_{act}, certaines approximations ont vu le jour comme l'approximation linéaire, celle de Tafel ou dans certains cas particuliers, une expression exacte avec un sinus hyperbolique. Malheureusement dans la gamme de température du stack étudié, ces approximations trouvent leurs limites. Nous avons donc opté pour une résolution numérique de cette loi, certes plus couteuse en temps de calcul mais nettement moins approximative.

Concernant les pertes par diffusion, nous avons utilisé un modèle basé sur une loi de Fick et développé pour la PEMBT par le laboratoire LAPLACE. La modélisation fait apparaître deux paramètres à identifier : le coefficient de diffusion empirique β et la densité de courant limite j_{lim}. Au regard des relativement faibles densités de courant explorées (contrainte imposée par le fabricant du stack), nous avons procédé à une linéarisation de ces pertes entrainant une séparation impossible du couple βj_{lim} qui est au final directement identifié.

Les résultats issus de la modélisation quasi-statique sans prise en compte de la variation de température ont montré qu'il était préférable, pour une très bonne cohérence des résultats, de considérer l'intégralité du réseau de courbes de polarisation de la base de données via une approche d'optimisation simultanée multi-courbes. Malgré l'hypothèse de la température constante, le modèle ainsi obtenu est capable de reproduire les performances du stack de manière très satisfaisante pour une approche de conception systémique.

Le quatrième et dernier chapitre a d'abord tenté d'apporter une amélioration de la modélisation quasi-statique obtenue au troisième chapitre. En effet, le stack n'étant pas finement régulé thermiquement, il est impossible de maintenir une température de fonctionnement constante au cours de nos essais de caractérisation, notamment lorsque le courant varie pendant le tracé d'une courbe de polarisation. De plus, le stack n'étant pas instrumenté de mesures de température au niveau de chaque cellule, nous avons qu'une image de l'évolution de la température donnée par la mesure de la température des gaz de sortie. Au cours de ces travaux, nous avons donc développé une méthode très originale basée sur la cartographie de la résistance ohmique afin de déterminer/ d'estimer la température au sein du stack de manière plutôt très efficace. Cette cartographie doit être réalisée proche de l'OCV dans une zone où les températures internes dans le stack et celles des gaz de sortie sont très proches à cause des faibles pertes du stack. Afin de réaliser cette cartographie, une nouvelle campagne de caractérisation spécifique a été effectuée.

Quatre courbes de polarisation ont de plus été mesurées lors de cette nouvelle campagne. Elles ont servi à la comparaison des deux types de modélisation quasi-statique avec et sans prise en compte de la variation de la température en fonction du courant pendant le tracé d'une courbe de polarisation. La comparaison des résultats de ces deux approches de modélisation nous a

amenés à observer des comportements cohérents dans l'évolution des phénomènes d'activation. En revanche, cela n'a pas été le cas pour les phénomènes diffusifs. Ce comportement s'explique par l'approche adoptée où nous avons supposé la non-dépendance de la densité de courant limite de diffusion j_{lim} à la température. Malheureusement, la vérification de cette hypothèse aurait nécessité une exploration des fortes densités de courant alors que nous étions limités par le fabricant du stack à une densité de courant maximale relativement faible.

A la fin de nos travaux et de ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la modélisation dynamique du stack. Pour des raisons de respect des recommandations constructeur, nous n'avons pas pu étudier la modélisation dynamique « fort signal » du stack car cela nécessitait des balayages de fortes amplitudes et donc potentiellement dégradants. Seule la modélisation « petit signal » a pu au final être étudiée dans nos travaux. Cette modélisation consiste à utiliser des circuits électriques pour représenter le comportement dynamique du stack autour d'un point de fonctionnement soumis à de faibles variations de courant. Après avoir testé un modèle développé par le LAPLACE dans le cadre des PEMFC-BT qui s'est logiquement avéré mal adapté, nous avons évalué une modélisation issue de la littérature SO et qui a donné d'excellents résultats. Cette modélisation considère les quatre phénomènes physiques suivants : les phénomènes diffusifs anodiques, les phénomènes d'activation anodiques et cathodiques et enfin les phénomènes ohmiques. Ce qui explique clairement pourquoi un modèle issu de la modélisation de la PEMFC-BT ne pouvait que partiellement fonctionner puisque seuls les phénomènes cathodiques sont considérés comme significatifs au sein de le PEMFC-BT.

Afin de compléter ces travaux de thèse, des efforts resteraient à fournir dans le but d'enrichir la modélisation quasi-statique proposée *a minima* en intégrant une loi exprimant la dépendance à la température de la densité limite de diffusion j_{lim}. Les pertes ohmiques pourraient également faire l'objet d'efforts spécifiques en termes de modélisation, même si elles sont sans doute assez délicates à appréhender compte-tenu de leur diversité : conduction ionique, conduction électronique et phénomènes de contacts électriques.

La modélisation dynamique « fort signal » d'une IT-SOFC n'a pu être abordée dans notre thèse. Avec le recul, elle aurait pu l'être partiellement. Il serait utile de la mener afin de pouvoir réaliser des simulations dynamiques dans le cadre de systèmes énergétiques basés sur des IT-SOFC.

Toujours dans le but d'obtenir une modélisation plus fine des performances d'un stack, un couplage des modélisations quasi-statique et dynamique pourrait être envisagé afin d'encore mieux séparer les différentes pertes, voire la contribution des électrodes.

Au cours de cette thèse, nous avons développé une méthode afin d'obtenir les résistances ohmiques de l'ensemble des cellules. Nous pourrions donc imaginer une modélisation simultanée de l'ensemble des tensions cellule du stack partant de la connaissance de toutes les résistances ohmiques. Cette modélisation pourrait nous donner des indicateurs sur l'état de santé de l'ensemble des cellules.

Plus généralement, une suite logique de cette thèse serait d'aller vers le diagnostic de l'état d'un stack IT-SOFC basé modèle.

Bibliographie

[Ahm11] : HAJIMOLANA, S. Ahmad, HUSSAIN, M. Azlan, DAUD, WM Ashri Wan, *et al.* Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, no 4, p. 1893-1917.

[Airbus] : https://www.airbus.com/innovation/zero-emission/hydrogen/zeroe.html

[All19] : T. Alleau, Mémento de l'hydrogène – La pile SOFC Solid Oxide Fuel Cell, AFHYPAC, Fiche 5.2.6, Mars 2019. url : www.afhypac.org.

[All20] :T. Alleau, Mémento de l'hydrogène – Applications marines et sous-marines des piles à combustible, AFHYPAC, Fiche 9.4.2, Mars 2020. url : www.afhypac.org.

[Afz17] : AFZAL, Muhammad, MADAAN, Sushant, DONG, Wenjing, *et al.* Analysis of a perovskite-ceria functional layer-based solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no 27, p. 17536-17543.

[And12] : ANDERSSON, Martin, YUAN, Jinliang, et SUNDÉN, Bengt. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries. *International journal of heat and mass transfer*, 2012, vol. 55, no 4, p. 773-788.

[Bai12] : BAILLY, Nicolas. *Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone*. 2012. Thèse de doctorat. Grenoble.

[Ben08] : BENAMIRA, Messaoud. *Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures*. 2008. Thèse de doctorat. Chimie ParisTech.

[Bos92] : BOSSEL, U. G. et DUBAL, L. Facts and figures, an International Energy Agency SOFC task report. 1992.

[Bou02] : STAMBOULI, A. Boudghene et TRAVERSA, Enrico. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2002, vol. 6, no 5, p. 433-455.

[Cai06] : CAI, Yinghua, HU, Jun, MA, Haipeng, *et al.* Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no 28, p. 6361-6366.

[Cal06] : CALISE, F., PALOMBO, A., et VANOLI, L. Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC–GT power plant. *Journal of power sources*, 2006, vol. 158, no 1, p. 225-244.

[Cao10] : CAO, Hongliang, DENG, Zhonghua, LI, Xi, *et al.* Dynamic modeling of electrical characteristics of solid oxide fuel cells using fractional derivatives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no 4, p. 1749-1758.

[Cha01] : CHAN, S. H., KHOR, K. A., et XIA, Z. T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of power sources*, 2001, vol. 93, no 1-2, p. 130-140.

[Cha02a] : CHAN, S. H., LOW, C. F., et DING, O. L. Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems. *Journal of power sources*, 2002, vol. 103, no 2, p. 188-200.

[Chn08] : CHNANI, Moussa. *Modélisation macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage*. 2008. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbeliard.

[Chr13] : CHRISTIANSEN, Niels *Development of Fuel Cells at Topsoe Fuel Cell A/S From Science to Industrial Technology*. In : Topsoe Fuel Cell. 2013. url : di.dk.

[Cod11] : CODDET, P., PERA, M.-C., et BILLARD, A. Planar solid oxide fuel cell: Electrolyte deposited by reactive magnetron sputtering and cell test. *Fuel Cells*, 2011, vol. 11, no 2, p. 158-164.

[Cos04] : COSTAMAGNA, Paola, SELIMOVIC, Azra, DEL BORGHI, Marco, *et al.* Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC). *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 102, no 1, p. 61-69.

[Dan09] : DANILOV, Valery A. et TADE, Moses O. A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves. *international journal of hydrogen energy*, 2009, vol. 34, no 16, p. 6876-6881.

[Dan15] : DANILOV, Valery, DE SCHEPPER, Peter, et DENAYER, Joeri. A TSR model for direct propane fuel cell with equilibrium adsorption and desorption processes. *Renewable Energy*, 2015, vol. 83, p. 1084-1096.

[Die18] : DIERICKX, Sebastian, JOOS, Jochen, WEBER, André, *et al.* Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 265, p. 736-750.

[Die20] : DIERICKX, Sebastian, WEBER, André, et IVERS-TIFFÉE, Ellen. How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 355, p. 136764.

[DLR16] : https://www.aerobuzz.fr/aviation-generale/dlr-voler-quadriplace-equipe-dune-pile-a-combustible-hydrogene/

[ElA20] : AABID, Sami El. *Méthode basée modèle pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance*. 2020. Thèse de doctorat.

[FCH-JU] : Liste des projets de la FCH-JU. https://www.fch.europa.eu/page/fch-ju-projects

[Fon05] : FONTÈS, Guillaume. *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. 2005. Thèse de doctorat.

[Fow02] : FOWLER, Michael W., MANN, Ronald F., AMPHLETT, John C., *et al.* Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of power sources*, 2002, vol. 106, no 1-2, p. 274-283.

[Fra13] : FRANCO, Thomas, HAYDN, Markus, WEBER, André, *et al.* The status of metal-supported SOFC development and industrialization at plansee. *ECS Transactions*, 2013, vol. 57, no 1, p. 471.

[Fue09] : FUERTE, A., VALENZUELA, R. X., ESCUDERO, M. J., *et al.* Ammonia as efficient fuel for SOFC. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 192, no 1, p. 170-174.

[Geo00] : A. A. George. Status of tubular SOFC field unit demonstrations. In : Journal of Power Sources 86 (2000), 134–139.

[Gir12] : GIRONA, K., LAURENCIN, J., FOULETIER, J., *et al.* Carbon deposition in CH4/CO2 operated SOFC: Simulation and experimentation studies. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 210, p. 381-391.

[Gor00] : GORTE, Raymond J., PARK, Seungdoo, VOHS, John M., *et al.* Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Advanced Materials*, 2000, vol. 12, no 19, p. 1465-1469.

[Gor02] : GORTE, Raymond J., KIM, H., et VOHS, John M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *Journal of Power Sources*, 2002, vol. 106, no 1-2, p. 10-15.

[Hay13] : HAYD, J. et IVERS-TIFFÉE, E. Detailed electrochemical study on nanoscaled La0. 6Sr0. 4CoO3-δ SOFC Thin-film cathodes in dry, humid and CO2-containing atmospheres. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no 11, p. F1197.

[Han12] : HAN, Feng, MÜCKE, Robert, VAN GESTEL, Tim, *et al.* Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 157-162.

[He06] : HE, Hongpeng et HILL, Josephine M. Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane. *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 317, no 2, p. 284-292.

[Her04] : HERNÁNDEZ-PACHECO, Eduardo, SINGH, Devinder, HUTTON, Phillip N., *et al.* A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 138, no 1-2, p. 174-186.

[Hua07] : HUANG, Qiu-An, HUI, Rob, WANG, Bingwen, *et al.* A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, no 28, p. 8144-8164.

[Hua13] : HUANG, Xiaowei et REIMERT, Rainer. Kinetics of steam reforming of ethane on Ni/YSZ (yttria-stabilised zirconia) catalyst. *Fuel*, 2013, vol. 106, p. 380-387.

[Hui98] : HUIJSMANS, J. P. P., VAN BERKEL, F. P. F., et CHRISTIE, G. M. Intermediate temperature SOFC–a promise for the 21st century. *Journal of Power Sources*, 1998, vol. 71, no 1-2, p. 107-110.

[Hor12] : HORDÉ, Théophile. *Étude de systèmes pile à combustible hybridés embarqués pour l'aéronautique*. 2012. Thèse de doctorat. Paris, ENMP.

[Hou16] : HOU, Yongping, HAO, Dong, SHEN, Jianping, *et al.* Effect of strengthened road vibration on performance degradation of PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no 9, p. 5123-5134.

[Jia06] : JIANG, Wei, FANG, Ruixian, KHAN, Jamil A., *et al.* Parameter setting and analysis of a dynamic tubular SOFC model. *Journal of power sources*, 2006, vol. 162, no 1, p. 316-326.

[Joh02] : UNIES, Nations. *Rapport du Sommet mondial pour la développement durable: Johannesburg (Afrique du Sud), 26 août-4 septembre 2002*. New York: Nations Unies, 2002.

[Kha13] : KHANDELWAL, Bhupendra, KARAKURT, Adam, SEKARAN, Paulas R., *et al.* Hydrogen powered aircraft: The future of air transport. *Progress in Aerospace Sciences*, 2013, vol. 60, p. 45-59.

[Kim01] : KIM, Jae-Dong, KIM, Goo-Dae, MOON, Ji-Woong, *et al.* Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, no 3-4, p. 379-389.

[Kim99] : KIM, Jai-Woh, VIRKAR, Anil V., FUNG, Kuan-Zong, *et al.* Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, vol. 146, no 1, p. 69.

[Kri94] : KRIKSUNOV, L. B., BUNAKOVA, L. V., ZABUSOVA, S. E., *et al.* Anodic oxygen evolution reaction at high temperatures in acid solutions at platinum. *Electrochimica acta*, 1994, vol. 39, no 1, p. 137-142.

[Kyo98] : UNIES, Nations. Protocole de Kyoto la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. *Kyoto, Japon*, 1998.

[Lan08] : LANG, M., HENNE, R., SCHAPER, S., *et al.* Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells. *Journal of thermal spray technology*, 2001, vol. 10, no 4, p. 618-625.

[Lan08a] : LANG, Michael, AUER, Corinna, EISMANN, Andreas, *et al.* Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, no 25, p. 7509-7513.

[Lar03] : LARMINIE, James, DICKS, Andrew, et MCDONALD, Maurice S. *Fuel cell systems explained*. Chichester, UK : J. Wiley, 2003.

[Len04] : LENG, Y. J., CHAN, S. H., KHOR, K. A., *et al.* Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, vol. 29, no 10, p. 1025-1033.

[Leo10] : LEONIDE, Andre, APEL, Yannick, et IVERS-TIFFEE, Ellen. SOFC modeling and parameter identification by means of impedance spectroscopy. *ECS Transactions*, 2009, vol. 19, no 20, p. 81.

[Lit04] : LITSTER, S. et MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of power sources*, 2004, vol. 130, no 1-2, p. 61-76.

[Lu 05] : LU, Yixin, SCHAEFER, Laura, et LI, Peiwen. Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell: Part I. Heat/mass transfer and fluid flow. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 140, no 2, p. 331-339.

[Luo18] : LUO, Yueqi et JIAO, Kui. Cold start of proton exchange membrane fuel cell. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, vol. 64, p. 29-61.

[Mad19] : COP25, Madrid. United Nations Climate Change Conference. 2019.

[Mah15] : MAHATO, Neelima, BANERJEE, Amitava, GUPTA, Alka, *et al.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 72, p. 141-337.

[Mau04] : MAUVY, Fabrice. 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.

[Men13] MENZLER, Norbert H., HAN, Feng, SEBOLD, Doris, *et al.* Sol-Gel Thin-Film Electrolyte Anode-Supported SOFC–From Layer Development To Stack Testing. *ECS Transactions*, 2013, vol. 57, no 1, p. 959.

[Met09] : METHOUT, Séchel, BIANCHI, Luc. Joint céramique haute température obtenu par projection thermique, *Technique de l'ingénieur*, Janvier 2009.

[Mol13] : MOLLOT, Darren. SOFC Program Overview. *Office of Clean Coal, US Department of Energy*, 2013.

[Myl90] : MYLES, K. M. et MCPHEETERS, C. C. *Monolithic solid oxide fuel cell development*. Argonne National Lab., IL (USA), 1989.

[Nis16] : https://www.greencarcongress.com/2016/08/20160805-nissansofc.html

[Nob14] : NOBREGA, Shayenne D., GELIN, Patrick, GEORGES, Samuel, *et al.* A fuel-flexible solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no 3, p. F354.

[Nor05] : NOREN, D. A. et HOFFMAN, Myron A. Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 152, p. 175-181.

[Pau12] : PAUCHET, Joël, PRAT, Marc, SCHOTT, Pascal, *et al.* Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer: Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling. *International journal of hydrogen energy*, 2012, vol. 37, no 2, p. 1628-1641.

[Pad00] PADULLES, Joel, AULT, G. W., et MCDONALD, J. R. An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation. *Journal of Power sources*, 2000, vol. 86, no 1-2, p. 495-500.

[Par00] : PARK, Seungdoo, VOHS, John M., et GORTE, Raymond J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature*, 2000, vol. 404, no 6775, p. 265-267.

[Par15] : UNIES, Nations. Accord de Paris. In : *21ème Conférence des Parties*. 2015. p. 1-18.

[Pat07] : PATCHARAVORACHOT, Yaneeporn, ARPORNWICHANOP, Amornchai, et CHUACHUENSUK, Anon. Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 177, no 2, p. 254-261.

[Phl09] : PHLIPPOTEAU, Vincent. *Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible*. 2009. Thèse de doctorat. INP Toulouse.

[Ral11] : RALLIÈRES, Olivier. *Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM*. 2011. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.

[Reg13] : REGUILLET, Vincent. *Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative*. 2013. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.

[Rig20] : RIGAL, Sylvain. *Étude du vieillissement et modélisation des piles à combustible PEM Hautes Températures*. 2020. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT.

[Rio92] : UNIES, Nations. Déclaration de Rio sur l'environnement et le développement. In : *Assemblée Générale A/CONF*. 1992. p. 26.

[Rok13] : ROKNI, Masoud. Thermodynamic analysis of SOFC (solid oxide fuel cell)–Stirling hybrid plants using alternative fuels. *Energy*, 2013, vol. 61, p. 87-97.

[Rot05] : ROTUREAU, David. *Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie*. 2005. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

[SNCF] : https://www.sncf.com/fr/engagements/enjeux-rse/sncf-accelere-train-a-hydrogene

[Sch12] : SCHEFOLD, J., BRISSE, A., et TIETZ, F. Nine thousand hours of operation of a solid oxide cell in steam electrolysis mode. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, vol. 159, no 2, p. A137.

[Sed04] : SEDGHISIGARCHI, Kourosh et FELIACHI, Ali. Dynamic and transient analysis of power distribution systems with fuel Cells-part I: fuel-cell dynamic model. *IEEE transactions on energy conversion*, 2004, vol. 19, no 2, p. 423-428.

[Ste00] : STEVENS, Philippe, NOVEL-CATTIN, Frédéric, HAMMOU, Abdel, *et al.* Piles à combustible. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 2000, vol. 5, no D3340, p. D3340. 1-D3340. 28.

[Ste14] : STEVENSON, Jeffry W. et KOEPPEL, Brian J. *FY13 Annual Progress Report for SECA Core Technology Program*. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2014.

[Sub14] :SINGHAL, Subhash C. Solid oxide fuel cells for power generation. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2014, vol. 3, no 2, p. 179-194.

[Tog18] TOGNAN, Malik. *Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H2/O2 lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement*. 2018. Thèse de doctorat. INP Toulouse.

[Van08] : VAN DEN BOSSCHE, Michael et MCINTOSH, Steven. The rate and selectivity of methane oxidation over La0. 75Sr0. 25CrxMn1− xO3− δ as a function of lattice oxygen stoichiometry under solid oxide fuel cell anode conditions. *Journal of Catalysis*, 2008, vol. 255, no 2, p. 313-323.

[Vdm10] : VDM® Crofer 22 APU, Material Data Sheet No. 4046, May 2010 Edition

[Vin17] : CONTINI, Vince, HEINRICHS, Mike, GEORGE, Paul, *et al. Stationary and Emerging Market Fuel Cell System Cost Assessment*. Battelle Memorial Inst., Columbus, OH (United States), 2017.

[Vir00] : VIRKAR, Anil V., CHEN, Jong, TANNER, Cameron W., *et al.* The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid state ionics*, 2000, vol. 131, no 1-2, p. 189-198.

[Wag98] : WAGNER, N., SCHNURNBERGER, W., MÜLLER, B., *et al.* Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 1998, vol. 43, no 24, p. 3785-3793.

[Wil05] : WILLIAMS, Mark C., STRAKEY, Joseph P., et SURDOVAL, Wayne A. The US department of energy, office of fossil energy stationary fuel cell program. *Journal of power sources*, 2005, vol. 143, no 1-2, p. 191-196.

[Yos21] : YOSHIZUMI, Tomoo, KUBO, Hideki, et OKUMURA, Masao. *Development of High-Performance FC Stack for the New MIRAI*. SAE Technical Paper, 2021.

[Qi05] :QI, Yutong, HUANG, Biao, et CHUANG, Karl T. Dynamic modeling of solid oxide fuel cell: The effect of diffusion and inherent impedance. *Journal of power sources*, 2005, vol. 150, p. 32-47.

[Zei11] : ZEIDAN, Marwan. *Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration*. 2011. Thèse de doctorat. INP Toulouse.

[Zha05] : ZHAO, Feng et VIRKAR, Anil V. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of power sources*, 2005, vol. 141, no 1, p. 79-95.

[Zhu03] : ZHU, Huayang et KEE, Robert J. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 117, no 1-2, p. 61-74.

[Zur16] : Zurich Instruments. Principles of lock-in detection and the state of the art. 2016

Annexes

Annexe A : Principales alliances des piles à combustible à oxydes solides

Solid-State Energy Conversion Alliance (SECA)

En 2000, le DOE[1], un département de l'administration fédérale des Etats Unis d'Amérique responsable de la politique énergétique et de la sécurité nucléaire, a créé le programme SECA[2] de recherche et de développement autour de la technologie SOFC. Il s'agit d'une alliance composée d'universitaires et d'industriels. A travers ce programme, le DOE a fixé comme objectif le développement d'une technologie SOFC low-cost, à haut rendement et peu polluante pour des applications de faible, moyenne et grande puissances à partir du gaz naturel.

Le programme SECA englobe plusieurs projets dont les axes de recherche ont été définis conjointement par les membres décideurs du PNNL « Pacific Northwest National Laboratory » situé à Richland dans l'état du Washington et plusieurs autres industriels tels que LG Fuel Cells System, Fuel Cell Energy et Delphi. Une carte recensant les partenaires du programme SECA est donnée sur la figure 14 [Mol13].



Figure A.1: Carte des partenaires du programme SECA du DOE [Mol13]

Il est à noter que les piles développées dans les différents projets portés par SECA sont destinées à des applications stationnaires ou pour des auxiliaires de puissance. Elles fonctionnent avec des carburants classiques tels que le gaz naturel, le diesel et le charbon et peuvent éventuellement fonctionner à l'hydrogène [DOE05]. Les secteurs visés sont les applications militaires, les camions commerciaux, les bateaux et aussi les avions.

[1] United State Department Of Energy
[2] Solid-State Energy Conversion Alliance

En 2010, l'alliance SECA avait déjà investi 800 millions de dollars dont 375 millions de dollars pour les équipes industrielles partenaires. En 2005, les tests de prototypes estampillés SECA de la première phase ont commencé. Quelques exemples sont listés ci-dessous :

- General Electric a développé un système à base de SOFC de 5 kW électrique qui fonctionne au gaz naturel. La température de fonctionnement se situe entre 700 et 800 °C. Le stack est de technologie planaire de deuxième génération[3].
- Delphi[4] en partenariat avec le PNNL a développé un stack planaire compact de deuxième génération de 5 kW. Elle a également travaillé sur le développement d'un stack de technologie planaire de troisième génération de 420 mW/cm².
- Cummins[5] et SOFCo EFS[6] ont développé un système SO de 10 kW pour camping-car qui fonctionne au propane.
- Siemens Westinghouse Power Corporation a développé des stacks de technologie tubulaire de 5 à 10 kW. Siemens a développé une technologie de tube plat de 262 mW/cm² à 1000°C.

Pour finir avec le programme SECA, nous pouvons citer l'un des projets majeurs intitulé « Core Technology Program» et achevé en 2014. Ce projet avait pour objectif d'améliorer les procédés de fabrication des piles à combustible SO, de développer des outils de modélisation pour faciliter l'élaboration du design et l'optimisation des mono-cellules et des stacks et de comprendre les mécanismes de dégradation des différents éléments constitutifs du système [Ste14].

The Fuel Cells Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU)

Fuel Cells Hydrogen Joint Undertaking FCH JU est un partenariat public/privé créé en 2008, favorisant la recherche, le développement technologique et la démonstration des différentes technologies de piles à combustible en Europe. L'objectif est d'accélérer la mise sur le marché de ces technologies pour réduire l'empreinte carbone et les émissions polluantes des systèmes énergétiques. Ce partenariat a permis en particulier de financier plusieurs projets européens autour de la pile à combustible à oxyde solide. Les trois membres du FCH JU sont la Commission Européenne, Hydrogen Europe qui représente les industriels autour de l'hydrogène et des piles à combustible et l'Association Européenne des Organismes de recherche sur les piles à combustible et l'hydrogène à savoir l'Hydrogen Europe Research.

Les objectifs des différents projets financés par la FCH JU durant les dernières années étaient principalement l'amélioration des performances et la réduction des coûts des systèmes pile à combustible tout en démontrant que ce type de systèmes est prêt à entrer sur le marché. Jusqu'à 2020, FCH JU a financé 246 projets autours des systèmes pile à combustible.

[3] Génération à anode support
[4] Equipementier automobile
[5] Fabriquant de moteurs diesel et gaz naturel
[6] SOFCo EFS est une société de développement de technologies de piles à combustible aux USA. Elle a été rachetée en 2007 par Rolls Royce Fuel Cell pour développer des systèmes SOFC planaires pour des applications stationnaires.

Le budget global de la phase la plus récente du partenariat FCH JU de 2014 à 2020 a été de 1,33 milliards d'euros. Un peu plus de 25% du budget de la FCH JU a été consacré au domaine du transport afin de trouver des solutions plus respectueuses de l'environnement au travers de l'utilisation des systèmes pile à combustible. En ce qui concerne les applications stationnaires, les systèmes basés sur la cogénération étaient visés. Une petite partie du budget est réservée pour les applications portables. 22% du budget a été dédié aux moyens de production d'hydrogène à faible émission de CO_2. Une part a été aussi allouée aux projets concernant les moyens de stockage dans le domaine du transport et des applications portables. Enfin la plus petite partie du budget est réservée pour les différentes études socio-économiques pour définir une orientation à long terme pour les développements technologiques.

Annexe B : Image des matériaux composant une cellule SOFC 2eme génération

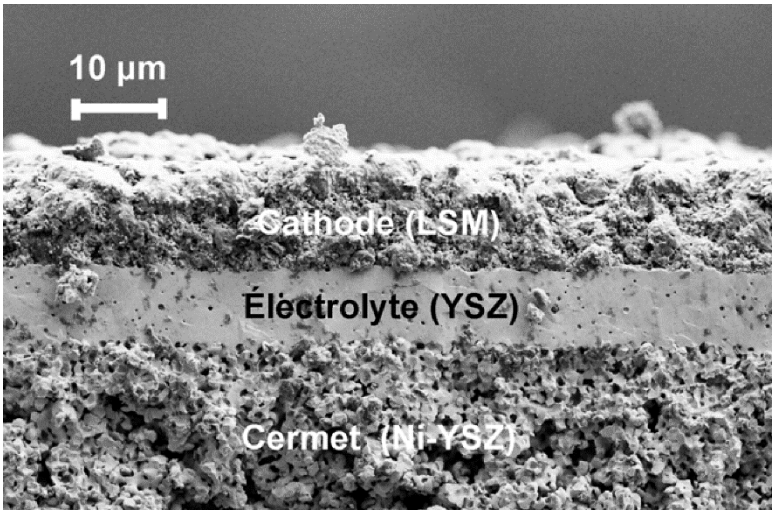


Figure B.1: Image des matériaux composant une cellule SOFC de 2ème génération au microscope électronique à balayage. Extrait de [Gir 12].

Annexe C : Principe de la détection synchrone

Une illustration de la méthode de détection synchrone est donnée à travers l'exemple ci-dessous. Nous supposons que nous voulons calculer l'impédance d'une cellule pour une fréquence *f* ou une pulsation ω donnée et que nous disposons, pour cette fréquence, de la mesure de la tension cellule ainsi de son courant. Sachant que, dans le cadre de la réalisation d'une spectroscopie d'impédance, la réponse en tension d'une cellule est supposée linéaire suite à une excitation en courant compte tenu de la faible amplitude du signal d'excitation par rapport au point de fonctionnement. Le courant et la tension cellule sont donnés par l'équation C.1.

$$\begin{cases} I_{cell} = I_{cell_{DC}} + I_{cell_{AC}} = I_{cell_{DC}} + \hat{I}_{cell}\sin(\omega t + \varphi_I) \\ V_{cell} = V_{cell_{DC}} + V_{cell_{AC}} = V_{cell_{DC}} + \hat{V}_{cell}\sin(\omega t + \varphi_V) \end{cases} \quad \text{(C.1)}$$

Avec :

I_{cell} : Courant d'excitation débité par la cellule [A]
$I_{cell_{DC}}$: Composante continue du courant d'excitation [A]
$\hat{I}_{cell}$: Valeur maximale de la composante alternative $I_{cell_{AC}}$du courant d'excitation [A]
φ_I : Déphasage instantané du courant d'excitation [rad]
V_{cell} : Tension de la cellule [V]
$V_{cell_{DC}}$: Composante continue de la tension cellule [V]
$\hat{V}_{cell}$: Valeur maximale de la composante alternative $V_{cell_{AC}}$ de la tension cellule [V]
φ_V : Déphasage instantané de la tension cellule [rad]
ω : Pulsation d'excitation [rad.s^{-1}]
t : Temps [s].

La méthode de détection synchrone consiste à utiliser uniquement les composantes alternatives des grandeurs mesurées, ici tension et courant notées respectivement $V_{cell_{AC}}$ et $I_{cell_{AC}}$. Chacune de ces composantes sera ensuite multipliée par un signal sinusoïdal et un signal cosinusoïdal d'amplitude unitaire et de même fréquence que les composantes alternatives tel que le montre l'équation C.2.

$$\begin{cases} I_{cell_{AC}} * \sin(\omega t) = \frac{\hat{I}_{cell}}{2}[\cos(\varphi_I) - \cos(2\omega t + \phi_I)] \\ I_{cell_{AC}} * \cos(\omega t) = \frac{\hat{I}_{cell}}{2}[\sin(2\omega t + \phi_I) + \sin(\varphi_I)] \\ V_{cell_{AC}} * \sin(\omega t) = \frac{\hat{V}_{pac}}{2}[\cos(\varphi_I) - \cos(2\omega t + \phi_V)] \\ V_{cell_{AC}} * \cos(\omega t) = \frac{\hat{V}_{pac}}{2}[\sin(2\omega t + \phi_I) + \sin(\varphi_V)] \end{cases} \quad \text{(C.2)}$$

L'étape suivante de la méthode consiste à filtrer les quatre signaux obtenus à l'aide d'un filtre passe bas afin d'isoler les quatre composantes continues de ces signaux notés respectivement X_I, Y_I, X_V, Y_V selon l'équation C.3. L'amplitude et la phase de chacune des grandeurs tension et

courant sont données par l'équation C.4. Il en résulte donc la valeur de l'impédance de la cellule à la pulsation ω selon l'équation C.5. Le principe de la détection synchrone d'un signal sinusoïdal $s(t)$ est illustré sur la figure C.1.

$$\begin{cases} X_I = \underbrace{I_{pac_{AC}} * \sin(\omega t)}_{filtré} = \frac{\hat{I}_{cell}}{2}[\cos(\varphi_I)] \\ Y_I = \underbrace{I_{pac_{AC}} * \cos(\omega t)}_{filtré} = \frac{\hat{I}_{cell}}{2}[\sin(\varphi_I)] \\ X_V = \underbrace{V_{cell_{AC}} * \sin(\omega t)}_{filtré} = \frac{\hat{V}_{pac}}{2}[\cos(\varphi_I)] \\ Y_V = \underbrace{V_{cell_{AC}} * \cos(\omega t)}_{filtré} = \frac{\hat{V}_{pac}}{2}[\sin(\varphi_I)] \end{cases} \quad \text{(C.3)}$$

$$\begin{cases} \hat{I}_{cell} = 2\sqrt{X_I^2 + Y_I^2} \\ \varphi_I = \arctan\left(\frac{Y_I}{X_I}\right) \\ \hat{V}_{cell} = 2\sqrt{X_V^2 + Y_V^2} \\ \varphi_V = \arctan\left(\frac{Y_V}{X_V}\right) \end{cases} \quad \text{(C.4)}$$

$$Z(\omega) = \frac{\hat{V}_{cell}}{\hat{I}_{cell}} \exp(i(\varphi_V - \varphi_I)) \quad \text{(C.5)}$$

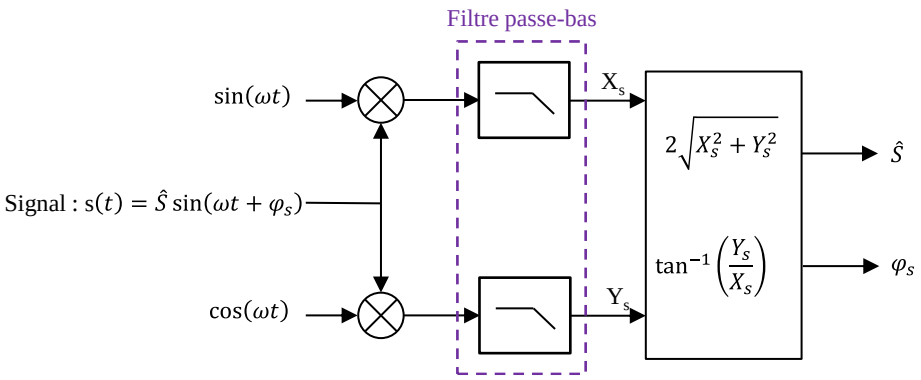


Figure C.1 : Schéma de principe de la détection synchrone

Annexe D : Calcul de la tension réversible

Comme indiqué dans la section 3.3.1, la tension réversible se calcule de la manière suivante :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{p_{H_2}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}\right) \tag{D.1}$$

Afin de pouvoir obtenir la tension réversible, il faut obtenir l'enthalpie libre de formation standard. Cette grandeur physique se calcule à l'aide de la variation d'enthalpie standard et de la variation l'entropie standard suivant l'équation ci-dessous :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{D.2}$$

Les variation d'enthalpie et d'entropie standard de la réaction globale se calcule à l'aide de la variation d'enthalpie et d'entropie standard des réactifs et des produits de la réaction globale.

$$\Delta H^0 = \sum_{k=1}^{nb_{produits}} \nu_k\left(\Delta H^0_{produit,k}\right) - \sum_{l=1}^{nb_{reactifs}} \nu_l\left(\Delta \mathrm{H}^0_{reactif,l}\right) \tag{D.3}$$

$$\Delta S^0 = \sum_{k=1}^{nb_{produits}} \nu_k\left(\Delta S^0_{produit,k}\right) - \sum_{l=1}^{nb_{reactifs}} \nu_l\left(\Delta \mathrm{S}^0_{reactif,l}\right) \tag{D.4}$$

Avec :

ν_l : Coefficient stœchiométrique lié à un réactif
ν_k : Coefficient stœchiométrique lié à un produit

Soit :

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\mathrm{H_2O}} - \Delta H^0_{\mathrm{H_2}} - \frac{1}{2}\Delta H^0_{\mathrm{O_2}} \tag{D.5}$$

$$\Delta \mathrm{S}^0 = \Delta S^0_{\mathrm{H_2O}} - \Delta S^0_{\mathrm{H_2}} - \frac{1}{2}\Delta S^0_{\mathrm{O_2}} \tag{D.6}$$

La variation d'enthalpie standard ainsi que la variation d'entropie standard dépendent de la température par l'intermédiaire des capacités thermiques à pression constante des gaz considérés (respectivement équation 1.12 et 1.13).

$$\Delta H^0_{gaz}(\mathrm{T}) = \Delta H^0_{gaz,298} + \int_{298}^{T} C_{p,gaz}\, d\theta \tag{D.7}$$

$$\Delta S^0_{gaz}(\mathrm{T}) = \Delta S^0_{gaz,298} + \int_{298}^{T} \frac{C_{p,gaz}}{\theta}\, d\theta \qquad \text{(D.8)}$$

Avec :

ΔH^0_{gaz} : Variation d'enthalpie standard lors de la formation du gaz considéré (à p=1bar) [J.mol^{-1}]

ΔS^0_{gaz} : Variation d'entropie standard lors de la formation du gaz considéré (à p=1bar) [J.mol^{-1}]

$\Delta H^0_{gaz,298}$: Variation d'enthalpie standard lors de la formation du gaz considéré à 298 K (à p=1bar) [J.mol^{-1}]

$\Delta S^0_{gaz,298}$: Variation d'entropie standard lors de la formation du gaz considéré à 298 K (à p=1bar) [J.mol^{-1}]

$C_{p,gaz}$: Capacité thermique molaire à pression constante du gaz considéré [J.mol^{-1}K^{-1}].

Les capacités thermiques molaires à pression constante dépendent de la température selon des lois empiriques du type dont les coefficients sont notés dans le Tableau D.1 :

$$C_{p,gaz}(\theta) = a_1 + a_2\theta + a_3\theta^2 \qquad \text{(D.9)}$$

Gaz	a_1 [J.mol^{-1}K^{-1}]	a_2 [J.mol^{-1}K^{-2}]	a_3 [J.mol^{-1}K^{-3}]
H_2	29,038	-0,835.10^{-3}	2,010.10^{-6}
O_2	25,699	12,96.10^{-3}	-3,858.10^{-6}
H_2O	30,33	9,605.10^{-3}	1,183.10^{-6}

Tableau D.1 : Tableau récapitulatif des coefficients liés au calcul des capacités molaires à pression constante des différents gaz

Annexe E : Choix du résultat de l'identification paramétrique

Dans cette section nous allons illustrer la méthode retenue afin de choisir le bon vecteur de paramètres issu de l'identification paramétrique. Nous rappelons au lecteur que nous réalisons plusieurs fois l'identification paramétrique[116] pour maximiser les chances d'obtenir le minimum global et non un minimum local.

Prenons l'exemple d'une identification paramétrique avec 5 tirages et 2 paramètres (*a* et *b*) pouvant évoluer entre 0 et 1. A la suite de l'identification paramétrique, nous obtenons donc 5 couples de paramètres *a* et *b* ainsi que la valeur de la fonction objective associée dont les valeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

Numéro d'identification	*a*	*b*	Valeur de la fonction objectif
1	0	0.8	2.10^{-2}
2	0.4	0.7	$1.2.10^{-2}$
3	0.5	0.6	$1.2.10^{-2}$
4	0.8	1	2.10^{-2}
5	0.5	0.6	$1.2.10^{-2}$

Tableau E.1 : Résultats de l'indentification

Nous commençons par retirer tous les couples dont un des deux paramètres est égal à une borne d'optimisation[117] dans notre exemple l'identification 1 et 4. Après avoir retiré ces deux résultats, seulement 3 couples sont retenus, mentionnés dans le tableau ci-dessous.

Numéro d'identification	*a*	*b*	Valeur de la fonction objectif
2	0.4	0.7	$1.2.10^{-2}$
3	0.5	0.6	$1.2.10^{-2}$
5	0.5	0.6	$1.2.10^{-2}$

Tableau E.2 : Résultats de l'identification après avoir retiré les résultats présentant au moins un paramètre égal à une des bornes

Afin de choisir le bon couple, nous ne pouvons pas seulement utiliser la valeur de la fonction objectif (car elle est identique pour tous les couple). Nous choisissons donc le couple avec l'occurrence la plus fréquente. Ici, l'identification 3 et 5.

[116] Concernant les résultats présenter dans le manuscrit, nous avons *a minima* réalisé 50 identifications paramétriques.

[117] Les bornes étant volontairement larges nous estimons qu'un paramètre égal à une borne signifie qu'il n'est pas valable.