

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

Takarli Zineb^a, Daniela Chrenko^a, Amine Jaafar^b, Christoph Turpin^b, Marie- Cécile Péra^a

^aUniversité Marie et Louis Pasteur, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, F-90000 Belfort, France.

^bLAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse INP, UPS, Toulouse, France.

(zineb.takarli@femto-st.fr)

RESUME -

L'objectif de ce travail est de présenter et d'identifier un modèle de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) à partir de données expérimentales mesurées sur deux stacks courts. Il s'agit d'un modèle électrique quasi-statique permettant de décrire la courbe de polarisation ainsi que d'analyser les différentes chutes de tension associées. Cette démarche dont les résultats se sont révélés cohérents et globalement positifs, vise à démontrer la polyvalence du modèle et à illustrer la méthodologie mise en œuvre pour trouver un jeu de paramètres cohérent du point de vue physique, malgré le caractère non linéaire du modèle.

Mots-clés—Pile à combustible, SOFC, modélisation quasi-statique, courbe de polarisation.

1. INTRODUCTION

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) se distinguent par leur capacité à fonctionner à des températures élevées, (550°C-1000°C). Elles ont certains avantages par rapport à des technologies basse température, tels que la valeur énergétique plus élevée de la chaleur émise, permettant la valorisation plus efficace de la chaleur excédentaire, notamment pour des applications de cogénération. Ce phénomène peut conduire à une amélioration notable du rendement global. La SOFC offre aussi l'avantage de pouvoir utiliser une gamme plus large de combustibles, tels que le méthane ou le biogaz, grâce à un processus de reformage interne ou externe, favorisé par les températures élevées. Mais la SOFC s'accompagne de certains défis principalement le temps de démarrage et d'arrêt relativement longs, entraînant une consommation d'énergie importante, une sensibilité à la qualité du contrôle-commande à cause de la cinétique rapide des réactions, ainsi que des exigences strictes en matière de matériaux [1].

Dans ce travail, nous appliquerons un modèle électrique quasi-statique, initialement développé pour un stack SOFC [1] de température intermédiaire (550 à 650°C) à deux stacks de température nominale de 750°C [2]. Le point clé de la méthodologie est d'identifier les paramètres du modèle présentant de fortes non-linéarités, à partir de données macroscopiques et incomplètes, en minimisant les erreurs et en respectant la cohérence du point de vue de la physique. Nous commencerons par décrire le modèle utilisé, et nous présenterons ensuite la campagne d'essais, en précisant les caractéristiques des stacks testés ainsi que les données expérimentales collectées. Enfin, nous comparerons le modèle

aux données afin de procéder à sa validation et mettre en évidence les performances de modélisation obtenues.

2. SOFC

Une cellule SOFC est constituée de quatre principaux composants : l'anode, l'électrolyte solide, la cathode et les interconnexions. L'anode est alimentée en hydrogène ou en un mélange gazeux issu de biocarburants ou de sous-produits de procédés industriels (CH₄, NH₃, CO, CO₂, etc...), tandis que la cathode reçoit de l'air (comburant) [2]. Fig (1).

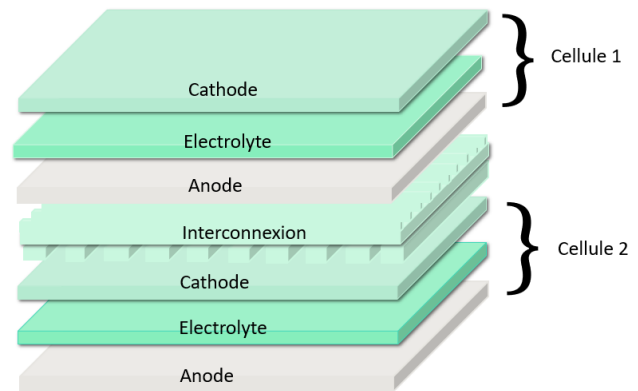


Fig. 1. Composants d'une SOFC

Le fonctionnement de la SOFC repose sur la dissociation de l'oxygène à la cathode en ions O²⁻, qui migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température (à partir de 700°C) pour réagir avec l'hydrogène à l'anode. Cette réaction forme de l'eau côté anodique et libère des électrons, générant ainsi de l'électricité via un circuit externe [1]. Fig (2).

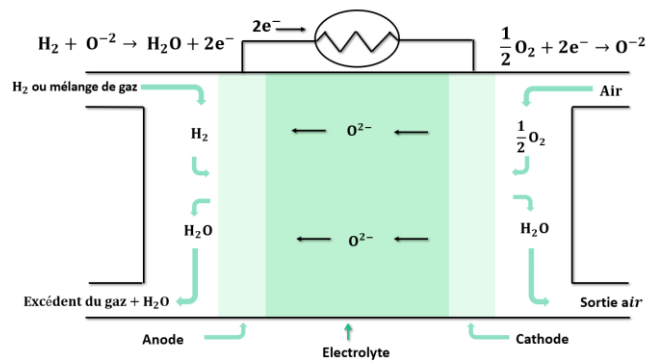
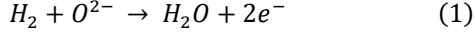


Fig. 2. Principe de fonctionnement de la SOFC

3. REACTIONS CHIMIQUES :

Les réactions électrochimiques présentes sont :

A l'anode, oxydation de l'hydrogène (1) :



A la cathode, réduction de l'oxygène (2) :



Réaction globale (3) :



4. MODÉLISATION

Selon le modèle macroscopique quasi-statique développé dans [1], la tension moyenne équivalente V_{pac} d'une cellule de pile à combustible est modélisée par l'équation (4).

$$V_{pac} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{Rcellule} \quad (4)$$

E_{rev} est la tension réversible, les termes η_{act} , η_{diff} , $\eta_{Cellules}$ sont respectivement les chutes de tension par activation, par diffusion et résistives.

4.1. Tension réversible :

La tension réversible correspond à la différence de potentielle thermodynamique (5).

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \quad (5)$$

ΔG^0 est l'enthalpie libre de formation standard de la vapeur d'eau (à $p=1$ bar et $T=25^\circ C$) en $[J.mol^{-1}]$, et P_{H_2} , P_{O_2} , P_{H_2O} sont les pressions d'hydrogène, oxygène et vapeur d'eau, en [bar]. R est la constante des gaz parfaits ($\approx 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$), F est la constante de Faraday ($\approx 96485 C.mol^{-1}$) et n le nombre d'électrons échangés ($n=2$).

4.2. Chutes de tension par activation :

Les chutes de tension par activation sont liées à la cinétique des réactions électrochimiques et suivent la loi de Butler-Volmer (6).

$$J_{pac} = J_0 * \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} * \eta_{act}\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{n F}{RT} * \eta_{act}\right) \right) \quad (6)$$

J_{pac} est la densité du courant débitée par une cellule en $[A.cm^{-2}]$, α est le coefficient de transfert de charge électronique [-], J_0 est la densité de courant d'échange à l'équilibre thermodynamique en $[A.cm^{-2}]$ et peut être représentée par une loi de type Arrhenius selon l'Eq (7).

$$J_0 = A' T e^{\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)} \quad (7)$$

4.3. Chutes de tension par diffusion :

Les chutes de tension par diffusion sont dues à la diffusion des réactifs au sein des électrodes et sont modélisées en un terme unique par l'Eq (8).

$$\eta_{diff} = \left| \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{J_{pac}}{J_{lim}} \right) \right| \quad (8)$$

β est un facteur de diffusion empirique compris entre 0 et 1 et J_{lim} est la densité de courant limite de diffusion $[A.cm^{-2}]$. L'Eq (8) pourra être linéarisée selon l'Eq (9) tant que J_{pac} reste suffisamment inférieure à J_{lim} .

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{\beta n F J_{lim}} * J_{pac} \quad (9)$$

4.4. Chutes liées à la résistance de la cellule :

Les chutes de tension correspondent aux pertes causées par l'effet Joule dans les matériaux conducteurs ioniques et électroniques de la pile, ainsi que par les résistances de contact entre les différentes couches de matériaux, Eq (10). Ces chutes de tension sont modélisées par le produit de la densité de courant J_{pac} et de la résistance $R_{cellule}$ mesurée par spectroscopie d'impédance qui est en $[ohm.cm^{-2}]$.

$$\eta_{Rcellule} = R_{cellule} * J_{pac} \quad (10)$$

5. CAMPAGNE D'ESSAIS

5.1. Caractéristique du banc d'essai et des stacks :

La campagne d'essai a été réalisée au laboratoire FEMTO-ST, sur le banc de test représenté à la Fig (3), et développé en [2] ayant pour objectif de tester des stacks SOFC jusqu'à une puissance nominale de 2kW.

Le fournisseur des deux stacks testés, S-design (Fig (4)) et R-design (Fig (5)), est la société suisse HTceramix. Ils peuvent être alimentés par de l'hydrogène pur ou par un mélange de gaz. Leurs températures de fonctionnement se situent entre $700^\circ C$ et $850^\circ C$.

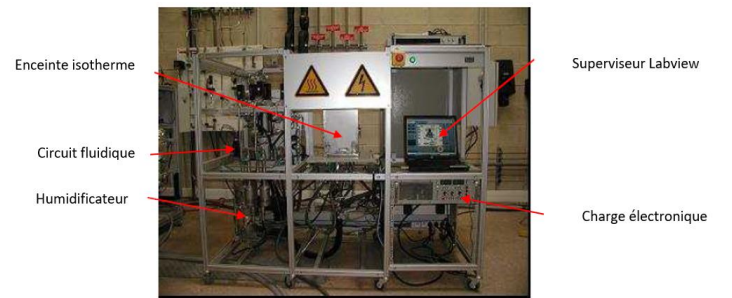


Figure.3. Banc de test SOFC. [2]

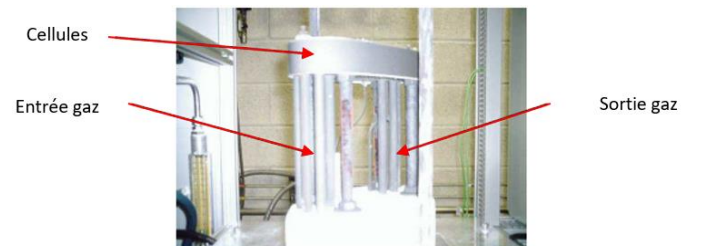


Figure.4. Stack S-design de 3 cellules. [2]

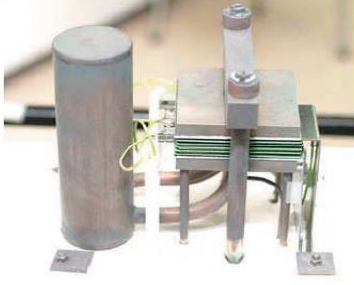


Figure.5. Stack R-design de 3 cellules. [2]

5.2. Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation sont mesurées à température d'enceinte et débits de gaz constants. Le courant de charge est incrémenté par palier de 0,5 A toutes les 30 secondes. Les mesures sont effectuées à la fois en courant croissant et décroissant. Les courbes de polarisation moyennes entre les courbes à courant montant et descendants à trois températures différentes pour chaque stack (S-design et R-design) sont représentées. Fig (6) et (7).

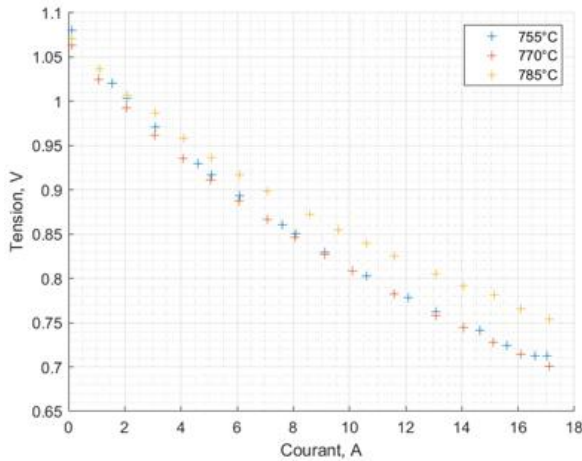


Figure.6. Courbes de polarisation mesurées du stack S-design. [2]

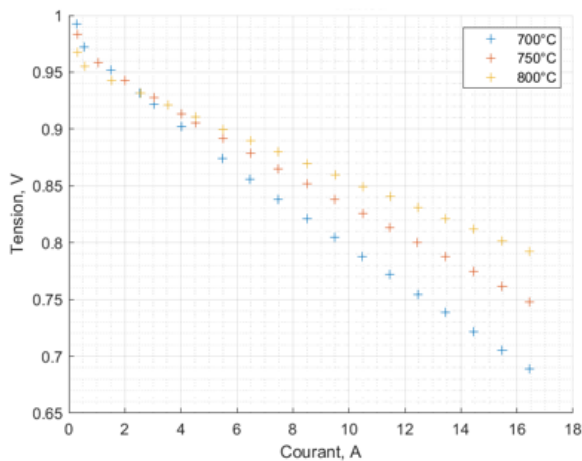


Figure.7. Courbes de polarisation mesurées du stack R-design. [2]

5.3. Spectroscopie d'impédance :

La spectroscopie d'impédance est une technique utilisée pour la caractérisation dynamique des composants électrochimiques, consistant à exciter le composant par une perturbation sinusoïdale, en courant ou en tension, à différentes fréquences et à mesurer sa réponse, pour en déduire son impédance. La réponse à haute fréquence, de l'ordre de quelques kHz, permet de mesurer la résistance de la cellule $R_{cellule}$ à différents points de fonctionnement, le long de la courbe de polarisation. [13] [14] [15] [16]

Les mesures de résistance en fonction du courant et de la température de la pile S-design ont été collectées et tracées [2]. En revanche, cette caractérisation n'a pas été faite pour la pile R-design. Ainsi, la résistance de la cellule, à différentes température et courant a été estimée.

Comme les deux piles proviennent du même fournisseur et ont été conçues à la même période, l'hypothèse est faite qu'elles sont constituées des mêmes matériaux. Ainsi, la résistance de cellule du stack R-design est estimée par interpolation et extrapolation linéaire par morceaux, à partir des données mesurées sur le S-design.

La Fig (8) illustre les mesures expérimentales de la résistance de cellule pour la pile S-design en fonction du courant à 750 °C, 755 °C et 800 °C, ainsi que les valeurs estimées pour la pile R-design à 700 °C, 750 °C et 800 °C.

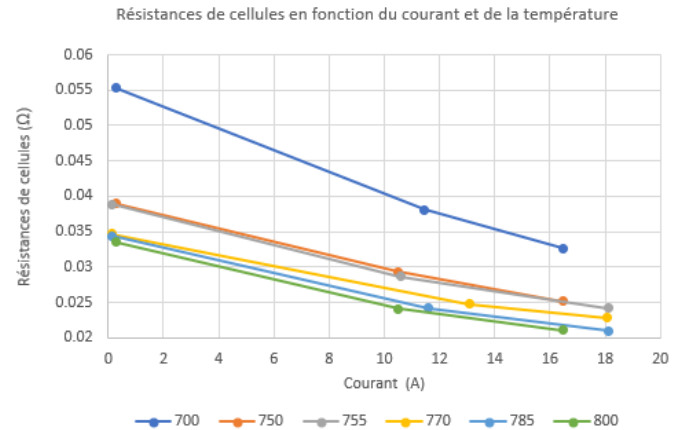


Figure.8. Résistances de cellule de S-design (mesurées) et R-design (estimées) en fonction du courant et de la température.

6. VALIDATION DU MODELE

6.1. Méthode :

L'identification des autres paramètres du modèle consiste à mener une identification multi-courbes (c'est-à-dire à partir des courbes de polarisation à 3 températures différentes), en déterminant un jeu de 3 paramètres indépendants de la température à savoir le coefficient de transfert de charge α , les grandeurs A' et E_{act} permettant le calcul de la densité de courant d'échange à l'équilibre thermodynamique J_0 Eq (7). Seul le produit βJ_{lim} dépendra de la température.

Le fait de considérer des paramètres communs à toutes les courbes de polarisation, contribue à limiter les problèmes de multimodalité liés à l'optimisation. Il s'agit donc d'un problème d'optimisation à 7 paramètres (α , A' , E_{act} et trois produits βJ_{lim}) pour chaque stack. Les paramètres sont identifiés par un algorithme qui minimise l'erreur quadratique moyenne entre les données expérimentales et les résultats du modèle.

6.2. Résultats de simulation :

La Fig (9) propose une comparaison entre les courbes de polarisation du stack S-design expérimentales et celles obtenues par le modèle. Nous obtenons une erreur quadratique moyenne sur l'ensemble des 3 courbes de polarisation du stack S-design de l'ordre de 0,4%. Fig (10). Ceci montre la capacité du modèle à très bien reproduire les courbes expérimentales.

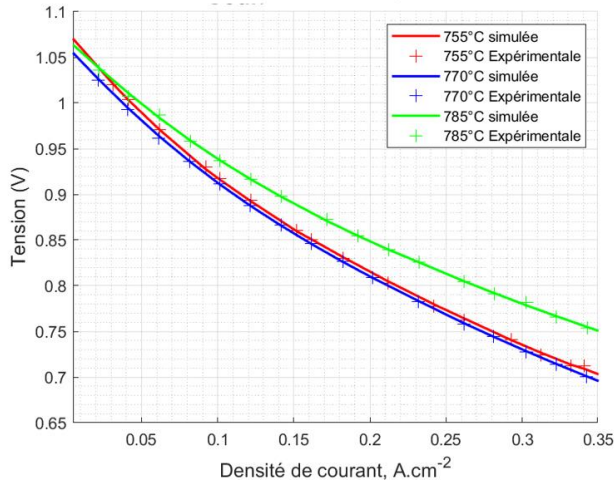


Figure.9. Courbes de polarisation mesurées et simulées du stack S-design.

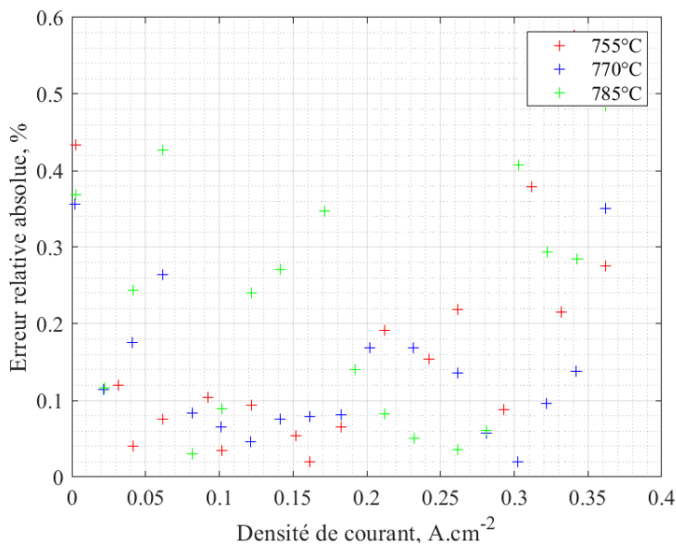


Figure.10. Erreur quadratique absolue pour les 3 courbes de polarisation

La Fig (11) donne la répartition des chutes de tension, obtenues grâce au modèle, pour les différentes courbes de polarisation du stack S-design. On constate que cette répartition est cohérente du point de vue physique. Les chutes de tension d'activation sont toujours les plus importantes quelle que soit la densité de courant, la contribution des chutes de tension ohmiques est équivalente à densité de courant moyenne, les chutes de tension par diffusion restent faibles sur toute la plage de densités de courant mesurées qui n'a pas atteint les fortes densités de courant. Ce comportement montre la capacité de la méthode à fournir des valeurs de paramètres réalistes du point de vue physique. Le comportement avec la température est globalement très cohérent à l'exception peut-être des phénomènes de diffusion pour les températures les plus basses.

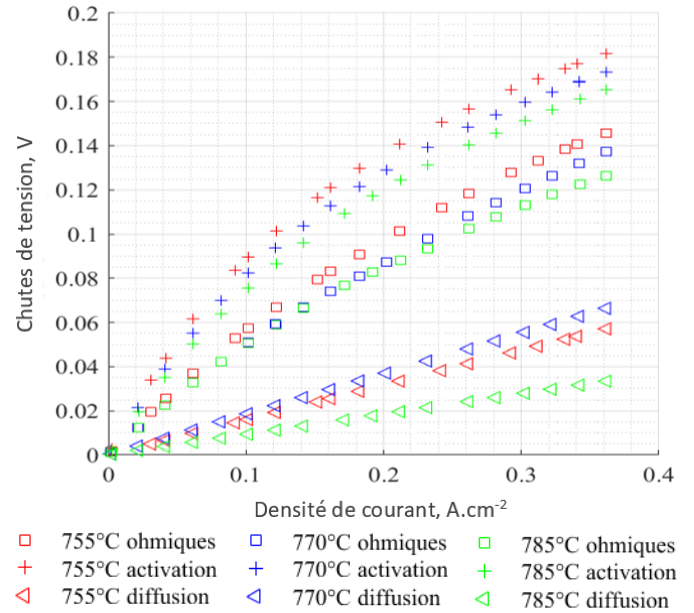


Figure.11. Evolution des différentes chutes de tension en fonction de la densité de courant dans le stack S-design.

La Fig. (12) donne une comparaison entre les courbes de polarisation du stack R-design expérimentales et simulées.

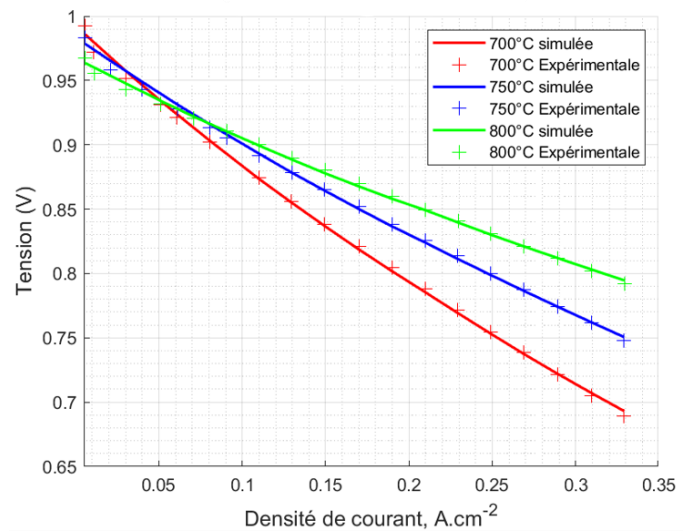


Figure.12. Courbes de polarisation mesurées et simulées du stack R-design.

La Fig (13) représente l'erreur quadratique moyenne sur l'ensemble des 3 courbes de polarisation du stack R-design de l'ordre de 0,9%, ce qui confirme le très bon comportement du modèle.

La Fig (14) donne la répartition des chutes de tension, obtenues grâce au modèle, pour les différentes courbes de polarisation du stack R-design. Il est à noter que l'estimation des valeurs de résistance a permis de préserver la cohérence physique du modèle.

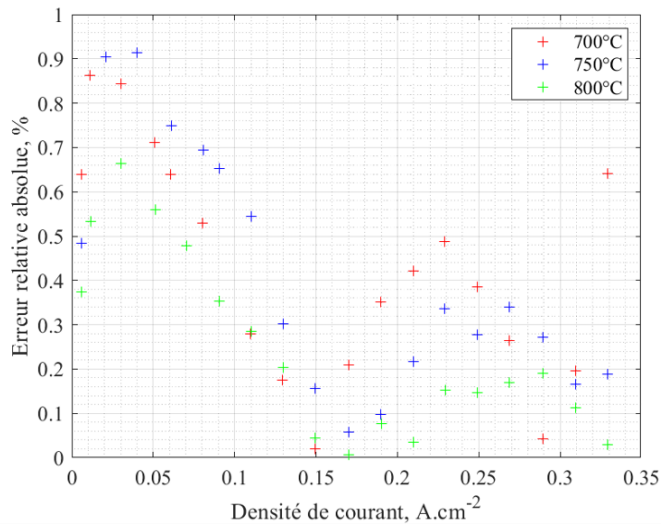


Figure.13. Erreur quadratique absolue pour les trois courbes de polarisation

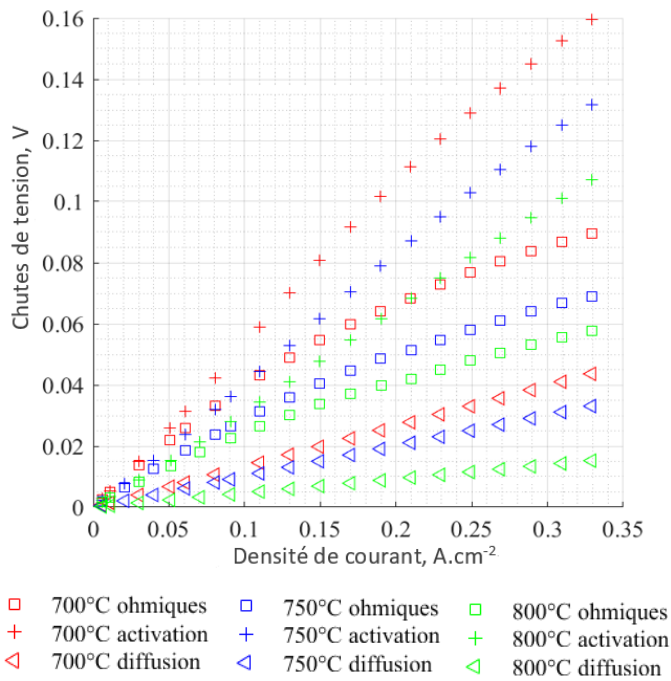


Figure.14. Distribution de chutes de tension en fonction de la densité de courant du stack R-design

7. CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons présenté un modèle quasi-statique développé pour un stack SOFC de température intermédiaire (550°C à 650°C). Ce modèle a été appliqué à deux stacks, en utilisant trois courbes de polarisation à différentes températures sur chaque stack, et nous constatons qu'il parvient à décrire de manière très satisfaisante la courbe de polarisation pour chaque température avec une erreur moyenne inférieure à 0,5% dans le stack S-design et 1% dans le stack R-design.

Une évolution cohérente des chutes de tension en fonction de la température est obtenue. Les chutes de tension par diffusion apparaissent être les pertes minoritaires dans le stack en les comparant avec les chutes de tension ohmiques et les chutes de tension par activation, ce qui est cohérent puisque les densités de courant appliquées restent dans une gamme modérée. L'association de la caractérisation par courbe de polarisation et la mesure de la résistance haute fréquence par spectroscopie d'impédance contribue à la robustesse de

l'algorithme d'optimisation vis-à-vis de la pertinence physique des paramètres.

Dans le futur, le modèle sera étendu au cas de l'alimentation en mélange de gaz, qui est un des points forts de cette technologie haute température, vis-à-vis des autres filières.

8. REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par EIPHI Graduate School (contract ANR-17-EURE-0002) et la région Bourgogne Franche-Comté et par le projet FLEXISOC PEPR Hydrogène.

9. REFERENCES

- [1] J. Lesmayoux, « *Caractérisation et modélisation en régimes statique et dynamique d'un stack pile à combustible à oxyde solide de température intermédiaire (IT-SOFC)* », PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2022.
- [2] M. Chnani, « *Modélisation macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage* », PhD thesis, Université de Franche-Comté ; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2008.
- [3] J. Lesmayoux, A. Jaafar, C. Turpin, O. Rallières, T. Hordé, J. Göös, et M. Noponen, « *Modélisation quasi-statique d'un stack de pile à combustible à oxydes solides* », dans *Plénières du GDR HySPaC*, Le Croisic, France, 11-13 juin 2019.
- [4] M. Chnani, M. C. Péra, R. Glises, et J. M. Kauffmann, "Macroscopic model of solid oxide fuel cell stack for integrating in a generator simulation", dans *7th European SOFC Forum*, p. 19, juillet 2006.
- [5] M.-C. Péra., D. Hissel, H. Gualous, C. Turpin, *Composants électrochimiques: Électrolyseur, pile à combustible, supercondensateur, accumulateur*, Hermès Science, 2014.
- [6] M. Dokiya, "SOFC system and technology," *Solid State Ionics*, vol. 152, pp. 383-392, 2002.
- [7] C. Bao, Y. Wang, D. Feng, et al., "Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 66, pp. 83-140, 2018.
- [8] M. B. Mogensen, M. Chen, H. L. Frandsen, C. Graves, J. B. Hansen, K. V. Hansen, et al., "Reversible solid-oxide cells for clean and sustainable energy", *Clean Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 175-201, 2019.
- [9] H. Er-Rbib, « *Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température réversible : Approches stationnaire et dynamique* », PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [10] C. Nicolle, « *Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) préparées par infiltration* », PhD thesis, Université de Bordeaux, 2016.
- [11] N. Bailly, « *Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone* », PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [12] H. Y. Zhang, Y. Liu, S. D. Sun, C. J. Li, and C. X. Li, "Design of a tubular segmented-in-series solid oxide fuel cell (SOFC): One-dimensional steady state modeling", *Chemical Engineering Journal*, vol. 500, p. 156669, 2024.
- [13] S. Vaidya, D. Depernet, S. Laghrouche, and D. Chrenko, "State of temperature detection of Li-ion batteries by intelligent gray box model", *Journal of Power Sources*, vol. 567, p. 233624, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233624.
- [14] E. H. Aglzim, M. B. Jamaluddin, D. Chrenko, and A. Rouane, "Impedance spectrometer modelling in MATLAB/Simulink for measuring the complex impedance of a fuel cell-EIS method", *J. Clean Energy Technol.*, vol. 1, no. 4, pp. 255-259, 2013.
- [15] D. Chanal, N. Y. Steiner, D. Chamagne, and M. C. Pera, "LT-PEM fuel cells diagnosis based on EIS, clustering, and automatic parameter selection", *IEEE Trans. Veh. Technol.*, 2023.
- [16] Depernet, A. Narjiss, F. Gustin, D. Hissel, and M. C. Péra, "Integration of electrochemical impedance spectroscopy functionality in proton exchange membrane fuel cell power converter", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 11, pp. 5378-5388, 2016.