



HAL
open science

Analyse Thermodynamique en Dimensions Finies du Système Pile à Combustible

Alexandre Vaudrey

► **To cite this version:**

Alexandre Vaudrey. Analyse Thermodynamique en Dimensions Finies du Système Pile à Combustible. Energie électrique. Université de Franche-Comté, 2009. Français. NNT: . tel-00581658

HAL Id: tel-00581658

<https://theses.hal.science/tel-00581658>

Submitted on 31 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

présentée à

L'UFR des Sciences, Techniques et Gestion de
l'Industrie de l'Université de Franche-Comté

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
spécialité Sciences Pour l'Ingénieur

Analyse Thermodynamique en Dimensions Finies du Système Pile à Combustible

par

Alexandre Vaudrey

Soutenue le 3 décembre 2009 devant la commission d'examen :

Président
Rapporteurs
Examineurs

Invités

M. Feidt	Professeur, Université Henri Poincaré
P. Neveu	Professeur, Université de Perpignan Via Domitia
O. Lottin	Professeur, Institut National Polytechnique de Lorraine
R. Glises	Maître de conférences (HDR), Université de Franche-Comté
F. Lanzetta	Maître de conférences (HDR), Université de Franche-Comté
P. Baucour	Maître de conférences, Université de Franche-Comté
M. Lefebvre	Ingénieur de Recherche DTA, Air Liquide
P. Baurens	Commisariat à l'Énergie Atomique



« [...] Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir. [...] »

JULES VERNE, *L'Île mystérieuse*¹ (2^e partie, Chap. 11), 1874.

1. Gravure de JULES FÉRAT extraite de l'édition HETZEL de l'ouvrage (domaine public).



Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à PHILIPPE NIKA, directeur du département ENISYS de l'institut FEMTO-ST, et à FLORENT PETIT, directeur de l'institut FCLAB, pour m'avoir accueilli et avoir hébergé mes travaux. Merci aussi à JEAN-PIERRE PRENEL, ancien directeur du laboratoire CREST, pour son soutien constant durant mes premières années au laboratoire.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury de soutenance, qui ont accepté d'examiner mon travail, et dont les critiques m'ont toutes permises de progresser. Merci à MICHEL FEIDT, PIERRE NEVEU, OLIVIER LOTTIN, PIERRE BAURENS et enfin à MATHIEU LEFEBVRE, pour son concours tout au long de ces années.

Les trois membres de mon encadrement font l'objet de ma plus sincère gratitude. Bien qu'ils s'en défendent à l'unisson, encadrer ma thèse n'a pas été pour eux une partie de plaisir. Merci à RAYNAL GLISES, FRANÇOIS LANZETTA et PHILLIPE BAUCOUR. Je leur dois plus qu'ils ne veulent bien le reconnaître.

Je tiens aussi à remercier EUGÈNE ARTIOUKHINE, qui même s'il ne fut pas dans l'encadrement de cette thèse là, le fut pour la précédente et représente encore aujourd'hui pour moi bien plus qu'un simple directeur de thèse.

Le nombre de rencontres enrichissantes et mémorables au cours de ces sept années pourrait donner naissance à une très longue liste de personnes à remercier. Je ne puis, à mon grand regret, les citer toutes. Merci à mes parents, mon frère et ma sœur et surtout à CÉLINE de m'avoir supporté, dans tous les sens du terme, toutes ces années. Merci à ceux qui furent là dans les moments les plus difficiles, JAMES, SÉBASTIEN, JULIEN et MAGALIE, MAGALI. Merci à ceux sans qui rien n'est possible au jour le jour, XAVIER, FABIEN, GIGI, ISABELLE, LAURENCE, LAURENT. Un grand merci aussi aux collègues d'Air Liquide, AUDREY et SANDRINE, JEAN et DANIEL.

Je ne peux malheureusement saluer tous les collègues, doctorants ou non, dont j'ai pu à un moment ou à un autre, partager les joies et les difficultés. Merci tout de même à LOÏC, ELIE, JÉRÔME, ANDRÈS, DANIELA, SAMIR, SANDRINE, JULIEN, JEAN-PAUL, JEAN-BOSCO, ALI, NADIA, CHARLY. Je présente toutes mes excuses aux autres, que je n'ai pu par manque de place, citer ici.

Table des matières

Table des matières	vi
Préambule	x
I Analyse thermodynamique en dimensions finies du système pile à combustible	2
1 La pile à combustible	4
1.1 Principe de fonctionnement	4
1.1.1 Généralités	4
1.1.2 Grandeurs caractéristiques	5
1.1.3 Organes constitutifs	10
1.2 Historique	13
1.3 Différents types de piles à combustible	15
1.3.1 Les piles alcalines	15
1.3.2 Les piles échangeuses de protons	30
1.4 Synthèse	42
1.4.1 Fonctionnement	42
1.4.2 Carburants	42
1.4.3 Constitution	44
1.4.4 Utilisations	44
2 Analyse thermodynamique globale de la pile à combustible	46
2.1 Introduction	46
2.1.1 Problématiques	46
2.1.2 Hypothèses initiales	47
2.1.3 Rendement et efficacité	48
2.2 Systèmes réversibles	49
2.2.1 La pile réversible	49
2.2.2 La pile réversible comparée à la machine de Carnot	64
2.2.3 Comparaison avec la pile à combustible réversible	66
2.2.4 Conclusion	69
2.3 Thermodynamique en dimensions finies et machines endoréversibles	69
2.3.1 La thermodynamique en dimensions finies	69
2.3.2 La machine thermique endoréversible	70
2.3.3 La pile à combustible endoréversible	76
2.4 La pile irréversible	80
2.4.1 Bilans thermodynamiques	80

2.4.2	Efficacité énergétique de la pile	82
2.4.3	Applications à quelques piles réelles	83
2.5	Description exergetique de la pile à combustible	86
2.5.1	État de l'art	87
2.5.2	La pile à combustible réversible	87
2.5.3	Pile irréversible	90
2.6	Conclusion du chapitre	92
3	Organes auxiliaires du système pile à combustible	94
3.1	Le système pile à combustible	94
3.2	Les échangeurs de chaleur	95
3.2.1	Gestion thermique de la pile à combustible	95
3.2.2	Exemple de dimensionnement d'échangeur pour une pile PEMFC	98
3.2.3	Synthèse sur les échangeurs de chaleur	101
3.3	L'humidificateur d'air	101
3.3.1	Rôle de l'humidificateur dans un système pile à combustible PEMFC	101
3.3.2	Technologies d'humidificateurs pour piles PEMFC	102
3.3.3	Analyse exergetique	105
3.3.4	Critères de performances	114
3.3.5	Synthèse sur l'humidificateur	115
3.4	Conclusion du chapitre	116
4	Applications à quelques exemples de systèmes piles à combustible	118
4.1	Introduction	118
4.2	Gestion thermique du système et récupération de chaleur	119
4.2.1	Problématique	119
4.2.2	Point de vue technologique	119
4.2.3	Fonctionnement du récupérateur de chaleur d'une pile SOFC	121
4.2.4	Dimensionnement du récupérateur	124
4.2.5	Performances exergetiques de l'ensemble	127
4.2.6	Synthèse sur le récupérateur	139
4.3	Le cycle combiné pile à combustible/machine thermique	141
4.3.1	Introduction	141
4.3.2	Fonctionnement du cycle combiné	141
4.3.3	Performances de l'ensemble	148
4.3.4	Synthèse sur le cycle combiné	152
4.4	Humidificateur à membrane pour pile échangeuse de protons	152
4.4.1	Introduction	152
4.4.2	Contexte scientifique : le projet PACTE	153
4.4.3	Analyse préalable : le bilan d'eau d'une pile PEMFC	153
4.4.4	L'humidificateur à membrane : analogie avec les échangeurs de chaleur	158
4.4.5	Application pratique à la pile Helion	165
4.4.6	Dimensionnement de l'humidificateur	168
4.4.7	Bilan d'énergie et mode de fonctionnement du système	170
4.4.8	Analyse exergetique et performances du système d'humidification	173
4.4.9	Synthèse sur l'humidificateur	178
II	Annexes	184
A	Thermodynamique chimique	186
A.1	Introduction	186

A.2	Thermodynamique chimique	186
A.2.1	Enthalpie libre	186
A.2.2	Avancement réactionnel et opérateur de Lewis	187
A.2.3	Quotient réactionnel et constante d'équilibre	188
A.2.4	Chaleur de réaction	190
A.2.5	Loi de Kirchhoff	191
B	L'exergie	193
B.1	Exergie et Anergie	193
B.2	Application à la machine thermique	193
B.2.1	Efficacité exergetique	195
B.2.2	Rendement exergetique	196
B.2.3	Utilisation du diagramme exergetique	197
B.2.4	Différentes formes d'exergie	197
B.2.5	Exergie et thermodynamique en dimensions finies	199
C	Les échangeurs de chaleur	205
C.1	Généralités	205
C.1.1	Définitions	205
C.1.2	Contraintes usuelles de fonctionnement	205
C.1.3	Typologie des échangeurs de chaleur	206
C.2	Analyse exergetique	217
C.2.1	Échangeurs isothermes et flux d'exergie thermique	217
C.2.2	Bilan exergetique d'un échangeur de chaleur	219
C.2.3	Critères de performances	219
C.2.4	Maximum d'exergie transférée	221
C.2.5	Dimensionnement optimal	222

Introduction

Contexte général

Certains des pays les plus industrialisés du monde ont initié depuis quelques années des processus de remise en question de leurs modes de productions et de consommations d'énergies et ce, pour plusieurs raisons de natures différentes. Sans chercher à être exhaustif, nous pouvons en rappeler les principales, dont la plus médiatisée est sans doute le soupçon de responsabilité des carburants dits « fossiles » dans un processus de modification graduelle du climat terrestre. Les hausses importantes des prix de certaines ressources énergétiques comme le pétrole où le gaz naturel contribuent également à la remise en cause de quelques unes de nos habitudes énergétiques, tant collectives qu'individuelles.

Sans entrer dans des détails géopolitiques, il est courant d'imputer cette augmentation des tarifs à deux causes principales : l'accès de plus en plus difficile aux gisements naturels et l'arrivée sur le marché mondial de l'énergie de nouveaux pays consommateurs, dont certains engagés depuis plusieurs décennies dans des démarches de croissance économique et industrielle (Chine, Inde, *etc.*).

À celles-ci, nous pouvons ajouter des contraintes plus imprévisibles dues à des conflits, qu'ils soient armés ou non, entre pays producteurs et consommateurs de ces ressources.

Quoi qu'il en soit, que les raisons invoquées soient économiques ou écologiques, nombre de nations industrialisées commencent à envisager sérieusement une modification de leur politique en matière d'énergie [41]. Ces programmes peuvent se baser sur différents axes, le plus souvent complémentaires :

- Diversification des moyens de production d'énergie électrique par le développement de technologies naguère marginales (éolien, solaire thermique ou photovoltaïque, géothermie, *etc.*);
- Augmentation de l'efficacité des processus de production, de transport et de consommation de l'énergie électrique;
- Valorisation d'un produit énergétique récurrent mais traditionnellement négligé, car plus difficilement exploitable : la chaleur [211] (systèmes de cogénérations, cycles combinés, *etc.*).

Ces axes de développement peuvent concerner des installations de production d'électricité, de gestion énergétique dans des bâtiments, ou des systèmes embarqués dans des véhicules ou dans des applications portables (téléphones, ordinateurs, *etc.*). Tout ceci doit aboutir à terme à une modification de la manière de concevoir nos dispositifs énergétiques, autant du fait de la plus grande variété des phénomènes physiques à comprendre et à maîtriser que de la nécessité de les faire parfois coexister et interagir les uns avec les autres.

Une telle tâche nécessite de disposer de concepts et de formalismes permettant un traitement à la fois homogène et pertinent des différents types d'énergie et des installations qui les échangent et les convertissent. La « thermodynamique exergetique » apparaît alors comme une excellente candidate, car alliant une homogénéité de traitement de systèmes de natures très différentes à une pertinence de description qui a déjà souvent fait ses preuves.

Contexte de la thèse

Même s'ils n'en sont pas tous issus directement, les résultats présentés dans cette thèse sont étroitement liés au projet PACTE² (Pile À Combustible adapté aux Températures Extrêmes), réunissant le laboratoire FEMTO-ST, l'institut FCLAB, INÉVA-CNRT, l'entreprise *Air Liquide* ainsi que sa filiale *Axane* (voir les explications au §4.4.2). Ce projet fut consacré à l'étude du comportement de la pile à combustible PEMFC Mobixane³ et plus spécifiquement de son humidificateur d'air à membrane, lors de leurs fonctionnements à températures ambiantes très hautes (jusqu'à 50°C) ou très basses (jusqu'à -30°C). Plusieurs campagnes d'essais expérimentaux sur le système pile complet ont ainsi été menées de janvier 2006 à mars 2009 au sein de l'institut FCLAB. Un banc de test de membranes d'humidification a par ailleurs été mis au point au cours de cette période. Les conclusions tirées de tout cela ont permis la mise en évidence et la correction d'un certain nombre de handicaps techniques présentés initialement la pile *Axane*. La gamme de température de fonctionnement de celle-ci a été ainsi nettement étendue et des suggestions intéressantes concernant l'amélioration de l'humidificateur ont été formulées. Au delà de ces résultats techniques utiles et importants, les travaux théoriques et expérimentaux menés dans ce cadre ont par ailleurs nourri un certain nombre de réflexions plus générales sur le système pile à combustible, les principaux fruits de celles-ci étant les idées et résultats présentés dans ce mémoire.

Ainsi, même si l'analyse menée dans le cadre de cette thèse aborde des thématiques étrangères au projet PACTE (piles fonctionnant à hautes températures, cycles combinés, *etc.*), son élaboration et son développement se sont nourris de celui-ci. Nombre de résultats présentés ici ne sont en fait que des tentatives de réponses à des questions pratiques, qui ont été ou seront posées dans le futur aux concepteurs de systèmes piles à combustible.

Contenu de la thèse

Nous allons dans cette thèse appliquer l'analyse exergétique au « système pile à combustible », c'est-à-dire à l'association de la pile elle-même et de certains de ses organes auxiliaires. Parmi tous ces systèmes auxiliaires permettant à la pile de fonctionner, nous concentrerons nos efforts sur ceux situés « en amont » de la production d'énergie électrique. Il s'agit plus spécifiquement des échangeurs de chaleur et de l'humidificateur d'air utilisé par les piles PEMFC.

À la différence d'autres travaux comme [69] visant au même objectif — mais se concentrant exclusivement sur les piles fonctionnant à hautes températures — nous ne bâtirons pas nos conclusions sur des résultats numériques issus de modèles complexes. Nous essaierons au contraire de simplifier au maximum les représentations des différents organes étudiés, pile incluse. La raison d'être d'une telle démarche est la volonté de mettre au point des outils et des règles simples, permettant à tout ingénieur impliqué dans une telle tâche, de dimensionner de façon pertinente la plupart des organes auxiliaires d'un système pile à combustible. Malgré leurs précisions, les modèles numériques complexes ne sont en effet que très rarement à la disposition de l'ingénieur en question et ne sont généralement pas conçus pour servir à un travail de dimensionnement des composants internes du système. Les dimensions des organes auxiliaires jouent en effet plutôt le rôle des paramètres d'entrée que de résultats pour les différents algorithmes utilisés (nous reviendrons sur ce point au début du chapitre 2, page 46).

Dans cette optique, nous avons divisé cette thèse en quatre chapitres :

1. Le premier est consacré à une présentation générale de la pile à combustible. Nous nous attacherons à exposer les différentes technologies existantes et à mettre en évidence leurs qualités respectives et leurs points communs.
2. Le deuxième chapitre se concentre quant à lui sur la représentation thermodynamique de la pile à combustible. Nous commencerons par la considérer comme un système ouvert et détaillerons ses différents bilans thermodynamiques (énergie, entropie). Ceci nous amènera à nous concentrer un moment sur la pile supposée réversible (idéale d'un point de vue thermodynamique) et sur quelques questions fondamentales

2. Projet soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre de son programme PAN-H dédié à la « filière hydrogène ».

3. Système pile à combustible sur lequel nous reviendrons dans la suite, voir notamment le §1.3.2 page 30.

qui se posent encore concernant notamment son efficacité énergétique. Après un rappel sur la *thermodynamique en dimensions finies*, appliquée aux machines thermiques, nous appliquerons celle-ci à la pile à combustible réversible et feront apparaître la *pile à combustible endoréversible*. Enfin, nous traiterons de la *pile irréversible* et relierons sa production interne d'entropie à sa *courbe de polarisation*, pour finir par la traduction *exergétique* de tous ces résultats.

3. L'analyse exergétique des principaux systèmes auxiliaires, échangeur de chaleur et humidificateur, fait l'objet du chapitre trois. Le dernier organe auxiliaire important, le système de soufflage d'air, n'a malheureusement pas pu être traité dans cette thèse, essentiellement par manque de temps.
4. Le dernier chapitre a pour objectif l'union des représentations exergétiques de la pile et de certains de ses organes auxiliaires, en se basant sur trois exemples concrets : une pile haute température fonctionnant avec un récupérateur de chaleur, l'utilisation d'une machine thermique en cycle combiné avec cette même pile et finalement une pile basse température de type PEMFC opérant avec un humidificateur d'air à membrane.

L'autre but poursuivi ici est, outre une mise en évidence supplémentaire de la pertinence de l'approche exergétique pour la description de systèmes énergétiques de natures *a priori* très différentes, de militer pour une diffusion plus large de cette méthodologie, hors de son champ traditionnel d'application (systèmes thermiques et chimiques). La pile à combustible se situant justement à l'interface entre l'énergétique thermique et l'électrotechnique, elle constitue un sujet d'étude particulièrement éclairant dans ce contexte.

Notations

A	Espèce chimique.	
An	Anergie.	[J]
c	Concentration molaire volumique.	[mol · m ⁻³]
\dot{C}	Conductance ou débit thermique	[W · K ⁻¹]
C_p	Chaleur spécifique molaire à pression constante.	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
C_V	Chaleur spécifique molaire à volume constant.	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
e^-	Electron.	
E	Tension électrique.	[V]
ex	Exergie spécifique massique.	[J · kg ⁻¹]
Ex	Exergie.	[J]
Èx	Flux d'exergie.	[W]
F	Constante de FARADAY : $F = 96\,485,3398\text{ C}$ [52].	[C · mol ⁻¹]
g	Enthalpie libre molaire ou énergie de GIBBS molaire.	[J · mol ⁻¹]
G	Enthalpie libre ou énergie de GIBBS.	[J]
h	Enthalpie molaire.	[J · mol ⁻¹]
H	Enthalpie.	[J]
i	Densité surfacique de courant électrique.	[A · m ⁻²]
I	Intensité électrique.	[A]
K	Constante d'équilibre d'une réaction chimique.	
L_v	Chaleur latente de changement de phase liquide/vapeur de l'eau.	[J · mol ⁻¹]
N	Quantité de matière.	[mol]
\dot{N}	Débit molaire.	[mol · s ⁻¹]
p	Pression.	[Pa]/[bar]
\mathcal{P}	Produits de réaction d'un processus chimique.	
Q	Chaleur ou énergie thermique.	[J]
\dot{Q}	Flux de chaleur ou puissance thermique.	[W]
Q	Quotient réactionnel, définit par la relation (A.12) page 189.	
R	Résistance électrique.	[Ω]
R	Constante universelle des gaz parfaits.	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
\mathcal{R}	Réactifs d'un processus chimique.	
s	Entropie molaire.	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
S	Entropie.	[J · K ⁻¹]
\mathcal{S}	Surface.	[m ²]
T	Température.	[K]/[°C]
v	Volume molaire.	[m ³ · mol ⁻¹]
\mathcal{V}	Potentiel électrique.	[V]

w	Travail molaire.	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
W	Travail.	$[\text{J}]$
\dot{W}	Puissance utile.	$[\text{W}]$
x	Fraction molaire : $x_i = N_i/N$ avec N la quantité totale de matière.	

Symboles grecs

α	Facteur de stœchiométrie.	
δ	Taux de compression.	
Δ_r	Opérateur de LEWIS, variation d'une grandeur molaire de réaction (voir le §A.2.2).	
$\Delta_i \dot{S}$	Taux de production interne d'entropie.	$[\text{W}/\text{K}]$
ϵ_{II}	Rendement exergetique, définit page 197.	
η_I	Efficacité énergetique, définie page 48.	
η_{II}	Efficacité exergetique, définie page 195.	
$\eta_{III,i}$	Efficacité exergetique intrinsèque, définie page 196.	
κ	Coefficient de partage de l'eau dans une pile PEMFC (voir page 52).	
μ	Potentiel chimique.	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
ν	Coefficient stœchiométrique.	
ω	Humidité spécifique, définie page 106.	
Π	Surtension électrique.	$[\text{V}]$
ξ	Avancement réactionnel.	$[\text{mol}]$
$\dot{\xi}$	Vitesse réactionnelle.	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$

Indices

act	Pertes d'activation, page 9
anod	Anode d'une pile à combustible
c	Milieu ou composant « chaud ».
cath	Cathode d'une pile à combustible
diff	Pertes par diffusion, page 10
e	Electrique
e	Entrée fluide dans un système.
esh	Electrode Standard à Hydrogene
f	Milieu ou composant « froid ».
irrev	Grandeur relative à un phénomène supposé irréversible d'un point de vue thermodynamique.
∞	Milieu extérieur, ambiant.
ohm	Pertes « ohmiques », page 9
opt	Valeur correspondante à un optimum, par exemple en puissance.
rev	Grandeur relative à un phénomène supposé réversible d'un point de vue thermodynamique.
S	Sortie fluide dans un système.

Exposants

o	Grandeur relative à l'état physique standard, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T^\circ = 25^\circ\text{C}$.
*	Grandeur relative à un processus équivalent de combustion.

Acronymes

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> , pile à combustible alcaline, §1.3.1 page 15.
COUEx	Consommation Opérateur Unitaire d'Exergie, définie page 219.
DBFC	<i>Direct Borohydride Fuel Cell</i> , pile à combustible à hydrures de bore direct, §1.3.1 page 18.
DHFC	<i>Direct Hydrazine Fuel Cell</i> , pile à combustible à hydrazine, §1.3.1 page 21.
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionnant au méthanol, §1.3.2 page 38.
ESH	Electrode Standard à Hydrogène.
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> : Pile à combustible à carbonate fondu, §1.3.1 page 24.
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> , tension électrique en circuit ouvert.
Ox	Oxydant.
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> : Pile à combustible à acide phosphorique, §1.3.2 page 36.
PCI	Pouvoir calorifique inférieur.
PCS	Pouvoir calorifique supérieur.
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> , pile à membrane échangeuse de protons, §1.3.2 page 30.
Red	Réducteur.
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , pile à électrolyte oxyde solide, §1.3.1 page 27.

Opérateurs mathématiques

$\check{x}_{i,j}$	Moyenne logarithmique des valeurs x_i et x_j : $\check{x}_{i,j} = \frac{x_j - x_i}{\ln(x_j/x_i)}$
$\tilde{x}_{i,j}$	Moyenne harmonique des valeurs x_i et x_j : $\tilde{x}_{i,j} = \frac{2}{\frac{1}{x_i} + \frac{1}{x_j}} = \frac{2 \cdot x_i \cdot x_j}{x_i + x_j}$

Première partie

Analyse thermodynamique en dimensions finies du système pile à combustible

La pile à combustible

Ce premier chapitre est consacré à une présentation générale de la pile à combustible. Nous verrons rapidement son principe de fonctionnement, reviendrons sur l'histoire de son développement et détaillerons les principaux types de piles existantes.

1.1 Principe de fonctionnement

1.1.1 Généralités

Une pile à combustible est un convertisseur direct d'énergie chimique en énergie électrique, basé sur un processus de combustion d'un carburant et d'un comburant, généralement gazeux ¹. Le terme « direct », largement rencontré dans la littérature, est justifié par la façon spécifique dont la pile utilise cette énergie chimique. Ainsi, alors que la plupart des autres systèmes convertissent en travail mécanique puis en énergie électrique la chaleur issue de la combustion, la pile à combustible produit directement son électricité en canalisant d'une manière appropriée les charges électriques échangées au cœur de ce même processus chimique. Plus précisément, une réaction chimique de combustion est en réalité composée de deux réactions élémentaires (que nous appellerons dans la suite *demi-réactions*) qui échangent entre elles des charges électriques sous forme d'électrons et d'ions. Le carburant utilisé est ainsi décomposé au cours de la demi-réaction dite d'*oxydation*. Il libère alors une certaine quantité d'électrons et produit ou reçoit des ions positifs ou négatifs, le sens de cet échange dépendant justement de la charge électrique de ceux-ci. Le comburant quant à lui, se combine avec les électrons issus du carburant et produit/reçoit les ions précédemment cités. Cette deuxième demi-réaction est nommée *réduction*. Le processus complet de combustion (présenté schématiquement sur la figure 1.1) est alors appelé *réaction chimique d'oxydo-réduction*. Comme toute réaction chimique, chacune des deux demi-réactions constituant la combustion peut aussi synthétiser séparément des produits de réactions de natures variées.

Dans une machine à combustion (interne ou externe) « traditionnelle », la réaction de combustion a lieu au sein d'un mélange gazeux homogène porté à une température élevée ² [157]. C'est la chaleur produite par cette réaction, disponible à cette température élevée, que l'on convertit alors en travail, mécanique puis électrique si besoin est, comme présenté schématiquement sur la figure 1.2. La pile à combustible convertit en électricité l'énergie issue du même processus chimique, mais d'une manière totalement différente. Elle entretient séparément chacune des deux demi-réactions d'oxydation et de réduction et utilise l'énergie électrique portée par les électrons transférés de l'une à l'autre [117]. Le processus présenté sur la figure 1.1 se déroule alors dans un milieu physiquement hétérogène, dont la température peut fortement varier selon le type de pile concerné. Les deux réactions chimiques d'oxydo-réduction sont dans ce cas entretenues à la surface de deux *électrodes* placées de part et d'autre d'un *milieu électrolyte*.

L'énergie électrique est alors obtenue en faisant transiter par des chemins différents les électrons et ions échangés entre ces deux réactions :

- les électrons sont canalisés dans un circuit électrique externe à la pile et servent à produire la puissance électrique recherchée. Ils alimentent la charge électrique en allant de l'anode vers la cathode ;

1. Nous verrons dans la suite que certaines piles utilisent des carburants liquides [74]. Par ailleurs, une réaction de combustion produisant toujours une certaine quantité d'eau, selon la température et la pression de fonctionnement de la pile, cette eau est parfois produite elle aussi sous forme liquide.

2. On parle dans ce cas de *combustion rapide* par opposition à la *combustion lente* ayant lieu au cœur d'une pile à combustible par exemple.

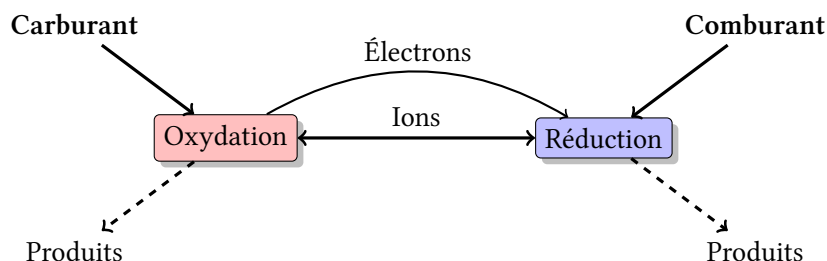


FIGURE 1.1 – Représentation générale d'un processus de combustion.

- les ions (positifs ou négatifs) traversent quant à eux le milieu électrolyte dans le sens imposé par leur charge électrique. Ce milieu a précisément pour fonction de ne laisser passer que les ions, c'est-à-dire d'être imperméable à la fois aux électrons et aux réactifs chimique qui alimentent le processus.

Ce principe de fonctionnement, représenté sur les figures 1.1 et 1.3, peut être appliqué à différents couples carburant/comburant, ce qui induit différents types d'ions échangés et donc différents types d'électrolytes. Tout ceci entraîne l'existence de plusieurs technologies distinctes de piles à combustibles [117, 183], dont nous verrons un aperçu par la suite (§1.3 page 15).

Il est intéressant de noter que ce mode d'utilisation « direct » de l'énergie chimique a longtemps fait dire aux spécialistes de la pile à combustible que celle-ci disposait de performances supérieures à celles de machines plus « classiques », c'est-à-dire effectuant une conversion intermédiaire en chaleur et étant de fait limitées par l'efficacité de CARNOT³. C'est de là qu'est née la fameuse idée selon laquelle l'efficacité d'une pile à combustible peut être supérieure à celle d'une machine de CARNOT [65, 72, 81, 123, 124, 183], qui représente par définition une limite haute inaccessible et issue directement du second principe de la thermodynamique. Nous reviendrons dans la suite fréquemment et très en détails sur cette question mais pouvons dire dès maintenant que le problème est plus complexe que cela et qu'une analyse thermodynamique détaillée (effectuée d'ailleurs au cours du chapitre 2) aboutit à des conclusions bien plus nuancées.

1.1.2 Grandeurs caractéristiques

Avant de présenter les principales technologies de piles à combustible, et de chercher à comparer certaines de leurs spécificités, il est important de rappeler quelques faits concernant le mode de fonctionnement réel de ces systèmes.

3. C'est-à-dire par la fraction maximale de travail qu'une machine thermique parfaite pourrait tirer de la consommation d'une quantité de chaleur donnée (voir l'annexe B page 193).

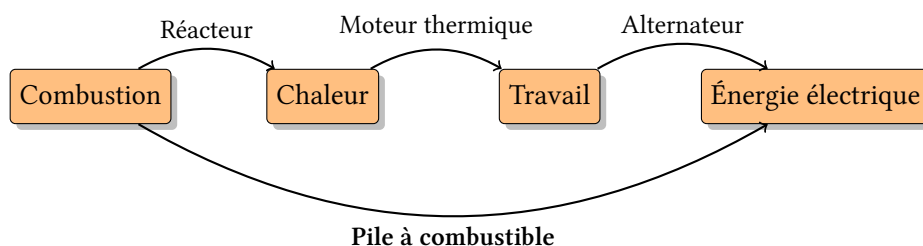


FIGURE 1.2 – Production d'énergie électrique par une pile à combustible comparée à un système thermomécanique traditionnel.

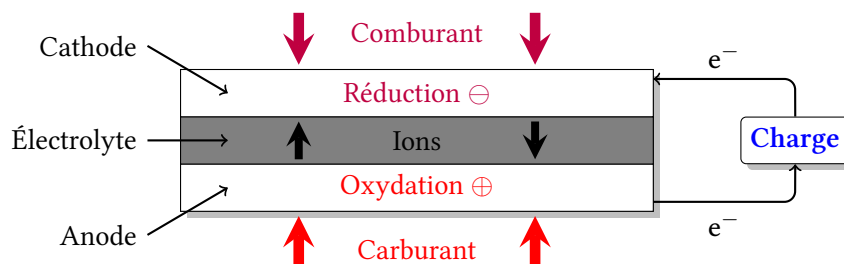


FIGURE 1.3 – Représentation schématique du fonctionnement d'une pile à combustible.

Puissance électrique produite

Comme nous venons de le voir, l'énergie électrique produite par une pile à combustible est issue d'une réaction chimique de combustion. Les conséquences d'une telle réaction sont une production d'énergie électrique, de chaleur et de produits de réaction sous forme liquide ou gazeuse selon le cas (voir la figure 1.4). La pile étant alimentée en continu par des débits de réactifs (carburant et comburant), elle produit une puissance électrique continue elle-aussi, qui s'écrit simplement :

$$\dot{W}_e = E \cdot I \quad (1.1)$$

avec E [V] la tension électrique aux bornes de la pile et I [A] l'intensité électrique que celle-ci débite. Nous allons voir maintenant que l'obtention de ces deux grandeurs, ainsi que les liens qu'elles entretiennent l'une avec l'autre, est le fruit de phénomènes électrochimiques complexes.

Densité de courant

Étant donné le principe de fonctionnement d'un tel système, le débit de charges électriques produisant l'intensité I est égal au débit de charges portées par les ions transitant à travers l'électrolyte, entre les deux demi-réactions. Ces réactions étant réparties à la surface d'électrode, il est plus pertinent de comparer les performances de piles

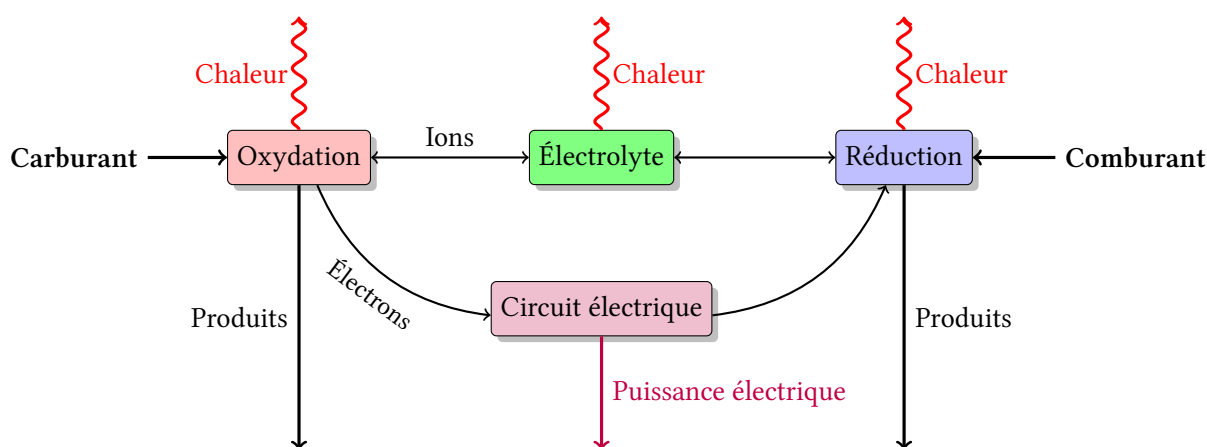


FIGURE 1.4 – Échanges d'énergie et de matière entre une pile et son environnement. Le terme « produits » désigne les produits de chacune de demi-réactions. Les productions de chaleur sont ici associées aux deux demi-réactions et par exemple à l'effet Joule issu du transfert des ions au travers de l'électrolyte. Dans la réalité, les processus de production de chaleur au sein d'une pile, PEMFC par exemple, sont plus nombreux et plus complexes [164].

différentes en rapportant l'intensité électrique produite à la surface de réaction S :

$$I = \iint_S i \cdot dS \Rightarrow \langle i \rangle = \frac{I}{S} \quad (1.2)$$

avec i la densité surfacique de courant électrique, généralement exprimée en $A \cdot cm^{-2}$, grandeur locale définie à un endroit donné de la surface de réaction. Les charges électriques ainsi échangées l'étant au sein d'une réaction chimique, la densité de courant i sera directement reliée à la cinétique de cette réaction. Cette densité de courant, prise en moyenne et notée $\langle i \rangle$, constitue en fait un critère de performance fondamental pour une pile à combustible, puisqu'elle représente l'intensité surfacique moyenne des échanges de charges, et à une tension près la puissance électrique produite par unité de surface de réaction. D'un point de vue plus fondamental, cette densité de courant est le résultat direct de phénomènes chimiques, dits de *catalyse hétérogène*, car les produits utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction (et produire ainsi plus de courant électrique) sont déposés à la surface d'électrodes au contact desquelles sont envoyés les réactifs nécessaires. Avant de revenir sur les phénomènes physico-chimiques qui sont à l'origine de la production de courant aux électrodes de la pile, nous allons aborder le problème de la détermination de la tension électrique E .

Tension en circuit ouvert

En parallèle à l'intensité électrique I produite par la pile, le second terme intervenant dans l'expression (1.1) de la puissance produite est la tension E aux bornes de celle-ci. Nous ferons dans la suite très souvent usage de la notion de *tension réversible*, de *tension maximale* ou encore de *tension en circuit ouvert*⁴. Toutes ces dénominations se rapportent en réalité à la même grandeur physique, c'est-à-dire à la tension électrique aux bornes de notre pile lorsque celle-ci ne produit pas de courant. En pratique, cette situation correspond simplement à une ouverture du circuit électrique par lequel les électrons sont sensés transiter (voir la figure 1.3). Cette différence de potentiel étant ainsi indépendante de la valeur du courant débité, elle n'est en fait tributaire que de la nature et de l'état des réactifs présents de chaque côté de l'électrolyte, autrement dit du couple carburant/comburant utilisé par la pile. Pour mieux appréhender ce lien, une (très) courte plongée dans l'électrochimie est nécessaire.

L'exemple que nous rencontrerons le plus souvent dans la suite de ce travail – parce qu'il correspond notamment au fonctionnement d'une pile basse température de type PEM (que nous verrons au §1.3.2) – est formé par l'union de la réaction d'oxydation du dihydrogène (qui joue ici le rôle de réducteur) :



avec celle de réduction de l'ion H^+ (l'oxydant) au contact du dioxygène :



la réunion des deux réactions précédentes, c'est-à-dire le transfert des électrons de l'une à l'autre, forme la combustion du dihydrogène (carburant) dans le dioxygène (comburant) :



Supposons maintenant qu'au lieu de réaliser la réaction précédente dans un mélange de dihydrogène et de dioxygène, on sépare spatialement, comme dans une pile à combustible, les deux demi-réactions (1.3) et (1.4). Pour la première, celle d'oxydation, on place une électrode⁵ entre un volume de dihydrogène gazeux et une solution aqueuse d'ions hydrogènes H^+ , comme représenté schématiquement sur la figure 1.5. Dans la pratique, la solution aqueuse en question est la plupart du temps remplacée par une fibre polymère gorgée d'eau (voir §1.3.2). Au contact de l'électrode et plus précisément du matériau utilisé comme catalyseur (le plus souvent du platine dans ce cas), les molécules de dihydrogène se dissocient selon la relation (1.3), les ions H^+ passant en solution

4. On parle en anglais d'OCV : *Open Circuit Voltage*.

5. On appelle ici électrode un milieu poreux (afin que les molécules du gaz puissent y pénétrer) de faible épaisseur sur lequel est déposée une certaine quantité de catalyseur, c'est-à-dire d'un composé chimique facilitant la réaction.

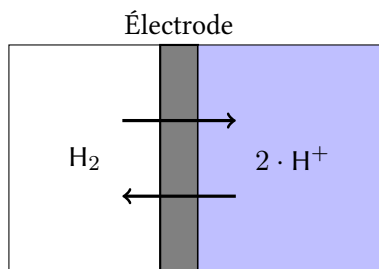


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'anode d'une pile PEM.

et les électrons diffusant dans l'électrode. Cependant, le circuit électrique étant ouvert, ceux-ci ne peuvent pas transiter jusqu'à l'autre électrode (la cathode) et l'anode accumule une charge électrique jusqu'à atteindre un état d'équilibre pour lequel le processus d'oxydation (1.3) cesse. Le potentiel électrique d'équilibre ainsi atteint, noté $\mathcal{V}_{\text{anod}}$ (l'indice « anod » se rapportant ici à l'anode de la pile) est alors caractérisé par une égalité entre l'énergie électrique stockée dans l'électrode et la différence entre les potentiels chimiques⁶ des volumes de gaz (à droite) et de solution (à gauche), c'est-à-dire dans le premier cas [94, 115] :

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln c_{\text{H}_2}$$

avec μ° le potentiel standard⁷ du composant considéré, R la constante des gaz parfaits, T la température et c la concentration chimique de ce même composant au sein d'un mélange supposé parfait (voir l'annexe §A.2.3). De l'autre côté de l'électrode, le potentiel chimique de la solution s'exprime d'une manière similaire :

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln c_{\text{H}^+}$$

Ainsi, l'énergie électrique stockée étant donnée par le produit de la charge par le potentiel électrique \mathcal{V} , on obtient au final [147] :

$$N_e \cdot F \cdot \mathcal{V}_{\text{anod}} = \Delta\mu = \underbrace{\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - \mu_{\text{H}_2}^{\circ}}_{\Delta\mu^{\circ}} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_2}} \right)$$

où N_e est le rapport du nombre de charges électriques véhiculées au nombre de moles de matière échangée (2 dans notre cas) et F la constante de FARADAY (c'est-à-dire la charge électrique d'une mole d'électrons⁸). Le terme de gauche de la relation précédente représente donc la quantité d'énergie électrique stockée dans l'électrode et ceux de droite la différence entre les énergies chimiques accumulées par les volumes de dihydrogène et d'ions H^+ en solution. L'expression du potentiel de l'électrode nous permet de formuler la loi de NERNST [20, 75] :

$$\mathcal{V}_{\text{anod}} = \underbrace{\frac{\Delta\mu^{\circ}}{N_e \cdot F}}_{\mathcal{V}_{\text{anod}}^{\circ}} + \frac{R \cdot T}{N_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_2}} \right) \quad (1.6)$$

La valeur du potentiel standard $\mathcal{V}_{\text{anod}}^{\circ}$ est plus connue en tant que *potentiel d'oxydo-réduction* (ou plus couramment « potentiel redox ») d'un couple oxydant/réducteur (ici H^+/H_2). Nous utiliserons dans la suite cette même loi pour calculer la tension électrique d'équilibre de nos piles, c'est-à-dire la différence $E_{\text{rev}} = \mathcal{V}_{\text{cath}} - \mathcal{V}_{\text{anod}}$ entre les potentiels électrique des deux électrodes lorsque le courant produit est nul (voir le tableau 1.10). En

6. Le potentiel chimique, notion à la fois très polyvalente et très synthétique, représente pour un composant fluide donné, la quantité d'énergie apportée à un système quelconque par l'apport d'une mole de ce composant. Cette énergie peut ensuite représenter celle dégagée par une réaction chimique ou par un processus de changement de phase dans lequel le composant en question joue un rôle [94, 115].

7. C'est-à-dire correspondant à une situation dans laquelle le composant chimique en question est supposé à la pression standard de 1 bar et à la température standard de 25°C.

8. Charge égale au produit du nombre d'AVOGADRO N_A par la charge élémentaire de l'électron e : $F = N_A \times e = 6,022\,141\,79 \cdot 10^{23} \times 1,602\,176\,487 \cdot 10^{-19} = 96\,485,339\,8\text{ C}$.

pratique, un potentiel d'électrode tel que le précédent ne peut-être mesuré seul, sans faire référence à une autre électrode hébergeant la seconde demi-réaction composant le processus d'oxydo-réduction. Ainsi, l'électrode que nous venons de voir fut choisi par convention comme référence : son potentiel est supposé nul quelle que soit la température de la réaction [75]. D'une façon plus générale, la réaction d'oxydation suivante (dans laquelle Ox représente l'oxydant et Red le réducteur) se déroulant à l'anode de la pile :



sera caractérisée par un potentiel d'équilibre calculé à partir de la loi de NERNST :

$$\mathcal{V}_{\text{anod}} = \mathcal{V}_{\text{anod}}^\circ + \frac{R \cdot T}{N_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{Ox,anod}}}{c_{\text{Red,anod}}} \right)$$

dans laquelle la valeur du potentiel standard $\mathcal{V}_{\text{anod}}^\circ$ sera déterminée par rapport au potentiel mesuré à l'électrode H^+/H_2 (figure 1.5) dans ces mêmes conditions standard. Dans la suite, les potentiels rapportés à l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH) seront exprimés en V_{esh} . Nous verrons plus en détails au chapitre suivant comment calculer cette tension maximale qui nous servira par ailleurs à la quantification de l'efficacité énergétique des piles étudiées.

Surtensions

Les potentiels électriques que nous venons d'exprimer sont issus de phénomènes d'équilibres entre énergies chimique et électrique. La fermeture du circuit électrique et la circulation des charges d'une électrode à l'autre va induire une situation de déséquilibre dans chacune de celles-ci. La tension électrique réellement mesurée aux bornes de la pile lorsque celle-ci produit du courant électrique est alors logiquement différente de la tension d'équilibre dont nous venons de parler. Ces variations de potentiels aux électrodes, dues à la production et au transport de l'électricité, sont appelées *surtensions*. Les valeurs de ces surtensions seront principalement dépendantes du courant I produit.

Les principaux phénomènes de dissipation/pertes d'énergie au sein d'une pile à combustible peuvent être rangés dans trois catégories différentes, correspondantes à trois types de phénomènes physiques différents mais fréquemment couplés entre eux.

I : Pertes d'activation Le premier phénomène de dissipation d'énergie, qui apparaît lorsque le courant produit est faible, est de nature chimique. Il provient du fait qu'une réaction chimique réelle ne peut être initiée, et dans certains cas entretenue, sans une consommation d'une énergie dite *d'activation*. Cette énergie peut-être représentée schématiquement comme celle nécessaire à un « rapprochement » suffisant des molécules de réactifs et de produits afin que démarre le processus réactionnel. Ainsi, alors qu'une situation d'équilibre dans laquelle aucune intensité électrique n'est produite correspond à un potentiel électrique \mathcal{V} ; le transfert d'une quantité de charge d'une électrode à l'autre va rompre cet équilibre et induire l'apparition de surtensions, notées dans la suite Π . Le potentiel électrique à l'anode par exemple, devient $\mathcal{V}_{\text{anod}} + \Pi_{\text{anod}}$. À la cathode au contraire, on a $\mathcal{V}_{\text{cath}} - \Pi_{\text{cath}}$ de telle manière que la tension aux bornes de la pile devienne

$$E = (\mathcal{V}_{\text{cath}} - \Pi_{\text{cath}}) - (\mathcal{V}_{\text{anod}} + \Pi_{\text{anod}}) = \underbrace{\mathcal{V}_{\text{cath}} - \mathcal{V}_{\text{anod}}}_{E_{\text{rev}}} - \underbrace{(\Pi_{\text{cath}} + \Pi_{\text{anod}})}_{\Pi}$$

D'un point de vue plus phénoménologique, les relations liant la densité de courant produite aux surtensions aux deux électrodes sont celles de BUTLER-VOLMER [20, 75] dont l'allure est globalement logarithmique : $\Pi \propto \ln(I)$.

II : Pertes ohmiques Lorsque le courant produit augmente, des effets résistifs apparaissent, du fait du passage du courant au travers des matériaux constituant le système. Ceux-ci vont en effet opposer une résistance électrique à l'intensité I traversant la pile. L'effet de cette résistance est une chute de tension de type ohmique, c'est-à-dire proportionnelle au courant produit :

$$\Pi_{\text{ohm}} = R \cdot I$$

R étant la résistance électrique globale du système. Par simple effet Joule, une puissance thermique

$$\dot{Q}_{\text{ohm}} = \Pi_{\text{ohm}} \cdot I = R \cdot I^2$$

sera dissipée en chaleur au sein de la pile et donc prélevée sur la puissance électrique \dot{W}_e . Nonobstant la détermination parfois difficile de la valeur de la résistance R , et du fait de la proportionnalité avec le courant I , ce type de perte est le plus simple à calculer lors de la modélisation du système.

III : Pertes par diffusion Le troisième type de pertes couramment constaté au sein de piles à combustibles de différents types est du à l'état fluide des réactifs et produits que celles-ci échangent avec son environnement. En effet, que ceux-ci transitent par le système à l'état liquide ou gazeux, leurs transports de l'entrée de celui-ci vers les zones de réaction ne se fait pas sans dissipation d'énergie. Les pertes dues aux frottements des fluides étant des fonctions croissantes des flux de ceux-ci, leur impact n'apparaîtra que pour des débits élevés de réactifs/produits, c'est-à-dire d'après la stœchiométrie de la réaction, pour des valeurs élevées du courant I produit. Ces pertes, souvent appelées *perles par concentration* ou *perles par diffusion* sont très difficiles à estimer *a priori*, des simulations complexes d'écoulements fluides et de phénomènes de diffusions étant généralement nécessaires à cette tâche. Néanmoins, la gamme de courants (importants) dans laquelle ces phénomènes sont notables est rarement utilisée dans la pratique, essentiellement pour des raisons de durée de vie de certains éléments internes de la pile. Quoiqu'il en soit, la manière la plus courante de représenter l'effet des pertes par concentration sur les potentiels d'électrodes passe par l'introduction de densités de courants dites « limites », notées i_{max} pour lesquelles les potentiels électriques chutent de manière très rapide. La surtension résultante peut s'écrire pour chaque électrode sous la forme [19] :

$$\Pi_{\text{diff}}(I) = \alpha_{\text{diff}} \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{max}}} \right) \quad (1.8)$$

Les valeurs du courant I_{max} et de la pente α_{diff} relatives à chacune des électrodes pouvant être tirées de résultats expérimentaux.

Courbe de polarisation En soustrayant à la tension maximale les différentes surtensions présentes aux électrodes d'une pile à combustible, on peut exprimer la tension à ses bornes sous la forme :

$$E(I) = E_{\text{rev}} - \underbrace{(\Pi_{\text{act,anod}}(I) + \Pi_{\text{act,cath}}(I))}_{\text{Activation}} - R \cdot I - \underbrace{(\Pi_{\text{diff,anod}}(I) + \Pi_{\text{diff,cath}}(I))}_{\text{Diffusion}} \quad (1.9)$$

La courbe représentative de la tension $E(I)$ est généralement appelée *courbe de polarisation* (ou caractéristique courant-tension) de la pile. Nous avons présenté sur le graphique 1.6 l'évolution typique d'une courbe de polarisation de pile à combustible, en y faisant apparaître clairement les différentes zones correspondantes à la prédominance de chacun des trois phénomènes de surtensions vus précédemment. La tension maximale située à gauche du graphique correspond bien entendu à la tension en circuit ouvert. Nous verrons dans la suite que la connaissance de cette seule courbe de polarisation permet de calculer les différents rendements et efficacités d'une pile à combustible.

1.1.3 Organes constitutifs

La nature du couple carburant/comburant utilisé dans une pile influe directement sur la nature des matériaux constitutifs de ses organes internes. Ces particularités n'empêchent cependant pas de mettre en évidence une structure commune à tous les types de piles. Le premier de ces points communs est la nécessité d'empiler les unes sur les autres les *cellules élémentaires* de la pile (c'est en fait une cellule de ce type que nous avons représentée sur la Figure 1.3) afin d'augmenter la puissance totale délivrée par le système, l'empilement de ces cellules étant couramment appelé *stack* (c'est-à-dire « empilement » en anglais).

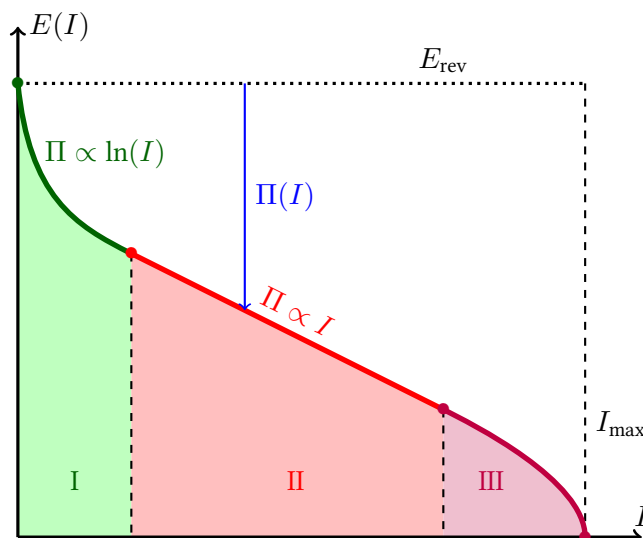


FIGURE 1.6 – Allure typique d’une courbe de polarisation de pile à combustible. La première zone notée I et correspondante à de faibles densités de courant, fait apparaître une décroissance logarithmique typique des pertes d’activation. La partie II montre une décroissance quasi-linéaire issue d’une prédominance des surtensions ohmiques. Pour des courants élevés, la tension aux bornes de la pile chute brutalement du fait des pertes par diffusion (zone III).

Électrolyte

Nous venons de présenter l’électrolyte de la pile comme le milieu séparant ses deux électrodes. Ainsi, il s’agit la plupart du temps d’une couche de faible épaisseur (de $50\ \mu\text{m}$ pour une membrane de pile échangeuse de protons à $500\ \mu\text{m}$ pour la matrice céramique d’une pile à carbonates fondus), liquide ou poreuse dont la principale fonction est d’opposer une résistance la plus faible possible au passage des ions échangés entre les deux demi-réactions. Elle doit de plus bloquer le passage des électrons (que l’on « canalise » dans le circuit électrique extérieur) et des différents gaz ou liquides présents sur chacun de ses côtés. Dans la plupart des cas, c’est cet électrolyte, et plus précisément la dépendance de sa conductivité ionique à la température, qui impose la gamme de températures de fonctionnement de la pile. Nous reviendrons plus en détails sur toutes ces spécificités au cours des paragraphes dédiés aux différents types de piles à combustible (§1.3).

Électrodes

Les *électrodes* sont des couches matérielles d’épaisseurs généralement plus faibles que celle de l’électrolyte (de quelques microns à quelques dizaines de microns), placées de chaque côté de celle-ci et à la surface desquelles ont lieu les deux demi-réactions d’oxydo-réduction. Elles peuvent être de natures différentes pour chacune de ces réactions et sont souvent composées pour partie de matériaux catalyseurs visant à accélérer celles-ci et à produire ainsi le plus de courant électrique possible. Nous verrons dans la suite que ces catalyseurs sont fréquemment composés de métaux « nobles » (platine, argent, nickel,...) mais peuvent être aussi de natures organiques (voir §1.3.2). La cinétique de la réaction chimique augmentant le plus souvent dans le même sens que sa température, le rôle de ces matériaux catalyseurs est d’autant plus important pour des piles fonctionnant à des températures basses.

Plaques distributrices

La pile étant par définition alimentée en réactifs fluides, des *plaques distributrices* doivent être placés de part et d’autres de chacune des électrodes, pour leur acheminer les réactifs nécessaires. Ces plaques servent aussi

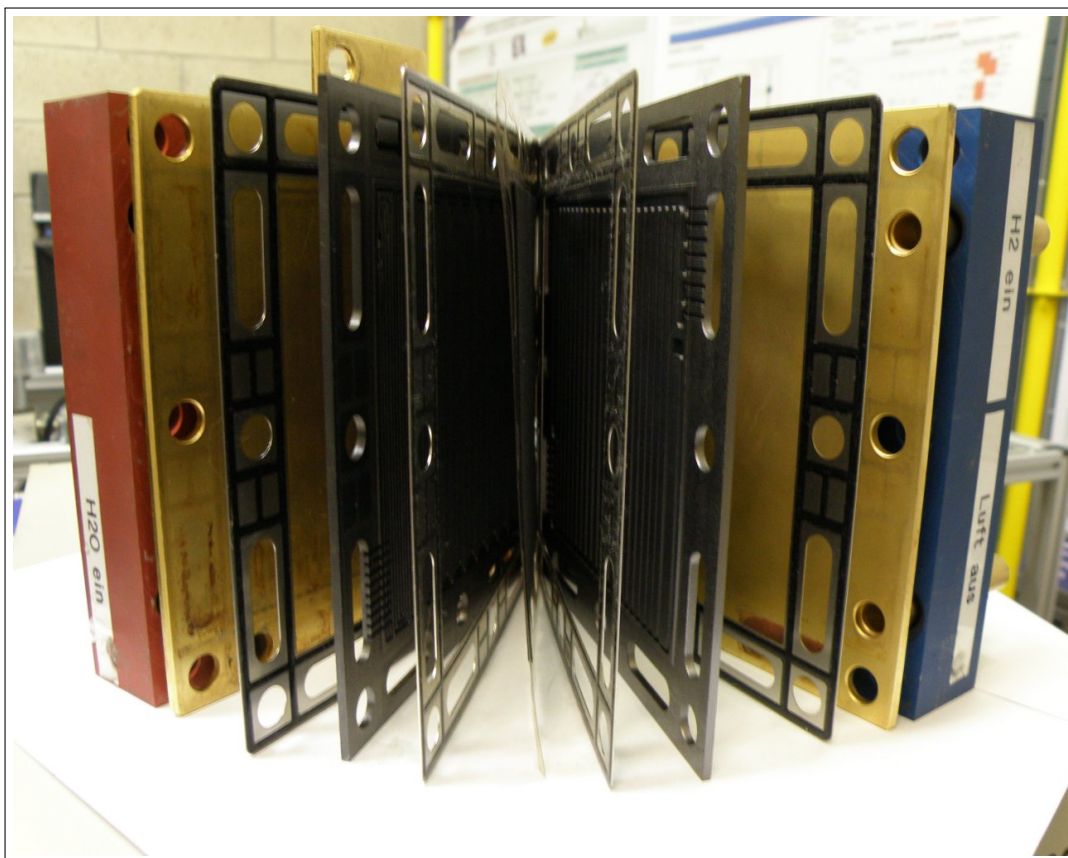


FIGURE 1.7 – Photographie, prise à FCLAB de l'intérieur d'une pile PEMFC de marque Z.S.W. Nous avons indiqué l'emplacement du cœur de la pile (membrane + électrodes + couches de diffusion) ainsi que celui des plaques distributrices des gaz dont on distingue bien le tracé des canaux d'alimentation. Les plaques collectrices de courant sont quant à elles placées à chaque extrémité du stack de la pile qui ne comporte ici qu'une seule cellule. Les autres éléments sont composés essentiellement de divers joints d'étanchéité. Crédit photo : Sébastien Wasterlain [203].

à l'évacuation des produits de réaction gazeux ou liquides. On différencie généralement deux grands types de plaques distributrices, les plaques solides dans lesquels sont creusés des canaux d'écoulement et les matériaux poreux à l'intérieur desquels réactifs et produits sont transférés par diffusion. Afin d'assurer une homogénéité la plus importante possible à chacune des réactions, ces deux techniques sont souvent associées l'une à l'autre, les couches poreuses étant alors appelées *couches de diffusion*. Dans certains types de pile, les plaques distributrices sont munies de canaux sur leurs deux faces, la première servant par exemple à alimenter l'anode d'une cellule et la seconde la cathode de la cellule suivante. Si ces plaques servent en plus de connexion électrique entre chaque cellule, on parle alors de *plaques bipolaires*. Comme exemples de plaques distributrices de piles réelles, on peut considérer les photographies des figures 1.7 et 1.19a qui représentent respectivement des plaques de piles PEMFC et SOFC. Outre les fonctions d'alimentation en réactifs chimiques et de connexion électrique, les plaques distributrices assurent aussi la tenue mécanique de l'ensemble du stack de la pile (voir les perçages les plus importants sur la photographie 1.7) ainsi que, dans le cas de systèmes produisant de fortes puissances, l'évacuation de la chaleur produite par l'intermédiaire de canaux de refroidissement spécialement dédiés.

Connexions électriques

Nous verrons dans la suite que la tension électrique aux bornes d'une cellule élémentaire de pile – c'est-à-dire le système présenté schématiquement sur la Figure 1.3 – est généralement inférieure à 1 V en fonctionnement. La puissance électrique fournie \dot{W}_e étant le produit de cette tension par l'intensité électrique I produite (intensité elle-même proportionnelle à la surface de réaction), plusieurs cellules élémentaires sont généralement assemblées

mécaniquement et connectées électriquement en série afin de fournir une puissance totale suffisante, le tout formant le *stack* de la pile dont nous avons déjà parlé. Selon le type de pile, la nature de la connexion électrique entre les cellules peut varier, celles-ci pouvant être connectées directement par leurs électrodes comme dans une pile alcaline, ou par l'intermédiaire des plaques bipolaires comme dans une pile à membrane polymère.

Un exemple concret d'empilement de pile à combustible est présenté sur la photographie de la figure 1.7. Il s'agit d'une cellule de pile PEMFC de marque Z.S.W. dont la surface active est égale à 100 cm².

1.2 Historique

L'origine de la pile à combustible remonte aux premières expériences sur l'électrolyse de l'eau effectuées par ANTHONY CARLISLE et WILLIAM NICHOLSON en 1800, expériences qui ne furent correctement interprétées pour la première fois que trois ans plus tard par HUMPHRY DAVY. Celui-ci utilisait alors deux fils métalliques plongés dans de l'eau et traversés par un courant électrique, pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène en proportion double l'une de l'autre. Cherchant à améliorer ce procédé, le suisse CHRISTIAN SCHÖNBEIN constata en 1838 que lors de l'ouverture du circuit électrique, un courant avait tendance à passer dans le sens inverse de celui qu'il venait d'imposer. Il utilisait alors un tube en U dans lequel il plaçait ses électrodes, synthétisant l'hydrogène d'un côté et l'oxygène de l'autre.

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible, c'est-à-dire de production d'électricité à l'aide de ce phénomène, fut présenté pour la première fois en 1838 par Sir WILLIAM GROVE [95], juriste gallois devenu physicien sur le tard (portrait 1.8a). Ce que GROVE appelait à l'époque « pile à gaz » (et que l'on appela plus tard légitimement « pile de GROVE ») était en fait un système de production d'électricité basé sur le principe inverse de celui de l'électrolyse de l'eau. Le premier dispositif de ce type comportait des paires d'électrodes en platine immergées dans des bains d'acide sulfurique, chaque paire étant reliée à la paire du bac d'acide voisin. Le système complet étant relié à ses extrémités à des volumes d'oxygène et d'hydrogène. GROVE constata par galvanométrie le passage d'un courant électrique dans le circuit — conformément aux premières constatations de SCHÖNBEIN — ainsi que la diminution des volumes d'hydrogène et d'oxygène dans les deux éprouvettes. Le courant électrique s'établissait de manière temporaire, puis faiblissait au fur et à mesure de la création d'un dépôt à la surface des électrodes. Le renouvellement (ou le nettoyage) de celles-ci permettait de recommencer l'expérience. C'est cet effet qui permit à GROVE de comprendre l'importance de la surface de contact entre les électrodes et les réactifs, sur la quantité de courant produite [96]. Il améliora ensuite le système en utilisant différentes électrodes, une en platine trempée dans un bain d'acide nitrique et une en zinc trempée dans du sulfate de zinc.

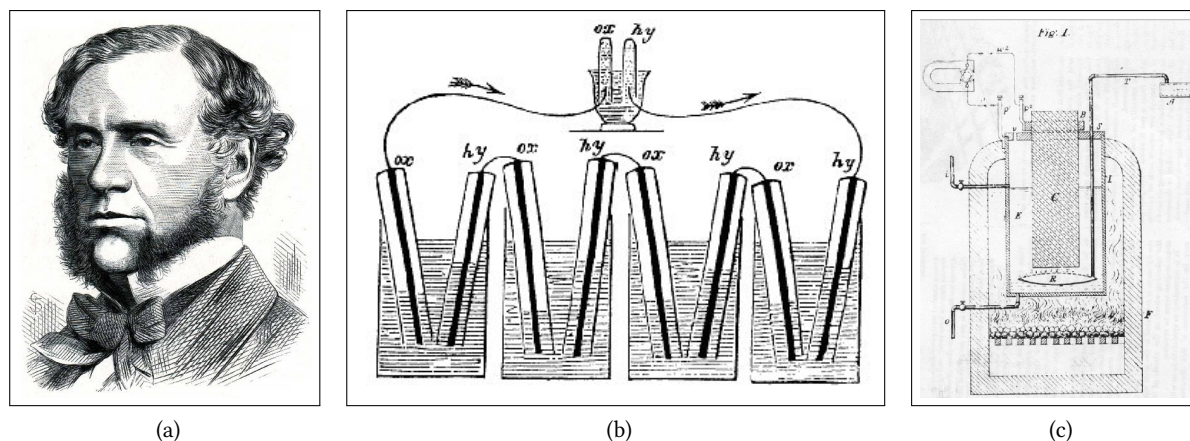


FIGURE 1.8 – (a) Portrait de William Grove. (b) Dispositif expérimental imaginé par WILLIAM GROVE⁹. (c) La pile au charbon développée par WILLIAM JACQUES en 1896.

Il fit aussi varier le nombre de cellules et mis au point plusieurs dispositifs expérimentaux¹⁰, dont un célèbre exemple comportant quatre cellules est présenté sur la Figure 1.8b.

Ces travaux expérimentaux durent attendre de nombreuses années avant de trouver une explication théorique convaincante. L'existence des atomes était à cette époque fortement sujette à controverses ; l'électron lui-même ne fut découvert qu'en 1897 par J. J. THOMSON. Aussi naquit à cette période une controverse scientifique à propos de l'explication fondamentale du fonctionnement de la pile à gaz, controverse à laquelle GROVE prit part en affirmant que l'oxygène en était un élément essentiel. Ce qui n'était à l'origine qu'une expérimentation scientifique comme une autre, ne devint aux yeux de GROVE un système de production d'électricité que vers 1854 [136].

Un élément de réponse supplémentaire quant à l'explication du fonctionnement de la pile de GROVE fut justement apporté par SCHÖNBEIN en 1843 [172]. Celui-ci, qui travaillait alors sur une expérience proche de celle de GROVE, mis en évidence que le courant électrique constaté dans la pile était issu d'une réaction chimique et non d'un contact physique direct entre les différents composants gazeux et les électrodes.

L'appellation de « pile à combustible » est généralement attribuée à LUDWIG MOND et CHARLES LANGER lorsque ceux-ci tentèrent, à partir de 1889, de mettre au point un système de production d'électricité à partir d'air et de gaz de charbon [142]. Le charbon était alors la première ressource énergétique et les machines de cette époque ne convertissaient qu'une faible part de l'énergie thermique en travail ($\sim 10\%$ [54]). À la différence des dispositifs expérimentaux précédents, la pile mise au point par MOND et LANGER était un système de production d'électricité, conçu dès le départ comme tel. Ils furent les premiers à constater l'importance de la nature du catalyseur sur la tension aux bornes de la pile, à estimer le rendement énergétique du système à environ 50% et à réaliser que les réactions chimiques fondamentales produisent aussi de la chaleur dissipée par la pile elle-même. Ils notèrent par ailleurs la grande difficulté de manipulation d'électrolytes liquides. La recherche visant à l'utilisation directe des gaz issus du charbon pour produire de l'électricité ne s'arrêta pas en si bon chemin. On peut citer par exemple les travaux de WILLIAM JACQUES, qui *rêvait de convertir l'énergie stockée dans le charbon sous une forme tellement plus utile à l'homme que la chaleur*¹¹. Celui-ci mis au point en 1896 une pile (présentée sur la gravure de la figure 1.8c) de 1,5 kW électriques qui utilisait une électrolyte à la potasse fondue maintenue à 450°C, consommait un mélange charbon/air comme carburant/comburant et présentait déjà des performances intéressantes [183]. La prédominance qui s'initia alors du pétrole sur le charbon mit progressivement fin au développement de ces piles. Les étapes suivantes du développement de ce système sont principalement dues aux travaux de FRANCIS BACON sur les piles alcalines, travaux sur lesquels nous reviendrons dans la suite (page 15). Comme nous allons le voir à plusieurs reprises dans la suite, le principal moteur de développement de la pile à combustible à partir du milieu du XX^e siècle fut le programme spatial américain (piles AFC, PEMFC, microbiennes), et dans une moindre mesure les besoins de l'armée américaine pendant la guerre du Vietnam (DHFC). Les coûts de fabrication et d'exploitation élevés de ce système ne permirent cependant pas à cette époque de le généraliser et celui-ci resta cantonné longtemps dans des applications très spécifiques (spatiales, militaires, etc.)

Aujourd'hui, sous l'impulsion de développements technologiques importants (réduction de la quantité de platine dans les catalyseurs, mis au point du Nafion[®], etc.), la technologie pile à combustible (PEMFC principalement) se généralise progressivement et voit son nombre d'applications augmenter régulièrement. Parallèlement, d'autres technologies plus spécifiquement dédiées aux applications dites « portables » (piles à carburants liquides) ou « stationnaires » (piles à hautes températures) s'améliorent elles-aussi grâce notamment au développement de nouveaux matériaux. Nous allons voir tout de suite un aperçu des principales technologies de piles à combustible et de leurs applications respectives.

9. Copyright Taylor and Francis : <http://www.tandf.co.uk/>

10. On trouvera à l'adresse <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm> une synthèse des premiers travaux sur le sujet (voir aussi [36, 54]).

11. [...] *(I) often dreamed of converting the stored-up energy of the coal into some form of energy even more useful to man than heat, [...]* [54].

1.3 Différents types de piles à combustible

Comme nous l'avons dit précédemment, le processus de dissociation électrochimique à la base du fonctionnement d'une pile à combustible peut être appliqué à différents carburants et pour chacun de ceux-ci, dans des conditions parfois très diverses. Toutes ces possibilités ont donné naissance au fil du temps à plusieurs types de piles à combustible, dont nous allons voir maintenant un aperçu. Nous séparerons dans un premier temps les différentes technologies de piles à combustible en fonction des types d'ions échangés, puis selon les couples carburant/comburant utilisés.

1.3.1 Les piles alcalines

Les piles à combustible alcalines sont comme leur nom l'indique, basées sur l'utilisation de milieux électrolytes alcalins (ou basiques) et d'anions (ions hydroxyde OH^- , carbonates CO_3^{2-} ou oxydes O^{2-}) en tant que vecteurs de transport des charges.

Pile alcaline à hydrogène (AFC)

La pile alcaline à hydrogène (AFC : Alkaline Fuel Cell) est l'une des plus anciennes pile à combustible, les premiers systèmes de ce type datant du début du XX^e siècle [167]. Cette technologie ne fut cependant étudiée en profondeur qu'à partir des années trente, principalement par FRANCIS BACON¹² (Photo de la Figure 1.9a) [14]. Initialement développée dans le but d'utiliser des gaz issus du charbon, elle se montra inapte à cette tâche mais présenta des performances intéressantes lors de son fonctionnement avec du dihydrogène [54]. Cette pile bénéficia de nombreuses améliorations dans le courant des années quarante, impulsées principalement par BACON et par O. K. DAVTYAN en URSS. Toutefois, les avancées les plus significatives datent des années cinquante et sont issues des demandes de la NASA¹³ concernant l'alimentation électrique de ses engins spatiaux. Dans ce contexte particulier, la pile alcaline avait l'avantage de produire une partie de l'eau utilisée par les astronautes et d'être assemblée à partir des mêmes éléments que les électrolyseurs d'eau alcalins déjà embarqués dans les capsules spatiales. Des piles de ce type sont d'ailleurs encore utilisées à l'heure actuelle à bord des navettes spatiales américaines¹⁴. Très étudiées jusque dans les années quatre-vingt, l'intérêt pour les piles alcalines s'est atténué progressivement par la

12. FRANCIS THOMAS BACON (1904–1992), ingénieur anglais qui compte parmi les plus importants artisans du développement de la technologie pile à combustible [54] : <http://www.todaysengineer.org/2005/Mar/history.asp>.

13. National Aeronautics and Space Administration.

14. http://inventors.about.com/od/fstartinventions/a/fuel_cell_plant.htm.

15. Copyright Hulton-Deutsch Collection/Corbis.

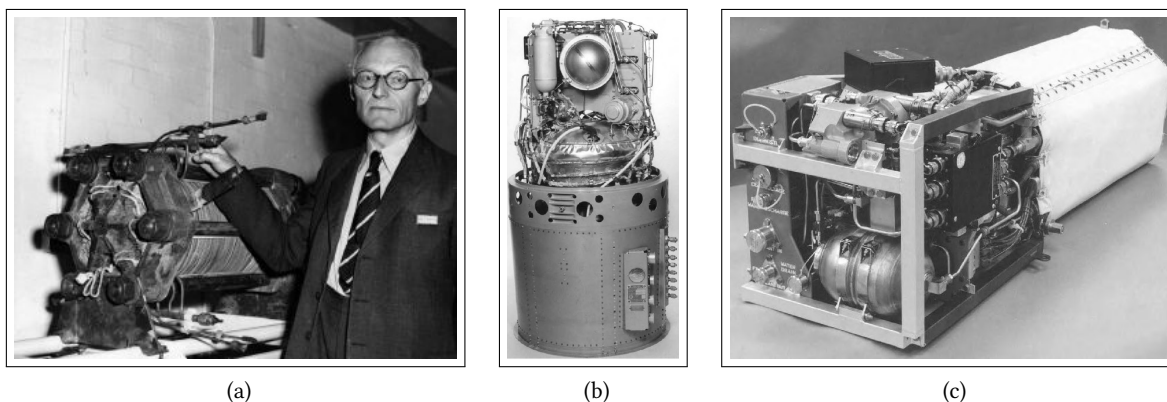
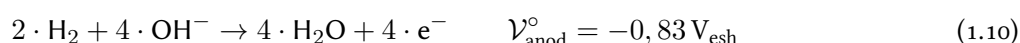


FIGURE 1.9 – (a) FRANCIS T. BACON en 1959, devant une pile alcaline de ¹⁵6 kW. (b) La pile alcaline utilisée dans les capsules spatiales du programme APOLLO et fabriquée à l'époque par *Pratt & Whitney* (Photographie extraite de [117]). (c) Une des premières pile fabriquée par *UTC* et destinée à la navette spatiale américaine [117].

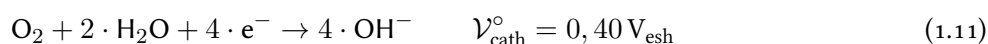
suite, principalement à cause du développement des piles à membranes polymères (PEMFC présentées au §1.3.2) plus simples d'utilisation [139].

Pile principalement connue pour son faible coût de fabrication (du fait des matériaux constituant l'électrolyte et les électrodes) et pour ses durées de fonctionnement très importantes, la nature particulière de son électrolyte en restreint cependant l'usage aux cas dans lesquels on dispose de gaz très purs (exclusivement le couple H₂/O₂) pour l'alimenter. Actuellement peu développée en regard d'autres types de piles comme les PEMFC ou les SOFC, la pile AFC est principalement utilisée dans des applications spécifiques d'auxiliaires de puissance dans des véhicules de différentes natures. Ce type de pile est aussi connu pour ses densités surfaciques de puissances élevées, et dues pour une grande part à la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin dont la cinétique est plus élevée que par exemple en milieu acide.

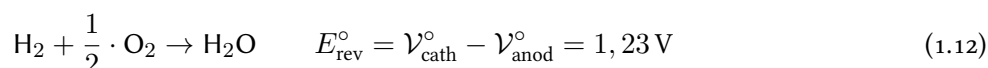
Fonctionnement Injecté à l'anode de la pile (voir la figure 1.10), le dihydrogène est oxydé par des ions hydroxydes (OH⁻) selon la première demi-réaction [57] :



Les électrons transitent par le circuit électrique qui alimente la charge, jusqu'à la cathode où ils réduisent le dioxygène et produisent les ions hydroxydes, le tout selon la demi-réaction [57] :



La réaction globale constituant la combustion du dihydrogène dans le dioxygène :



réaction que nous rencontrerons fréquemment par la suite. Le processus chimique dans son ensemble est décrit par le schéma (b) de la figure 1.10 dans lequel les lettres A et C représentent respectivement l'anode et la cathode de la pile. L'électrolyte utilisé est le plus souvent liquide et fréquemment composé d'une solution aqueuse de potasse (KOH) dont la concentration en masse est généralement comprise entre 30 et 45%, ou parfois d'une solution de soude (NaOH). Cet électrolyte peut être statique ou mis en circulation afin de servir aussi de fluide de refroidissement [58]. Dans certains cas, une membrane imprégnée de solution de potasse peut être utilisée à la place du volume de liquide [98]. La température de fonctionnement d'une telle pile est généralement inférieure à 90°C, et impose l'utilisation de catalyseurs aux électrodes, composés de nickel de Raney ou de borure de nickel pour l'anode et de charbons actifs (parfois argentés) pour la cathode. Ces matériaux, beaucoup moins onéreux que le platine utilisé dans les piles PEM (§1.3.2), participent – avec l'électrolyte en potasse – au coût relativement modeste de cette technologie. Bien que fonctionnant généralement à pression atmosphérique, certaines applications particulières, notamment dans le domaine spatial, ont vu des piles fonctionner à des pressions bien plus importantes et jusqu'à des températures¹⁶ de 260°C [14].

16. Pression et température du système devant dans ce cas évoluer de concert afin d'éviter l'ébullition de l'électrolyte [54].

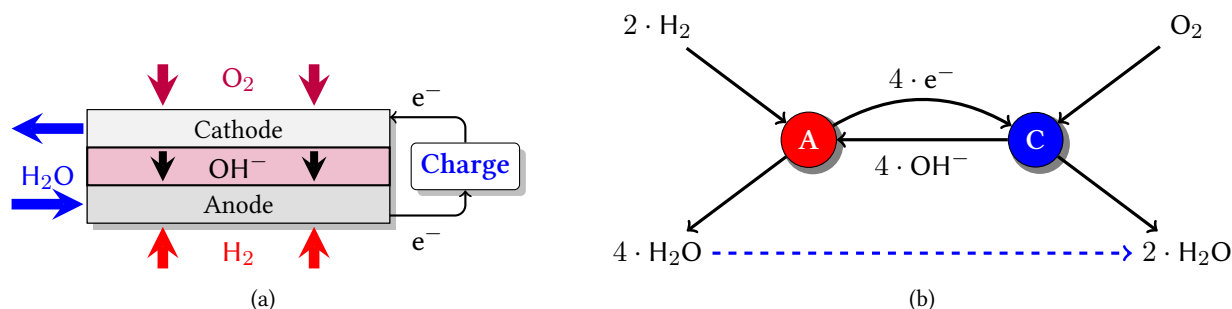
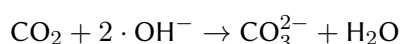


FIGURE 1.10 – Fonctionnement d'une pile alcaline alimentée en dihydrogène.

Particularités La composition particulière de l'électrolyte utilisé dans les piles AFC provient en partie de la volonté d'éviter les effets de corrosion sur les électrodes, comme c'est le cas par exemple lors de l'utilisation d'électrolytes acides. Ce choix débouche sur des durées de fonctionnement accrues par rapport à d'autres technologies ¹⁷. Il est important de noter que l'utilisation simultanée d'une électrolyte acceuse et de réactions chimiques produisant/consommant de l'eau ne va pas sans poser quelques problèmes techniques. Afin d'éviter de noyer l'électrolyte sous l'eau produite (risquant de diminuer la concentration en potasse de l'électrolyte et d'abaisser sa conductivité ionique, dégradant ainsi les performances de la pile), des couches supplémentaires doivent être ajoutées à la surface de celle-ci. Des technologies poreuses, ou plus récemment des couches de polytétrafluoroéthylène (PTFE) peuvent parfois être utilisées dans ce but.

Malgré cela, le principal inconvénient de ce type de pile est le fait de ne pouvoir utiliser que des gaz purs. L'éventuelle présence de dioxyde de carbone au contact de l'une des deux électrodes risque en effet de provoquer une réaction dite de *carbonatation* de l'électrolyte, c'est-à-dire de combinaison du CO₂ avec les ions hydroxydes [183] :



Ces derniers sont alors progressivement remplacés par des ions carbonates (CO₃²⁻) qui ne jouent plus le rôle de transport de charge. La conductivité ionique de l'électrolyte est alors fortement diminuée. Cette particularité exclut donc la possibilité d'utiliser du dihydrogène issu d'un réformage préalable ou de l'air tiré de l'ambiance pour alimenter la pile. Des progrès ont cependant été fait dans ce sens ces dernières années, qui visent notamment à utiliser l'air ambiant comme comburant [99].

Performances Bénéficiant d'avancées technologiques successives, la pile alcaline a vu ses performances s'améliorer au fil de l'histoire :

1. DAVTYAN utilisait à l'époque des électrodes en mousse de carbone imprégnées de poudre métallique (argent à l'anode et nickel à la cathode) et traitées à la parafine afin des les rendre hydrophobes.
2. Les piles développée par BACON à Cambridge entre 1946 et 1955 [15] utilisaient des électrodes dites « à doubles couches », de 4 mm d'épaisseur et composées de mousses de carbone recouvertes de nickel (et d'oxyde de nickel dopé au lithium ¹⁸ pour la cathode [183]) dont les porosités étaient différentes. Les pores étaient en effet deux fois plus grands du côté du gaz d'alimentation que de celui du liquide électrolyte. Ce système permettait, moyennant l'application d'une faible surpression côté gaz (140 mbar), de maintenir le liquide dans l'électrolyte sans noyer l'électrode. De plus, la tension de surface de l'électrolyte ainsi que la taille réduite des pores côté liquide interdisaient aux gaz de diffuser dans l'électrolyte. Ces travaux donnèrent naissance en 1959 à une pile de 6 kW comportant 40 cellules, présentée sur la Photo 1.9a. En performance maximale, la pile de BACON atteint une densité de courant de 0,8 A · cm⁻² (à 0,78 V → 624 mW · cm⁻²) à 240°C mais au prix de pressions de fonctionnement très élevées et d'une durée de fonctionnement de quelques heures seulement.
3. *Pratt & Whitney Aircraft* acquit ensuite les licences des brevets déposés par BACON et reprisent le développement de la pile AFC afin de l'intégrer dans les modules de service du programme spatial APOLLO [202]. Il mirent au point un système, le PC3A-2 (photographié sur la figure 1.9b), composé de 31 cellules, fonctionnant sur le même principe que la pile de BACON, mais à une pression inférieure avec une électrolyte plus concentrée et non circulante. Les objectifs principaux étaient alors la robustesse et la durée de fonctionnement du système. Les électrodes étaient là encore composées de nickel à double porosité, mais dopées au platine. Ces systèmes furent utilisés lors des neufs missions lunaires, de trois missions Skylab et de plusieurs missions APOLLO-SOYOUZ [183, 202]. Les développements suivants de ces piles visèrent à les embarquer dans les navettes spatiales, où elles sont d'ailleurs encore utilisées aujourd'hui.
4. MATRYONIN *et al.* [135] ont effectué un grande série d'essais et ont notamment mis en évidence l'existence d'une concentration optimale de l'électrolyte, permettant d'atteindre des valeurs de densité de courant de 4,2 A · cm⁻² !

17. Certaines missions spatiales de la NASA font état de durées de fonctionnement de l'ordre de 80 000 heures, ce qui constitue un chiffre colossal en regard des durées de fonctionnement d'autres piles comme les PEMFC par exemple (~ 5 000 heures).

18. Lithium servant à augmenter la conductivité ionique de l'oxyde de nickel [54].

5. MARTIN et MANZO [132] ont pour leur part réussi à obtenir une densité de courant encore plus impressionnante de $9,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$!
6. UTC (*United Technologies Company*) est l'actuel fabricant des piles alcalines équipant les navettes spatiales (un des premiers modèles de ce type est photographié sur la figure 1.9c). Les piles en questions opèrent à une pression de 4 bar et aux environs de 90°C , leurs électrodes étant catalysées par des mélanges de 80%Pt – 20%Pd à l'anode et 90%Au – 10%Pt à la cathode. Les plaques bipolaires utilisées sont en magnésium plaqué or [208]. Tous ces matériaux coûteux sont bien entendu réservés au contexte économique très particulier des programmes spatiaux et sont très loins des matériaux peu onéreux avec lesquels il est possible d'assembler une telle pile.

D'autres résultats relatifs aux performances des piles alcalines sont disponibles dans la littérature [139, 208].

Utilisations Comparé à celui des piles échangeuses de protons, le marché des piles alcalines est très réduit et le parc actuellement installé vieillissant. Ce type de pile, étant donné ses contraintes inhérentes (utilisation d' O_2 pur), laisse progressivement sa place à d'autres types de piles basses températures (principalement des PEMFC). Cette technologie est le plus souvent utilisée au sein de véhicules de tailles et de natures très diverses et plus rarement dans des installations stationnaires de faibles puissances ($\dot{W} < 20 \text{ kW}$). Mise à part UTC et ses piles pour applications spatiales, peu d'entreprises se sont spécialisées dans la fabrication de piles alcalines. Au final, une synthèse des avantages et inconvénients de cette technologie est présentée dans le tableau 1.1.

Pile alcaline à hydrure de bore direct (DBFC)

Les piles alcalines à hydrure de bore direct (DBFC : *Direct Borohydride Fuel Cell*) constituent une technologie de pile alcaline très spécifique, très récente (les premières expériences datant du début des années soixante [106]) et de nature encore essentiellement expérimentale. Le carburant utilisé par ces piles est une solution aqueuse de borohydride de sodium¹⁹ (NaBH_4), composé généralement utilisé en pharmacie mais qui sert aussi parfois de moyen de stockage de dihydrogène. En tant que combustible, l'hydrure de bore est moins volatil et inflammable que le pétrole, mais beaucoup plus corrosif que celui-ci. Rejeté dans la nature, il se dégrade lentement en sels inertes sans produire de pollution notable. D'un point de vue plus technologique, les piles DBFC ont en commun le milieu alcalin avec les piles AFC et l'utilisation d'un carburant liquide avec les piles consommant de l'hydrazine ou du méthanol [74]. Par rapport à ces dernières avec lesquelles elles sont en concurrence dans certaines applications portables, les piles à hydrure de bore bénéficient d'une tension réversible supérieure, d'effets de *cross over*²⁰ beaucoup plus faibles, et ne nécessitent l'utilisation que de faibles quantités de catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine [49]. Les températures de fonctionnement de ces piles varient typiquement entre 20 et 60°C [200].

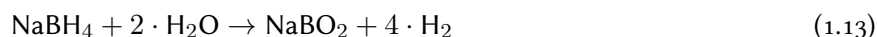
19. Le borohydride de sodium, dont la dénomination exacte est *tétrahydroborate de sodium* et qui se présente à l'état naturel sous forme d'une poudre blanche très hygroscopique. Ce composé peut par ailleurs provoquer de graves brûlures en contact avec la peau humaine et des dommages internes irréversibles si inhalé ou respiré.

20. On désigne généralement par *cross-over* le phénomène de transfert direct du carburant au travers de l'électrolyte sans production de courant. En plus d'une consommation supplémentaire et inutile de carburant qui pénalise les performances globales du système, la coexistence dans une même phase d'un couple carburant/comburant peut poser nombre de problèmes.

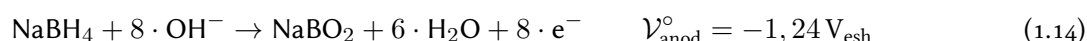
Avantages	Inconvénients
Coûts de fabrication réduits. Performances énergétiques intéressantes. Durées de vies importantes.	Utilisation de gaz purs seuls.

TABLE 1.1 – Bilan technologique de la pile alcaline à hydrogène.

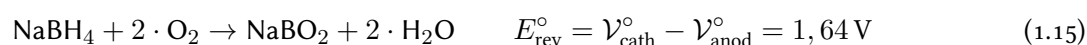
Fonctionnement Comme nous venons de le dire, l'hydrure de bore peut être utilisé comme moyen de stockage du dihydrogène²¹ et peut relâcher celui-ci au contact d'eau selon la réaction :



Le principal produit de réaction, le borate de sodium (NaBO_2) est un composé ininflammable peu polluant et utilisé parfois comme herbicide ou détergent. Il peut d'ailleurs, un fois oxydé, être réhydrogéné afin d'être utilisé à nouveau comme carburant. Le dihydrogène produit par la réaction précédente peut être ensuite utilisé dans une quelconque pile à combustible à hydrogène afin de produire de l'électricité [207]. Cependant, l'oxydation directe de l'hydrure de bore peut aussi être effectuée au sein d'une pile de type DBFC [49, 123]. Ainsi, injecté à l'anode de la pile, le carburant mélangé à l'eau est oxydé par des ions hydroxydes (OH^-) selon la demi-réaction :



Les électrons produisent alors l'énergie électrique recherchée et réduisent le dioxygène contenu dans l'air afin de former les ions hydroxydes. La réaction qui a lieu à la cathode de la pile est alors la même que celle d'une pile AFC à hydrogène (réaction (1.11) page 16). La réaction globale à l'origine de la production de courant électrique étant :



On voit que la tension d'équilibre standard est nettement supérieure à celle d'une pile à hydrogène par exemple (33,4% d'augmentation par rapport à la tension d'équilibre de (1.12)). Le mode de fonctionnement d'une pile DBFC est schématisé sur la figure 1.11. L'électrolyte utilisé par ce type de pile est sensiblement le même que celui des piles AFC, solution de potasse ou plus récemment membrane d'échange anionique. De nombreux travaux se sont focalisés sur les catalyseurs côté anode, des mélanges de zircon et nickel ayant montré d'excellentes dispositions [123]. À noter que de faibles doses de platine sont parfois utilisées pour cette même électrode. Côté cathode, les catalyseurs utilisables sont tout aussi classiques, argent et nickel de Raney notamment.

Particularités Dans la réalité, le fonctionnement d'une telle pile se heurte à trois problèmes principaux. Le premier concerne la cohabitation à l'anode de la pile de l'hydrure de bore et de l'eau, la combinaison des deux produisant du dihydrogène (réaction (1.13)). Ainsi, l'apport de NaBH_4 à la pile ne sert pas seulement à produire du courant, mais synthétise aussi de l'hydrogène qu'il est possible de consommer ultérieurement dans une pile

21. La fraction massique de dihydrogène comprise dans une quantité quelconque d'hydrure de bore est égale à 10,6%.

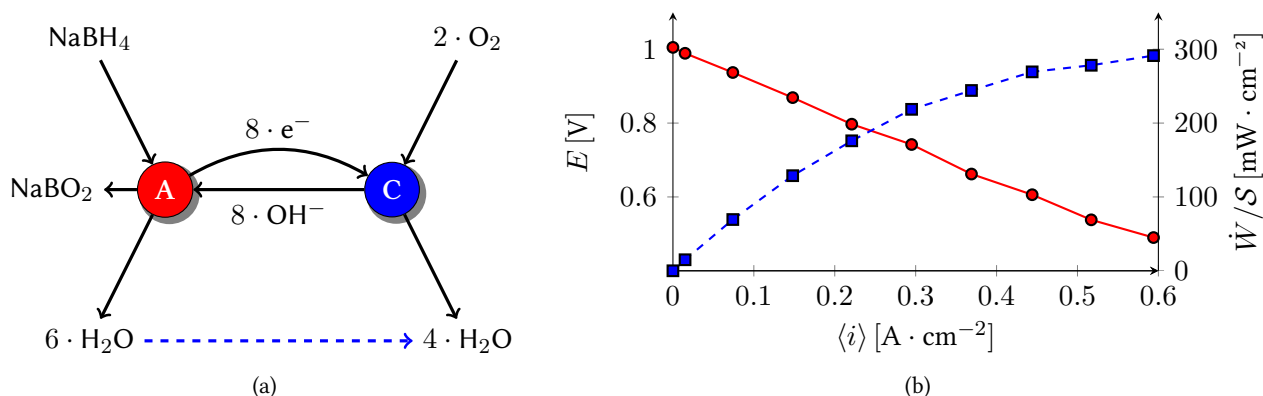


FIGURE 1.11 – (a) Fonctionnement d'une pile DBFC alcaline. (b) Densités moyennes de courant (trait plein) et de puissance électrique (trait discontinu) délivrées par une pile DBFC alcaline fonctionnant à une température de 60°C avec une surface d'électrode $S = 67 \text{cm}^2$. Le carburant utilisé est une solution aqueuse concentrée en masse à 10% en NaBH_4 et à 20% en NaOH . Les résultats présentés sont ceux de Li *et al.* [123].

spécifique placée en aval de la première [207]. Le second problème, similaire à celui rencontré dans les piles au méthanol, est relatif à la nature liquide du carburant et aux processus de *cross over* de celui-ci à travers la membrane électrolyte. En effet, le contact direct du carburant liquide avec l'anode, alors que la cathode n'est quant à elle en contact qu'avec un gaz (l'air en l'occurrence), induit un gradient de concentrations très important au niveau de l'électrolyte, ce qui entraîne un transfert du carburant de l'anode vers la cathode sans que celui-ci ne produise de courant. Néanmoins, alors que dans une pile DMFC le carburant traverse l'électrolyte de l'anode vers la cathode à cause non seulement de ce gradient de concentration, mais aussi d'un processus d'électro-osmose²²; seul le premier phénomène apparaît dans une pile DBFC, le sens du transfert des charges se faisant dans la direction opposée (de la cathode vers l'anode). La dernière difficulté inhérente à ce type de pile est en fait commune à toutes les technologies alcalines : il s'agit du problème posé par l'utilisation de l'air ambiant comme comburant, le dioxyde de carbone contenu dans celui-ci se combinant avec les ions hydroxydes afin de former des ions carbonates au sein de l'électrolyte (carbonatation de celui-ci). C'est d'ailleurs principalement ce problème qui a poussé au développement des piles échangeuses de protons que nous verrons à partir du §1.3.2. Le fait d'utiliser un carburant liquide comporte néanmoins un avantage de taille : la plus grande densité volumique d'énergie que celui-ci transporte [74]. En effet, l'énergie électrique produite par une telle pile lorsque sa tension égale à la tension réversible peut s'écrire :

$$N_e \cdot F \cdot (\mathcal{V}_{\text{cath}}^\circ - \mathcal{V}_{\text{anod}}^\circ) = N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^\circ = 8 \times 96\,485 \times 1,64 \simeq 1\,265,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

rapportée à la masse molaire de l'hydrure de bore, on obtient une énergie massique :

$$\frac{N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^\circ}{\mathcal{M}_{\text{NaBH}_4}} = \frac{1\,265,9}{37,832} \simeq 33,460 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

En considérant comme carburant une solution aqueuse d'hydrure de bore concentrée à 10% en masse²³, un litre de ce carburant représente une énergie d'environ 3 350 kJ. Par comparaison, une réaction de combustion du dihydrogène dans le dioxygène pur (1.12), telle que celle présente dans une pile AFC donnerait :

$$N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^\circ = 2 \times 96\,485 \times 1,23 \simeq 237,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit une énergie massique plus importante :

$$\frac{N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^\circ}{\mathcal{M}_{\text{H}_2}} = \frac{237,3}{2,016} \simeq 117,7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

Mais en supposant que l'on dispose d'un litre de dihydrogène à une pression de 350 bar et à une température de 60°C (typique du fonctionnement d'une telle pile), la masse correspondante de carburant n'est que de :

$$m_{\text{H}_2} = \frac{p \cdot V \cdot \mathcal{M}_{\text{H}_2}}{R \cdot T} = \frac{350 \cdot 10^5 \times 10^{-3} \times 2,016 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 333,15} \simeq 0,025\,47 \text{ kg}$$

soit au final une énergie de 2,998 kJ (10% inférieure à celle contenue dans un litre de la solution aqueuse précédente) pour un volume d'un litre de carburant. Ce simple bilan énergétique ne fait par ailleurs pas mention de l'énergie nécessaire à la compression du dihydrogène à cette pression élevée. À noter que la comparaison s'arrête là pour le moment puisque la puissance réellement produite par des piles AFC ou DBFC est en fait tributaire des surtensions à leurs électrodes, qui peuvent varier en fonction des technologies concernées.

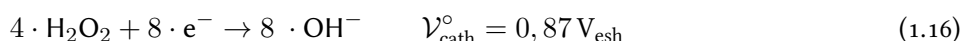
D'un point de vue plus technologique, la solution aqueuse d'hydrure de bore utilisée comme carburant peut aussi servir de fluide caloporteur, ce qui évite l'utilisation de dispositif spécifique de refroidissement des plaques de distribution des gaz [123]. Notons enfin qu'aucun organe d'humidification des gaz n'est nécessaire, comme c'est le cas par exemple pour les piles PEM.

Au rang des inconvénients, notons tout de même que la solution d'hydrure de bore ne peut être stockée très longtemps, son temps de demi-vie étant de 180 jours. Mais le principal défaut des piles de DBFC est le coût encore très élevé du carburant utilisé, actuellement cent fois plus élevé au kWh produit que l'hydrogène [74].

22. On appelle électro-osmose le couplage entre les phénomènes de transport de charges électriques et de réactifs/produits de réaction au sein du cœur d'une pile à combustible [74]. Le sens du processus de transport induit par l'électro-osmose est en fait celui des charges ioniques dans le cœur de la pile (flèche menant de C à A dans le graphique 1.11a par exemple).

23. Comme c'est le cas par exemple pour la pile étudiée dans [123]. Les concentrations massiques usuelles d'hydrure de bore varient le plus souvent autour de 8% [111, 158].

Performances Nous avons présenté sur la figure 1.11b un exemple de courbes de densité de courant et de puissance, telles que peut en fournir une pile DBFC fonctionnant en l'occurrence à 60°C avec un carburant liquide concentré à 10% en masse en hydrure de bore [123]. Le catalyseur utilisé à l'anode est un mélange complexe de zircon, titane, manganèse, vanadium, cobalt, nickel et palladium. Outre l'allure quasiment linéaire de la caractéristique courant-tension qui ne fait pas apparaître de pertes d'activation notables, on peut remarquer une densité de puissance élevée en regard de la « basse » température de fonctionnement du système²⁴. D'autres résultats expérimentaux intéressants sont consultables dans les références [49, 122, 207]. Une déclinaison un peu spécifique de la pile DBFC alcaline existe, qui utilise du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ liquide (c'est à dire en pratique de l'eau oxygénée) en tant que comburant [141, 158]. La demi-réaction cathode s'écrit alors [74] :



La tension d'équilibre standard est alors élevée à $E_{\text{rev}}^\circ = 0,87 + 1,41 = 2,11 \text{ V}$ et l'énergie molaire de la réaction nettement augmentée :

$$N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^\circ = 8 \times 96\,485 \times 2,11 \simeq 1\,628,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.17)$$

soit une augmentation de presque 29% par rapport à une pile utilisant le dioxygène comme comburant [74]. Réservée pour l'instant à des applications dans lesquelles on ne dispose pas d'air utilisable comme comburant (applications spatiales ou sous-marines [158]), cette technologie aboutit à des densités volumiques de puissance très intéressantes. Comme exemple de réalisation pratique, on peut considérer le dispositif de la photographie 1.12a, un stack de 14 cellules produisant une puissance de 500 W dans un volume de 40 cm × 20 cm × 20 cm [141].

Utilisations Étant donné ses avantages dimensionnels (peu d'organes auxiliaires, grande densité volumique d'énergie du carburant) et ses faibles températures de fonctionnement, les utilisations futures de la pile DBFC s'orientent vers des systèmes mobiles ou ultra-portables (petite électronique), bien qu'aucun système de ce type ne soit disponible à ce jour sur le marché [74]. Dans le cadre de ces applications, elle entre directement en concurrence avec les piles fonctionnant au méthanol (DMFC) [206]. Comme pour la pile alcaline à hydrogène, nous avons résumé dans le tableau 1.2 les avantages et inconvénients technologiques des piles à hydrure de bore direct.

Avantages	Inconvénients
Grande densité de puissance volumique.	Coût élevé du carburant.
Catalyseurs peu onéreux.	Carburant très corrosif.
Peu d'organes auxiliaires.	Durée de vie limitée du carburant.
Effet de <i>cross-over</i> faible par rapport à DMFC.	Technologie en cours de développement.
	Difficulté d'utilisation de l'air comme comburant.

TABLE 1.2 – Bilan technologique de la pile alcaline à hydrure de bore direct.

Pile à hydrazine direct (DHFC)

La pile alcaline à hydrazine direct que nous désignerons dans la suite par le sigle anglophone DHFC (*Direct Hydrazine Fuel Cell*) est une autre technologie de pile à basse température basée sur un carburant liquide²⁵, l'hydrazine de formule chimique H₂O₄. Bien que présentant des performances intéressantes, cette technologie n'a jamais été généralisée, du fait du caractère hautement polluant, toxique et cancérigène de l'hydrazine [73, 74]. Cependant, à la différence des piles à hydrure de bore dont la nature est toujours restée expérimentale, les piles à hydrazine ont été très tôt utilisées comme sources d'énergie électrique réelles. L'exemple le plus connu est celui de la motocyclette développée notamment par KORDESCH, et présentée sur la photographie de la figure 1.12b. D'autres véhicules ont été équipés sur le même principe. L'armée américaine et plus particulièrement le laboratoire de recherche sur les piles à combustible de Fort Belvoir en Virginie, ont mis au point en 1967 un

24. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les courbes de la figure 1.11b les mêmes résultats, mais issus de piles PEM, §1.3.2.

25. La température d'ébullition de l'hydrazine à pression atmosphérique est à 114°C.

prototype de camion militaire motorisé par une pile DHFC ²⁶ [186]. Le cahier des charges était de pouvoir se déplacer en silence sur une distance de 100 miles (~ 161 km) avec un gallon de carburant ($\sim 3,8$ l). Le camion en question (photographié sur la figure 1.12c) a fait montre dans la réalité d'une grande autonomie bien qu'en deçà de l'objectif fixé. Cependant, par manque de maturité de la technologie, le projet fut abandonné et le camion jamais mis en service sur le terrain. Parallèlement à ces véhicules silencieux, et toujours dans le contexte particulier issu des besoins de l'armée américaine pendant la guerre du Vietnam, ces mêmes laboratoires de Fort-Belvoir ont mis au point un prototype de générateur portable d'une puissance de 300 W qui fut quant à lui testé en situation réelle de combat. La baisse progressive des budgets alloués eut finalement raison du développement de ce système.

Au fur et à mesure des années soixante-dix et quatre-vingt, la technologie DHFC ne fut plus l'objet d'études soutenues, jusqu'à ce que *Daihatsu* ne remette cette technologie au goût du jour en présentant en 2007 un modèle de démonstration (voir la photographie de la figure 1.13a) dont l'objectif ultime est d'équiper des véhicules [10, 213]. Les principaux arguments en faveur de cette technologie étaient alors l'absence de platine comme catalyseur et les puissances surfaciques importantes atteintes ($\sim 500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les températures de fonctionnement de ces types de piles sont typiquement les mêmes que celle consommant de l'hydrure de bore, c'est-à-dire entre 20 et 60°C.

Fonctionnement Une solution aqueuse d'hydrazine alimente l'anode de la pile, où elle se combine avec les ions hydroxydes, formant ainsi du diazote, de l'eau et des électrons [213] :



L'eau et les électrons sont alors utilisés à la cathode de la pile, où ils réagissent avec du dioxygène pour former les ions hydroxydes, selon la même réaction (1.11) qu'à la cathode d'une pile alcaline à hydrogène. La tension d'équilibre standard est alors égale à $E_{\text{rev}}^\circ = 0,4 + 1,16 = 1,56 \text{ V}$. La réaction globale s'écrit [213] :



Réaction que nous avons représentée schématiquement sur la figure 1.13b. L'énergie électrique molaire d'une telle réaction est alors donnée par :

$$N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^\circ = 4 \times 96\,485 \times 1,56 \simeq 602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

26. La fabrication des piles équipant ce véhicule avait à l'époque été confiée à la firme *Monsanto* [186].

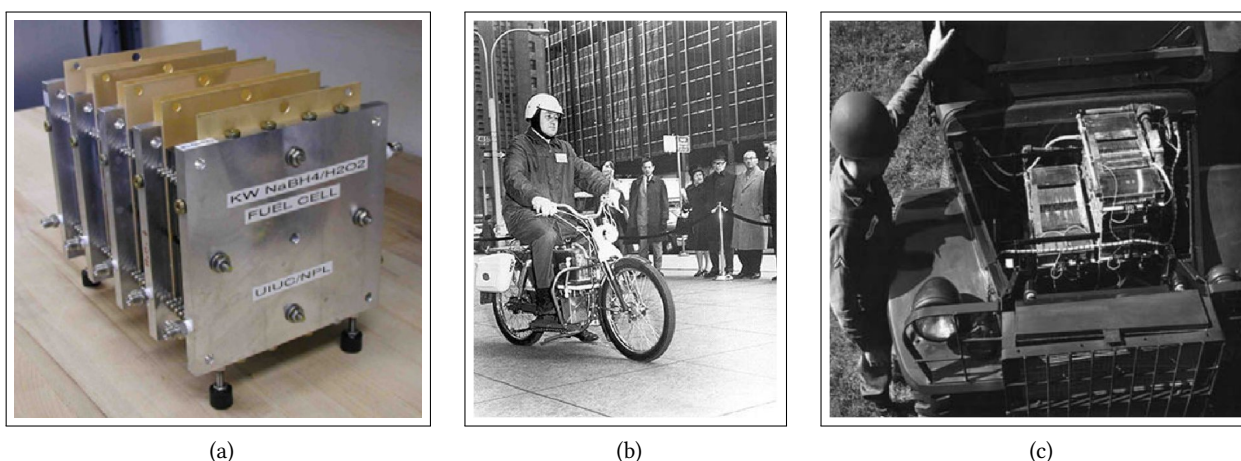


FIGURE 1.12 – (a) Prototype de stack DBFC fonctionnant avec le couple $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ [141]. (b) Prototype de moto mise au point par KARL KORDESCH (qui pilote par ailleurs l'engin) en 1967 lorsque celui-ci travaillait chez *Union Carbide*. La pile utilisée était basée sur l'utilisation du couple hydrazine/air et pouvait propulser le véhicule sur 200 miles (~ 320 km) avec 1 gallon ($\sim 3,8$ l) d'hydrazine [57]. (c) Le prototype M-37 de camion militaire motorisé par une pile à hydrazine (1967) [186].

soit une énergie massique :

$$\frac{N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^{\circ}}{\mathcal{M}_{\text{N}_2\text{H}_4}} = \frac{4 \times 96\,485 \times 1,56}{32,045} \simeq 18,788 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

L'hydrazine étant généralement injectée à l'anode sous forme de solution aqueuse (d'une concentration massique proche de 10% [213]), la quantité d'énergie potentiellement disponible dans un litre de ce carburant est d'environ 1 880 kJ, ce qui place cette technologie un peu en deçà de celle utilisant de l'hydrure de bore.

Après avoir utilisé une grande variété de catalyseurs métalliques, y compris dans certains cas du platine, les recherches actuelles s'orientent plutôt vers des alliages de type argent/titane pour l'anode [11], la cathode se basant classiquement sur l'utilisation de composés argentés. L'électrolyte de ce type de pile est classiquement composé d'une solution de potasse (de concentration massique proche de 30% [140]) à laquelle on ajoute une faible concentration d'hydrazine (de 3 [140] à 5% [11]).

Particularités Étant donné les graves conséquences que peut avoir l'hydrazine sur la santé humaine, beaucoup de précautions doivent être prises quant à son utilisation. Le modèle développé par *Daihatsu* utilise un réservoir dans lequel l'hydrazine est stockée sous forme solide à l'aide d'un matériau polymère²⁷. Une injection progressive d'eau chaude à l'intérieur de ce réservoir permet alors d'initier la réaction de détachement de l'hydrazine du polymère et de fournir à la pile la quantité de carburant nécessaire.

Tout comme les autres types de piles fonctionnant avec des carburants liquides, la pile à hydrazine est elle-aussi soumise à des effets de *cross-over* du carburant au travers de l'électrolyte. Cet effet est cependant partiellement compensé par l'électro-osmose qui s'y oppose (comme dans les autres types de piles alcalines, DBFC notamment) [74].

On peut par ailleurs noter que l'oxydation de l'hydrazine s'effectue parfois de manière incomplète, une réaction parasite de production d'ammoniac (NH₃) pouvant apparaître à l'anode de la pile [74], et que comme ses consœurs, il est délicat de l'alimenter directement avec de l'air, du fait de l'inévitable carbonatation de l'électrolyte.

Performances Malgré des chiffres affichés de 500 à 700 mW · cm⁻² [10], les puissances produites par des piles alcalines DHFC sont généralement plus proches de 80 voire 90 mW · cm⁻² [74]. Nous avons présenté sur le graphique de la figure 1.14 les courbes représentatives de la tension de cellule et de la puissance surfacique produite par une pile alcaline à hydrazine fonctionnant à une température proche de l'ambiance [218]. Comme dans le cas de la pile à hydrure de bore, il est possible de fonctionner en utilisant l'eau oxygénée comme comburant, la demi-équation cathode s'écrivant comme (1.16). La tension d'équilibre d'une telle pile est en théorie supérieure à 2 V (voir le tableau 1.10).

27. <http://www.greencarcongress.com/2007/09/daihatsu-develo.html>

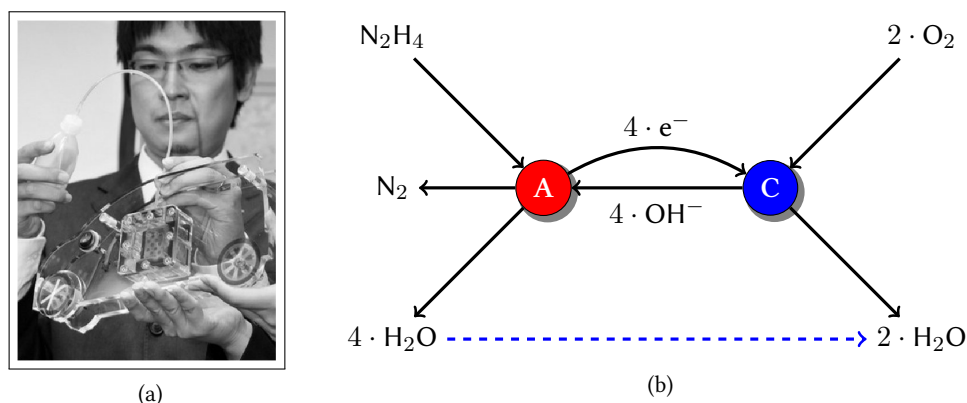


FIGURE 1.13 – (a) Modèle de démonstration d'une pile DHFC fabriquée par *Daihatsu* et destinée à termes à motoriser des véhicules [10]. (b) Mode de fonctionnement d'une pile alcaline à hydrazine direct.

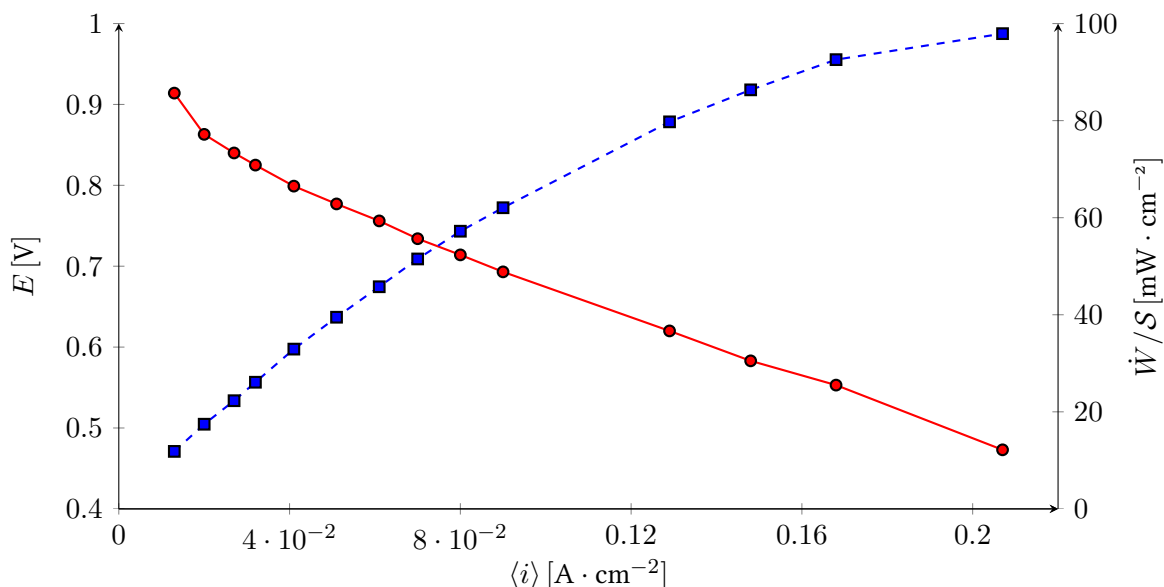


FIGURE 1.14 – Courbes de la tension E (trait plein) et de la densité de puissance \dot{W}/S (trait discontinu) en fonction de la densité de courant moyenne produite $\langle i \rangle$ pour une pile DHFC alcaline fonctionnant à une température proche de l’ambiance. Résultat expérimentaux tirés de YIN *et al.* [218].

Utilisations Le caractère clairement dangereux pour l’homme et pour l’environnement de l’hydrazine est bien entendu le principal frein à la généralisation de ce type de pile. Si certaines piles percent néanmoins sur le marché dans le futur, les applications visées seront sans doute les mêmes que celles des autres piles à combustible à carburants liquides, c’est-à-dire dans des systèmes « portables » ou pour la motorisation de véhicules.

Pile à carbonate fondu (MCFC)

La pile à combustible à carbonate fondu, ou MCFC, est une pile alcaline fonctionnant à haute température ($\geq 600^\circ\text{C}$) et utilisant une électrolyte liquide composée principalement, comme son nom l’indique, d’un mélange de différents carbonates fondus. Ceux-ci sont abondants dans la nature, non toxiques, relativement stables et non volatils [183]. Pouvant fonctionner à partir d’une grande variété de carburant (dihydrogène, méthane, méthanol, biogaz ou charbon gazéifié), elle est destinée essentiellement à des applications de type stationnaire ou cogénération de chaleur. Elle peut aussi, étant donné sa température de fonctionnement, être utilisée en cycle combiné avec d’autres types de machines [133].

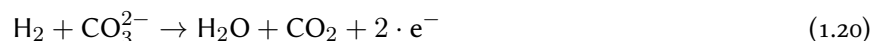
Reprenant les travaux initiés par O. K. DAVTYAN dans le courant des années quarante, BROERS et KETELAAR mirent au point la première pile à carbonates fondus vers la fin des années cinquante [40]. L’électrolyte utilisé alors était composé d’un mélange de carbonates de lithium et de sodium imprégné dans une structure poreuse d’oxyde de magnésium. Au début des années soixante, la firme *Texas Instrument* conçut en collaboration avec le laboratoire militaire de Fort Belvoir [186], un système pile produisant 1 kW électrique en consommant du carburant militaire passé préalablement dans un réformeur. Ce système est photographié sur la figure 1.15a.

Avantages	Inconvénients
Grande densité de puissance volumique. Catalyseurs « peu coûteux ». Performances intéressantes. Technologie éprouvée.	Carburant très toxique et polluant. Difficulté d’utilisation de l’air comme comburant.

TABLE 1.3 – Bilan technologique de la pile alcaline à hydrazine.

Cette technologie ne s'est que peu généralisée ces dernières années, et seulement dans le cadre d'applications stationnaires.

Fonctionnement Alimentant l'anode de la pile, le dihydrogène H_2 est oxydé par des ions carbonates CO_3^{2-} selon la demi-réaction :



En plus du traditionnel échange d'électrons et d'ions, le dioxyde de carbone formé à l'anode est transféré à la cathode afin de participer à la réduction du dioxygène selon la demi-réaction :



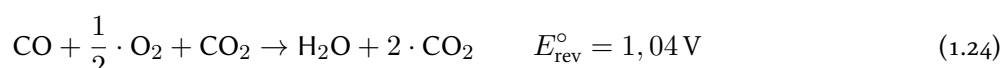
Le tout formant la réaction :



On voit alors que contrairement à ce qui se passe au sein d'une pile alcaline de type AFC, la réaction ayant lieu à la cathode nécessite la présence de dioxyde de carbone en plus du dioxygène²⁸. Le CO_2 nécessaire est généralement prélevé à l'anode, comme présenté sur le schéma 1.15b. Dans l'équation (1.22) décrivant la réaction globale ayant lieu au sein de la pile, nous avons volontairement laissé de chaque côté une mole de dioxyde de carbone afin de bien faire la différence avec la réaction « classique » de combustion de l'hydrogène (1.12). La tension d'équilibre est en effet différente de celle d'une pile alcaline AFC, principalement du fait des pressions partielles de CO_2 différentes de chaque côté de l'électrolyte [117]. Ce type de pile étant fréquemment alimentée à partir d'un carburant issu d'un réformeur, la présence de monoxyde de carbone est très souvent constatée. Loin de polluer les catalyseurs comme dans le cas des piles échangeuses de protons à basses températures, le CO peut être consommé dans la pile. Son oxydation à l'anode s'écrit :



et par la même réaction (1.21) à la cathode, on arrive à :



28. Fourni généralement dans des proportions respectives de 30% et 70% [183].

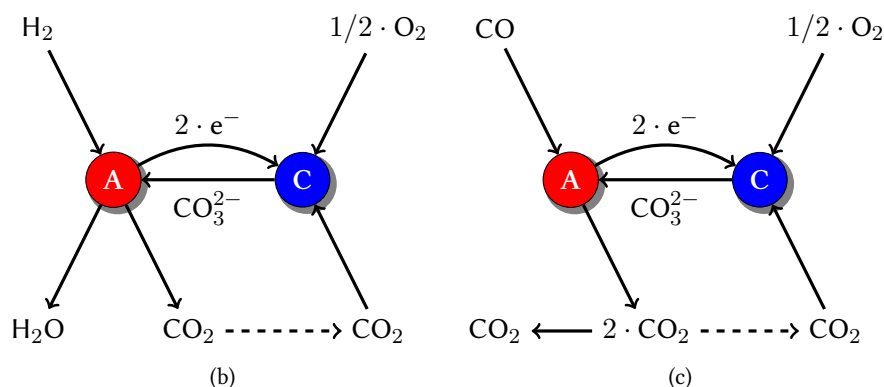


FIGURE 1.15 – (a) Pile à carbonates fondus de 1 kW électrique mis au point par *Texas Instruments* au début des années soixante. (b) & (c) Représentation schématique du mode de fonctionnement d'une pile MCFC alimentée en dihydrogène et en monoxyde de carbone.

Avantages	Inconvénients
Utilisation en cogénération. Catalyseurs peu onéreux. Réformage interne possible à l'anode. Utilisation possible en cycle combiné.	Pollution au soufre. Gestion du dioxyde de carbone. Électrolyte liquide.

TABLE 1.4 – Bilan technologique de la pile alcaline à carbonates fondus (MCFC).

Dans la pratique, les deux réactions ont généralement lieu simultanément, sauf en présence d'hydrogène pur. Une autre utilisation de ces piles peut passer par leur alimentation directe en méthane (gaz naturel). Celui-ci, entrant en contact avec de la vapeur d'eau (produite à l'anode) dans un milieu à température élevée, subit ce que l'on appelle une réaction de *vaporéformage*²⁹ :



Réaction qui produit à la fois du dihydrogène et du monoxyde de carbone, ceux-ci s'oxydant alors sur l'anode selon les demi-réactions (1.20) et (1.23). À noter que la réaction précédente étant endothermique, elle permet de faciliter l'évacuation de la chaleur produite par la pile.

L'électrolyte utilisé dans ce type de pile est le plus souvent formé d'un mélange de carbonates de lithium et de potassium emprisonnés dans une matrice céramique chimiquement inerte dont l'épaisseur peut atteindre 500 μm . En plus d'une bonne conductivité ionique entre 600 et 700°C, ces mélanges ne sont pas toxiques et bénéficient d'une température de fusion assez basse. Côté anode, les électrodes utilisées sont généralement composés d'alliages de nickel et de chrome. Étant donnée la température élevée de fonctionnement, aucun catalyseur particulier n'est nécessaire à cet endroit. La cathode est quant à elle réalisée en oxyde de nickel, sur laquelle on dépose généralement un catalyseur à base de lithium et d'oxyde de nickel. Les plaques distributrices utilisées sont de types bipolaires et sont construites en acier inoxydable avec parfois un traitement surface supplémentaire au nickel pour le côté anodique. Les pressions de fonctionnement de telles piles sont généralement proches de l'ambiance.

Particularités Comme toutes les autres piles fonctionnant à hautes températures, la pile à carbonates fondus peut être empoisonnée en présence de résidus de soufre (H_2S et SO_2) à hauteur de seulement 10 ppm. La principale difficulté posée par l'utilisation de telles piles est liée à la gestion du dioxyde de carbone qui doit impérativement alimenter la cathode de la pile et que l'on tire généralement des produits de réaction de l'anode. Le transfert direct du CO_2 d'une électrode à l'autre implique des complications technologiques de conception du système. Il est par ailleurs possible d'alimenter un brûleur en sortie de l'anode afin de consommer l'excès de dihydrogène d'alimentation, le dioxyde de carbone ainsi formé peut alors être mélangé à de l'air, le tout servant ensuite à l'alimentation de la cathode [117]. La nature liquide de l'électrolyte peut aussi poser problème, du fait des éventuels problèmes de corrosion que cela peut entraîner étant donné la température élevée de fonctionnement. C'est d'ailleurs principalement ces problèmes de corrosion qui imposent aux piles MCFC des durées de vie relativement réduites en regards de celles d'autres types de piles hautes températures, comme les SOFC notamment.

Utilisations Toutes les spécificités de ces piles en favorisent l'utilisation dans le cadre d'installation stationnaires de fortes puissance. Une centrale électrique d'une puissance totale de 2 MW (en réalité composée de 16 systèmes piles de 125 kW chacun) fut ainsi testée entre 1996 et 1997 dans la ville Santa Clara (Californie), totalisant au final 10 000 heures de fonctionnement³⁰. Nous avons résumé dans le tableau 1.4 ce qu'il faut retenir de ce type de pile à combustible.

29. Le vaporéformage est un processus couramment utilisé pour produire du dihydrogène à partir du méthane. Cette réaction endothermique a lieu à haute température (entre 650°C et 850°C) et nécessite à la fois la présence de catalyseurs à base de nickel et un net excès de vapeur d'eau (2 à 4 fois la stoechiométrie nécessaire) [183].

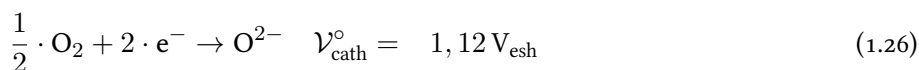
30. D'autres exemples de telles réalisations sont présentés dans le tableau 5 page 15 de la référence [183].

Pile à électrolyte oxyde solide (SOFC)

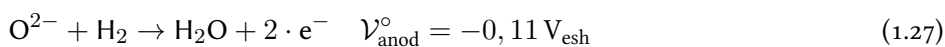
De tous les principaux types de piles à combustible, la pile à électrolyte oxyde solide (SOFC : *Solid Oxide Fuel Cell*) est celle qui fonctionne dans la gamme de températures la plus élevée, typiquement entre 750°C et 1 000°C. Cette température de fonctionnement, outre l'avantage de rendre la pile insensible à la plupart des impuretés contenues dans ses réactifs, en fait un choix intéressant dans le cadre d'une utilisation en cogénération de chaleur [160] ou en cycle combiné avec des machines thermiques de différentes natures. Ses durées importantes de démarrage et d'arrêt en limitent cependant le plus souvent l'utilisation aux applications stationnaires. Les puissances électriques fournies sont typiquement comprises entre 1 kW et 2 MW pour les installations les plus importantes. Il est par ailleurs possible de consommer directement des hydrocarbures de différentes natures à l'anode de la pile, la température élevée de celle-ci permettant leur réformage interne.

Les premières piles à oxydes solides sont issues de la volonté d'utiliser le gaz de charbon comme combustible au sein de pile à électrolytes solides plus facilement manipulables que les piles à carbonates fondus [54]. Utilisant pour cela des composés à base de zirconie développés initialement par NERNST comme alternative aux filaments de tungstène dans les lampes à incandescence, BAUR et PREIS mirent au point les premiers systèmes de ce type en 1937 [22]. Certains des prototypes originaux étaient constitués en partie de porcelaine et fonctionnaient entre 1 050°C et 1 100°C. La principale avancée suivante fut le fruit des travaux de WEISSBART et RUKA qui mirent au point en 1962, au sein de la *Westinghouse Electric Corporation*, une pile utilisant comme électrolyte un mélange solide de ZrO₂ et de CaO dans des proportions respectives de 85% et 15%. Cette pile, basée sur le couple hydrogène(méthane)/oxygène comme carburant/comburant, fonctionnait à une température de 1 015°C. Alliée à *Siemens*, *Westinghouse* produit encore aujourd'hui des systèmes SOFC de fortes puissances destinés à des installations sédentaires.

Fonctionnement Le fonctionnement le plus simple d'une telle pile est basé sur le couple dihydrogène/ dioxygène. Le dioxygène (véhiculé la plupart du temps par de l'air) est amené à la cathode de la pile où il se combine avec des électrons (venant eux de l'anode) selon la demi-réaction :



Les anions O²⁻ migrent alors à travers l'électrolyte cristallin et arrivent à l'anode où ils oxydent les molécules de dihydrogène selon la demi-réaction :



et produisent à la fois de la vapeur d'eau et des électrons qui repartent vers la cathode par un circuit extérieur, produisant ainsi la puissance électrique désirée. La réunion des deux demi-réactions (1.26) et (1.27) constitue celle

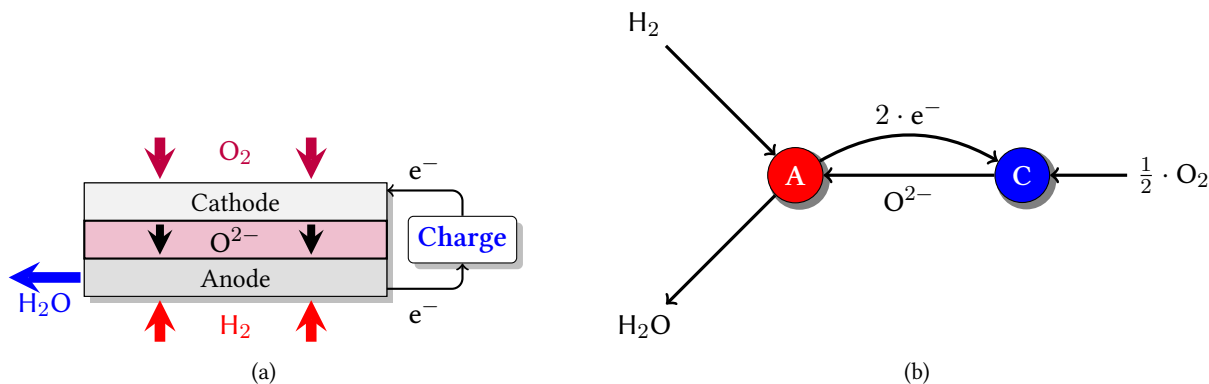


FIGURE 1.16 – (a) Principe de fonctionnement d'une pile à oxyde électrolyte solide, consommant du dihydrogène comme carburant. (b) Représentation du fonctionnement d'une pile SOFC consommant du dihydrogène comme carburant.

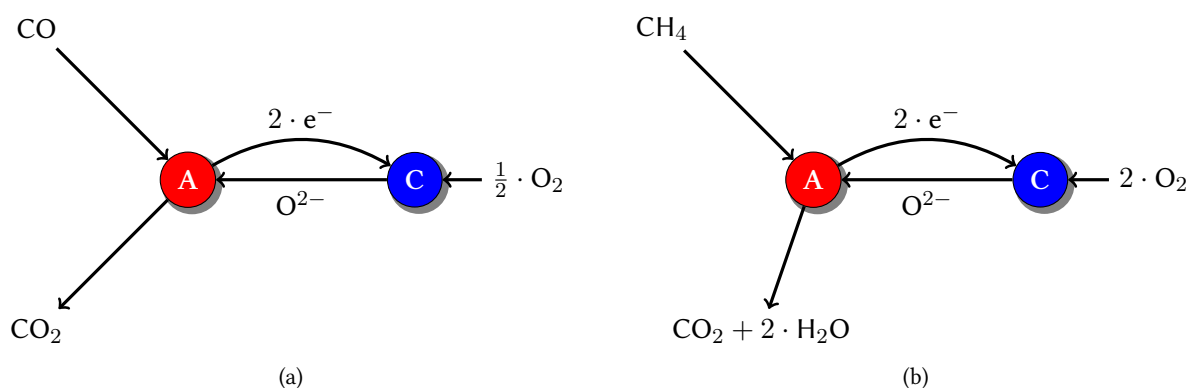


FIGURE 1.17 – (a) Représentation du fonctionnement d’une pile SOFC consommant du monoxyde de carbone comme carburant. (b) Représentation du fonctionnement d’une pile SOFC consommant du méthane comme carburant.

de combustion du dihydrogène dans le dioxygène (1.12). Cette décomposition électrochimique peut être représentée par les schémas 1.16a et 1.16b. Les hautes températures de fonctionnement de ces piles sont justifiées par la nécessité d’obtenir une conductivité ionique suffisamment élevée dans l’électrolyte [183]. Cette partie de la pile est généralement constituée de céramique non poreuse, le plus souvent en zircon (oxyde de zirconium) stabilisé à l’yttrium, et dont la conductivité aux ions O^{2-} ne devient intéressante que dans des plages de températures élevées. Afin de limiter les effets des contraintes thermiques dues à ces températures, de nombreuses recherches sont menées actuellement et visent à mettre au point de nouveaux électrolytes fonctionnant typiquement en dessous des $700^{\circ}C$ [104]. Deux voies sont explorées, la mise au point de nouveaux matériaux bons conducteurs ioniques dans la gamme de températures considérée et le dépôt de couches minces à la surface de l’électrolyte [60].

Comme nous l’avons vu au début de ce chapitre, les catalyseurs utilisés aux électrodes de la pile sont d’autant moins importants que la température de fonctionnement de celle-ci est élevée. Ainsi, un mélange d’oxyde de nickel et de zircon est le plus souvent suffisant à l’anode, alors que la cathode est fréquemment composée de manganite de lanthane dopée au strontium.

Particularités L’un des avantages de ces piles est la possibilité de fonctionner avec différents types de carburants dont le dihydrogène, mais aussi par exemple le monoxyde de carbone ou le méthane (schémas 1.17a et 1.17b). On parle dans ce dernier cas de réformage interne, par le biais du même processus que celui apparaissant à l’anode des piles à carbonates fondus : le vaporéformage (réaction 1.25 page 26). Là encore, le caractère endothermique de cette réaction chimique facilite l’évacuation de la chaleur produite par la pile. Dans la pratique cependant, on préfère le plus souvent réformer le méthane afin d’en tirer le dihydrogène que l’on utilise ensuite comme carburant. D’autres hydrocarbures (C_nH_m) peuvent aussi être réformés ou directement consommés par ce type de pile, les demi-réactions électrochimiques sont alors plus complexes.

La consommation du monoxyde de carbone comme carburant peut s’effectuer de deux manières, l’une par oxydation directe (comme sur la figure 1.17a) à l’anode, et l’autre par une réaction de réformage appelée « réaction du gaz à l’eau ³¹ » :



Dans la réalité, il est souvent difficile de savoir lequel de ces deux phénomènes est prédominant par rapport à l’autre [3]. D’autres carburants gazeux peuvent aussi être consommés par ce type de pile, notamment ceux

³¹. Plus communément désignée par l’expression anglaise *water gas shift*, cette réaction légèrement exothermique est le plus souvent effectuée en deux étapes successives à deux températures différentes.

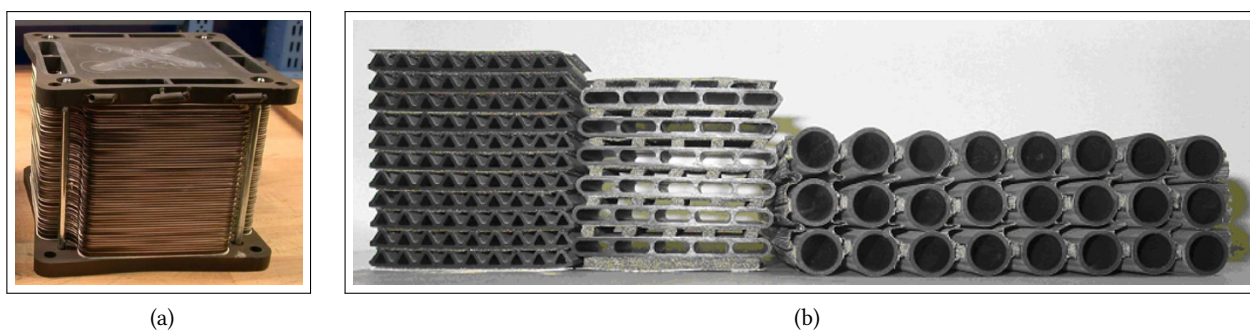


FIGURE 1.18 – (a) Stack SOFC développée par la firme *Delphi* [144]. (b) Exemples de structures tubulaires utilisées comme piles à combustible SOFC (photographie extraite de [37]).

issus de la biomasse [191, 192]. À noter aussi que comme les piles à carbonates fondus, les piles SOFC sont très rapidement polluées par la présence, même en faibles quantités, de résidus soufrés.

Il est un domaine dans lequel la pile à électrolyte oxyde solide innove par rapport aux autres technologies de piles à combustible, c'est la géométrie. En effet, alors que la structure d'empilements d'éléments planaires est commune à tous les types de piles (nous avons présenté sur la photographie de la figure 1.18a l'exemple du *stack* SOFC développée par la firme *Delphi*), des SOFC existent basées sur des géométries tubulaires, comme présenté par exemple sur la photographie de la figure 1.18b. Dans ce type de structure, le carburant est généralement injecté à l'extérieur des tubes et l'air à l'intérieur. Le principal intérêt de ce type de géométrie est sa plus grande capacité à subir de forts effets de dilatation thermique indissociables de ces températures élevées de fonctionnement. Ces contraintes thermiques intenses sont d'ailleurs à l'origine d'idées très novatrices, comme celles des piles SOFC à une seule chambre³² dans lesquelles carburant et comburant sont mélangés avant d'être consommés à la surface d'électrodes spécifiques qui peuvent parfois coexister l'une à côté de l'autre [190].

Performances Afin d'illustrer de manière à la fois concrète et réutilisable par la suite les performances typiques de piles SOFC, nous allons considérer le cas de deux piles testées au sein de l'institut FCLAB lors de deux projets distincts.

La première, testée au cours du projet APURoute (ANR PAN-H 2005-2008) [144] est fabriquée par la firme américaine *Delphi*. Il s'agit d'un système planaire, présenté sur la photographie de la figure 1.18a, composé dans sa version testée de deux *stacks* de 30 cellules chacun (photographie 1.19a), dont la surface active est égale³³ à $14,4 \text{ cm} \times 9,8 \text{ cm} = 141,12 \text{ cm}^2$. Le système complet, présenté sur la photographie 1.19b, est par ailleurs équipé d'un réformeur permettant de l'alimenter en gaz naturel. Fonctionnant à 750°C , il s'agit d'un système pile à combustible complet et prêt à l'emploi dont l'utilisation est destinée aux auxiliaires de puissance pour poids lourds. Initialement testé avec une alimentation en gaz naturel, il est voué à terme à consommer du diesel, c'est-à-dire le même carburant que le véhicule dans lequel il est installé.

La deuxième pile considérée, fabriquée par la firme suisse *HTCeramix*³⁴, fut elle aussi testée au sein de l'institut FCLAB dans le cadre du projet européen FELICITAS (2005-2008) [55]. Il s'agit d'un système composé dans sa première version de 3 cellules de 50 cm^2 , fonctionnant elle-aussi à une température de 750°C . Cette pile est par contre ici alimentée par le couple dihydrogène/air. Nous avons présenté sur les figures 1.20a et 1.20b les courbes de performances de ces deux piles, la première alimentée avec un mélange issu d'un réformage de gaz naturel et la seconde avec du dihydrogène pur. On constate d'ailleurs dans ce dernier cas une valeur très intéressante de la puissance surfacique maximale, proche $600 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Bien que relatifs à des piles de faibles dimensions, les résultats présentés ici sont très encourageants en eux-mêmes, ainsi que dans un contexte de fonctionnement en

32. On parle aussi de pile *monochambre*, ou de SCFC (*Single Chamber Fuel Cell*) [190].

33. <http://delphi.com/manufacturers/cv/fuelcells/presentation/>

34. <http://www.htceramix.ch/>

Avantages	Inconvénients
Performances très intéressantes. Catalyseurs peu onéreux. Utilisation en cycle combiné/cogénération. Grande variété de carburants.	Durées de démarrage et d'arrêt. Contraintes thermomécaniques importantes. Sensibilité au soufre.

TABLE 1.5 – Bilan technologique de la pile à électrolyte à oxyde solide.

cycle combiné avec d'autres machines thermiques.

Utilisations La pile SOFC constitue sans doute l'une des technologies les plus prometteuses d'un point de vue énergétique. Son principal handicap réside néanmoins dans ses durées de démarrage et d'arrêt importantes, dues à sa température de fonctionnement élevée. De ce fait, elle fut cantonnée pendant très longtemps au sein d'applications stationnaires pour lesquelles elle a par ailleurs montré d'excellentes dispositions. Ses applications se sont diversifiées depuis peu, vers des systèmes de type « auxiliaire de puissance » (comme le stack *Delphi* de la photographie 1.19b), puis progressivement vers des piles de dimensions de plus en plus réduites. Il y a fort à parier que si des progrès nets sont faits pour réduire le temps de démarrage de ces systèmes, leurs multiples qualités (résumées dans le tableau 1.5) en feront un choix pertinent pour des applications de plus en plus variées.

1.3.2 Les piles échangeuses de protons

Contrairement aux technologies alcalines, les piles échangeuses de protons fonctionnent à l'aide de milieux électrolytes acides. Le principal avantage d'un tel changement est le fait de pouvoir utiliser directement l'air comme comburant sans risquer de polluer la cathode de la pile avec du dioxyde de carbone. En contrepartie, la nature des milieux électrolytes est plus complexe que pour les piles alcalines et l'oxydation des carburants en milieux acides nécessite souvent l'utilisation onéreuse de catalyseurs à bases de métaux nobles comme le platine.

La pile à membrane échangeuse de protons à hydrogène (PEMFC)

La pile à membrane échangeuse de protons à hydrogène, couramment désignée par le signe PEMFC³⁵, est sans conteste la pile à combustible la plus répandue et la plus étudiée actuellement. Ses applications, tout comme les

35. Alors que, comme nous le verrons par la suite, les piles consommant du méthanol utilisent elles aussi des membranes échangeuses de protons.

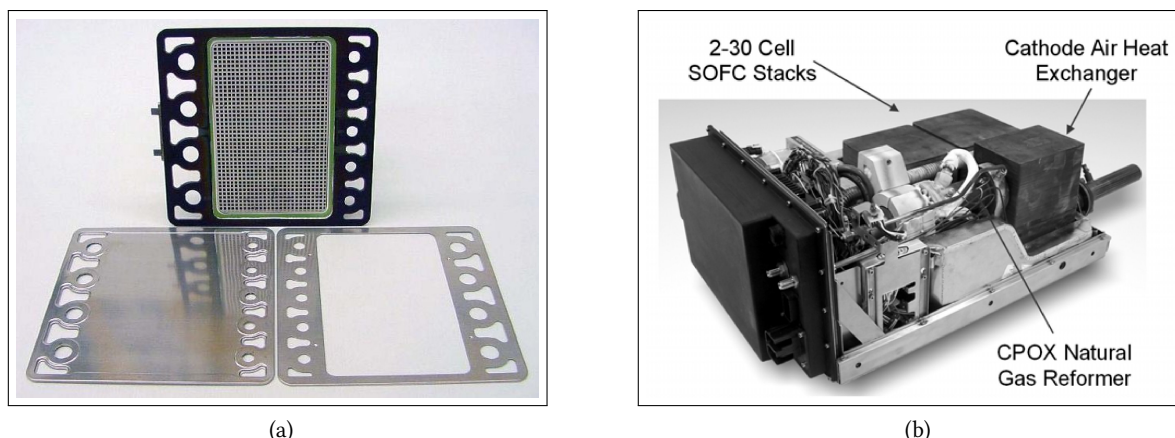


FIGURE 1.19 – (a) Vue d'une seule cellule du système SOFC *Delphi* [144]. (b) Vue d'ensemble du système SOFC *Delphi* et de ses organes auxiliaires [144].

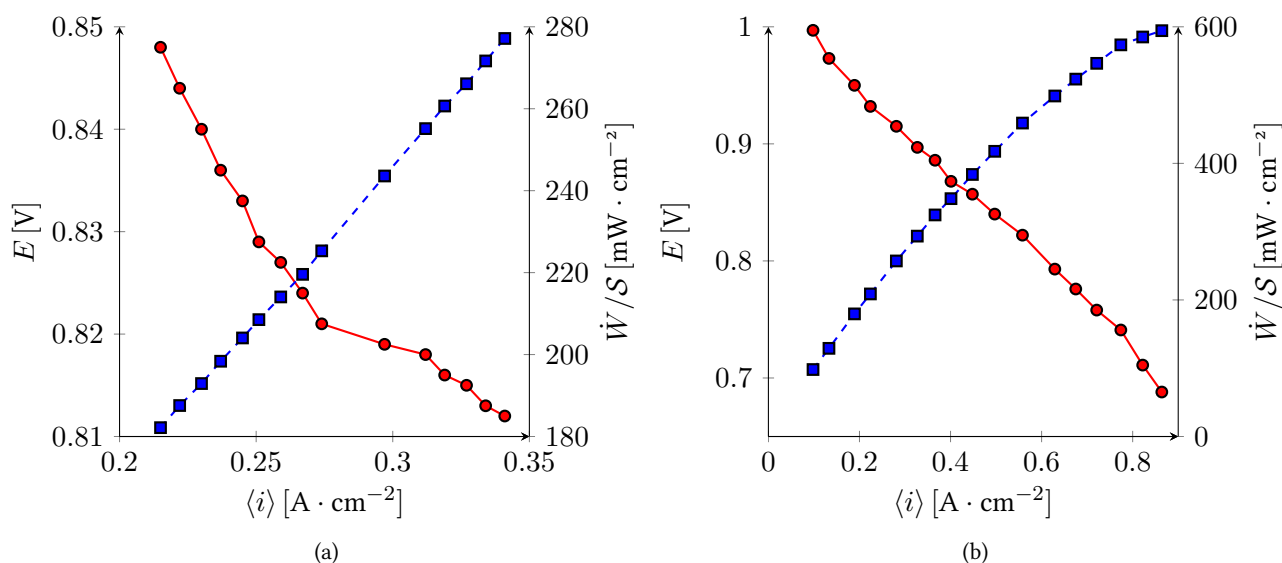


FIGURE 1.20 – (a) Courbes de performances du système *Delphi* alimenté par un réformat de gaz naturel et par de l'air à la cathode. La courbe en trait plein représente la tension moyenne de cellule et celle en trait discontinu la puissance électrique surfacique. Résultats tirés des essais effectués dans le cadre du projet APURoute. (b) Courbes de performances de la pile *HTCeramix* de type R fonctionnant à 750°C à partir d'un mélange de dihydrogène (auquel sont ajoutés 3% d'eau en masse) et d'air. Données issues des essais effectués dans le cadre du projet FELICITAS [55].

gamme de puissances existantes, sont extrêmement variées. Les piles PEM sont caractérisées par des températures de fonctionnement réduites ($\leq 120^\circ\text{C}$), des milieux électrolytes solides (composés de matériaux polymères) et par l'utilisation de catalyseurs à base de platine. Les électrolytes utilisés ont la particularité de nécessiter un contenu en eau important afin d'assurer une conductivité ionique la plus élevée possible. L'eau étant de plus synthétisée le plus souvent sous forme liquide à la cathode de ces piles, la gestion de cette eau constitue un problème fondamental inhérent à celles-ci [146, 219].

Les premières piles échangeuses de protons furent développées au sein des laboratoires de *General Electric* au début des années soixante par THOMAS GRUBB et LEONARD NIEDRACH [97] (voir la photographie de la figure 1.21a). L'objectif était alors de mettre au point des piles plus simples à gérer que les piles alcalines, c'est-à-dire disposant d'électrolytes solides et non liquides. De plus, la substitution d'un milieu acide à un milieu alcalin devait permettre d'utiliser de l'air comme comburant sans se soucier des effets de pollutions au dioxyde de carbone, typiques des piles alcalines [54]. Ces études aboutirent à la mise au point, en collaboration avec l'armée américaine, de systèmes basés sur des membranes électrolytes composées de polystyrène et d'acide sulfonique (HSO_3) de $600 \mu\text{m}$ d'épaisseur, qui nécessitaient déjà d'être gorgées d'eau pour assurer une conductivité ionique la plus élevée possible. Les catalyseurs utilisés à l'époque étaient composés d'un mélange platine/nickel et les performances maximales atteintes alors étaient de 0,75 V de tension de cellule pour une densité de courant de $2,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\dot{W}/S \simeq 1,9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). La technologie des piles à électrolyte solide polymère, brevetée à l'époque par *General Electric*, fut revendue en 1984 à la firme *UTC*.

Les premières applications pratiques de telles piles furent au sein des capsules spatiales du programme GEMINI. Le premier programme spatial américain, appelé MERCURY, était basé sur des engins dont les besoins en énergie électrique étaient assurés par un ensemble de batteries. L'objectif fixé alors d'atteindre la lune³⁶ passait par une augmentation des durées des missions et donc de fonctionnement des systèmes d'alimentation électrique. Les batteries ne pouvant fonctionner pendant une durée suffisante, le choix des alimentations électrique se tourna alors vers les piles à combustible et ce, dès le début du programme GEMINI. Les piles embarquées dans ces

36. Objectif annoncé officiellement par le président J. F. KENNEDY le 12 septembre 1962 lors de son célèbre discours (« *We choose to go to the moon ...* ») à l'université Rice de Houston (Texas) : [youtube.com/watch?v=g25G1M4EXrQ](https://www.youtube.com/watch?v=g25G1M4EXrQ)

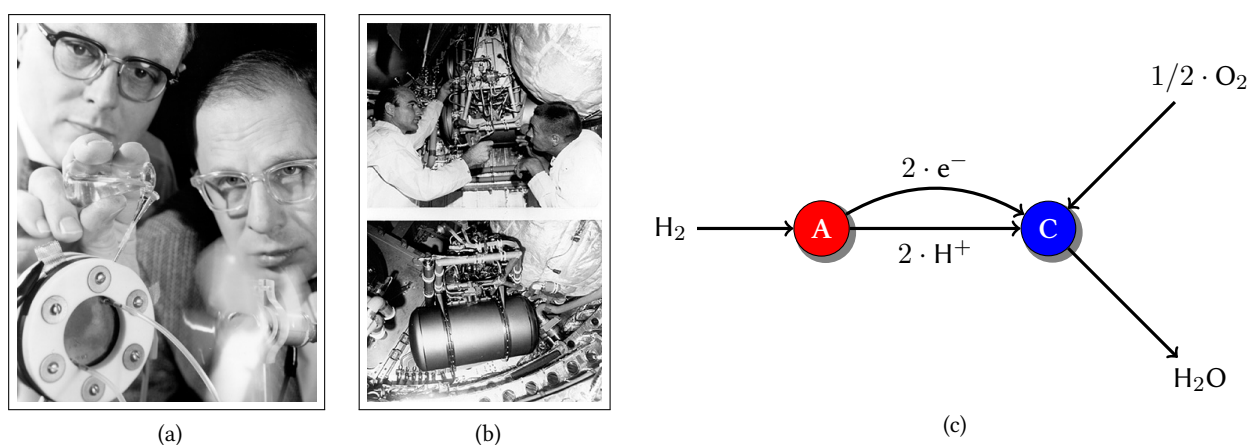


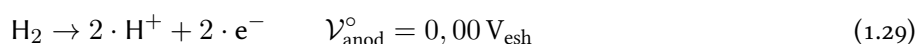
FIGURE 1.21 – (a) GRUBB (à droite) et NIEDRACH (à gauche) devant l'un des premiers prototypes de piles PEM développé par *General Electric* [97]. (b) Piles à combustibles PEM embarquées dans les capsules spatiales du programme GEMINI. (c) Représentation du fonctionnement d'une pile PEMFC à hydrogène.

capsules, fabriquées par *General Electric* et *McDonnell Aircraft*, utilisaient des membranes acides solides et le couple H_2/O_2 pur comme carburant/comburant. Les stacks, composés de 32 cellules, fonctionnaient à basses températures ($\simeq 21^\circ\text{C}$) et produisaient alors une puissance maximale d'environ 1 kW. Finalement, pour des raisons de performances et de durées de fonctionnement, c'est la technologie alcaline (AFC) qui fut finalement choisie et qui équipa le programme spatial suivant, APOLLO (voir le §1.3.1).

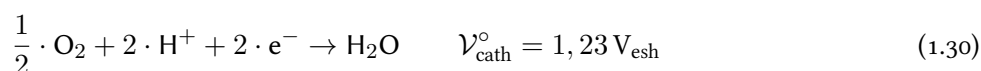
La percée technologique suivante concerna le matériau utilisé pour l'électrolyte. Constatant une dégradation très rapide de l'électrolyte en polystyrène lors de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme comburant, les chercheurs de *du Pont de Nemours* mirent au point au début des années soixante-dix un nouveau matériau polymère, dont les propriétés d'étanchéité aux différents gaz ainsi que la conductivité ionique permirent une nette amélioration des performances des piles PEM. Appelé initialement XR, ce polymère fut ensuite breveté sous le nom de Nafion[®]. Les efforts technologiques suivants se concentrèrent, essentiellement pour des raisons économiques, sur la diminution de la quantité de platine utilisée dans les catalyseurs. Actuellement, l'objectif recherché est plutôt de trouver un substitut au platine, dont le coût élevé se conjugue avec des réserves naturelles limitées [215].

Parallèlement à ces recherches axées sur les matériaux constituant la pile, de nombreux travaux se focalisent actuellement sur la détection et le traitement des défaillances éventuelles, l'amélioration du *design* de la pile ou de ses organes auxiliaires principaux.

Fonctionnement Comme l'avons déjà mentionné au début de ce chapitre (page 7), le dihydrogène est dans une pile PEM directement oxydé à l'anode et se décompose en ions H^+ (protons) et en électrons :



Les ions H^+ , mélangés à l'eau pour former des ions hydronium H_3O^+ , traversent l'électrolyte. Les électrons produisent la puissance électrique voulue, et tous se recombinaient à la cathode pour réduire le dioxygène :



le tout se résumant à la réaction de combustion du dihydrogène dans le dioxygène (équation (1.12) page 16) dont la tension d'équilibre standard est $E_{\text{rev}}^\circ = 1,23 \text{ V}$. Nous avons représenté schématiquement ce mode de fonctionnement sur la figure 1.21c. Comme dit précédemment, le matériau électrolyte le plus fréquemment utilisé est un polymère particulier, appelé Nafion[®] [137], matériau à matrice perfluorée sulfonique³⁷, thermiquement stable,

37. <http://www.dupont.com/fuelcells/products/nafion.html>

chimiquement inerte et fortement hydrophile. D'autres types de membranes existent sur le marché, notamment celles fabriquées par Gore³⁸ ou par 3M³⁹. Les épaisseurs courantes de membranes électrolytes sont comprises entre 50 μm et 150 μm . Les catalyseurs sont principalement composés de platine, bien que des alternatives commencent à apparaître, essentiellement basées sur des alliages à base de fer [121]. Ces catalyseurs sont déposés à la surface de couches de carbone, le tout formant les électrodes de la pile. Ces électrodes sont alors assemblés avec l'électrolyte pour former ce que l'on appelle couramment l'EMA (Ensemble Membrane Électrodes). Les plaques distributrices des réactifs, appelées plaques bipolaires⁴⁰, étaient initialement usinées dans du graphite. Outre ses grandes conductivités électrique et thermique, son imperméabilité aux différents gaz, ce matériau dispose de propriétés mécaniques et chimiques parfaitement adaptées à cette tâche. Cependant, en vue de l'industrialisation à grande échelle des systèmes PEM, ces plaques en graphite sont progressivement remplacées par des plaques en tôles embouties dont le coût de fabrication bien moindre compense en grande partie le déficit en conductivité électrique [46]. L'avenir des recherches dans ce domaine va sans doute orienter les développements vers des matériaux plastiques composites qui permettront un gain de masse important pour le système pile complet.

Particularités La première particularité de ce type de pile provient de la conjonction entre une température de fonctionnement typiquement inférieure à 100°C et une production d'eau à sa cathode : il s'agit de la gestion de l'eau liquide au sein de la pile. Comme dit précédemment, les électrolytes des piles PEM voient leurs conductivités ioniques évoluer dans le même sens que leur teneur en eau [130, 146]. Il est alors nécessaire d'assurer un contenu en eau le plus élevé possible à la membrane afin de minimiser les surtensions ohmiques. Parallèlement à ces problèmes de performances, une résistivité ionique trop importante de la membrane peut entraîner son vieillissement prématuré ou sa détérioration brutale dans certains cas extrêmes. La solution technique la plus couramment utilisée pour assurer la présence permanente d'eau dans la pile est basée sur l'utilisation d'humidificateurs des gaz d'alimentation (nous reviendrons plus en détails sur ces systèmes au §3.3). En effet, si les réactifs gazeux sont envoyés secs dans la pile, ils vont s'humidifier au contact du cœur de la pile et risquent d'assécher celui-ci. Au delà de la quantité d'eau présente dans la pile, sa répartition spatiale au sein des différents éléments la constituant est aussi une source de problèmes. Ainsi, bien que formée à la cathode de la pile, l'eau peut selon le cas être transférée à l'anode par effet de gradient de concentration (diffusion). Les protons étant transférés en sens inverse, de l'anode vers la cathode, le phénomène d'électro-osmose s'oppose alors à celui de diffusion et a tendance à assécher l'anode de la pile lorsque le courant produit est important. Ainsi, c'est la prédominance d'un effet sur l'autre qui déterminera la proportion de l'eau formée à la cathode et à l'anode de la pile. En termes de conséquences pratiques, l'eau liquide demeurant côté cathode doit être évacuée à l'extérieur de la pile ce qui induit une augmentation de la perte de charge et un surdimensionnement du système de soufflage d'air.

La deuxième spécificité est liée à une possible pollution des catalyseurs à l'anode si l'hydrogène utilisé comme carburant ne contient pas de traces de monoxyde de carbone (CO) [21]. Même s'il est heureusement réversible⁴¹, cet effet exclut très souvent l'utilisation d'hydrogène issu du réformage antérieur d'un hydrocarbure quelconque.

Performances Étant donné le très vaste champ d'application de la technologie PEM, la littérature regorge de résultats expérimentaux issus de systèmes de puissances très variées. Comme exemple de performances de piles échangeuses de protons à hydrogène, nous avons considéré un système de forte puissance : le système de 30 kW fabriqué par Helion et testé au sein de l'institut FCLAB dans le cadre du projet ANR SPACT-80. La pile en question, photographiée sur la figure 1.22b, est composée de 90 cellules d'une surface active de 800 cm^2 chacune [100]. Fonctionnant à une température de 70°C et alimentée en air côté cathode, nous avons présenté ses performances sur le graphique de la figure 1.22a. Outre des pertes d'activation clairement visibles au début de la courbe de tension, on peut remarquer que la puissance surfacique maximale atteinte ($\simeq 300 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) semble se situer

38. http://www.gore.com/en_xx/products/electronic/fuelcells/index.html

39. http://www.3m.com/about3m/technologies/fuelcells/our_prod.html

40. Ces plaques sont qualifiées de bipolaires car outre leurs fonctions de maintien mécanique, d'alimentation et d'évacuation des réactifs et produits de réaction et d'évacuation de la chaleur, elles assurent aussi la connexion électrique entre les différentes cellules du stack. Les canaux d'alimentation cathode d'une cellule étant par exemple usinés dans la même plaque, mais sur la face opposée de ceux servant à l'alimentation anode de la cellule adjacente.

41. La mise en contact continue de l'électrode polluée avec du dihydrogène pur permet en effet de revenir à un fonctionnement nominal.

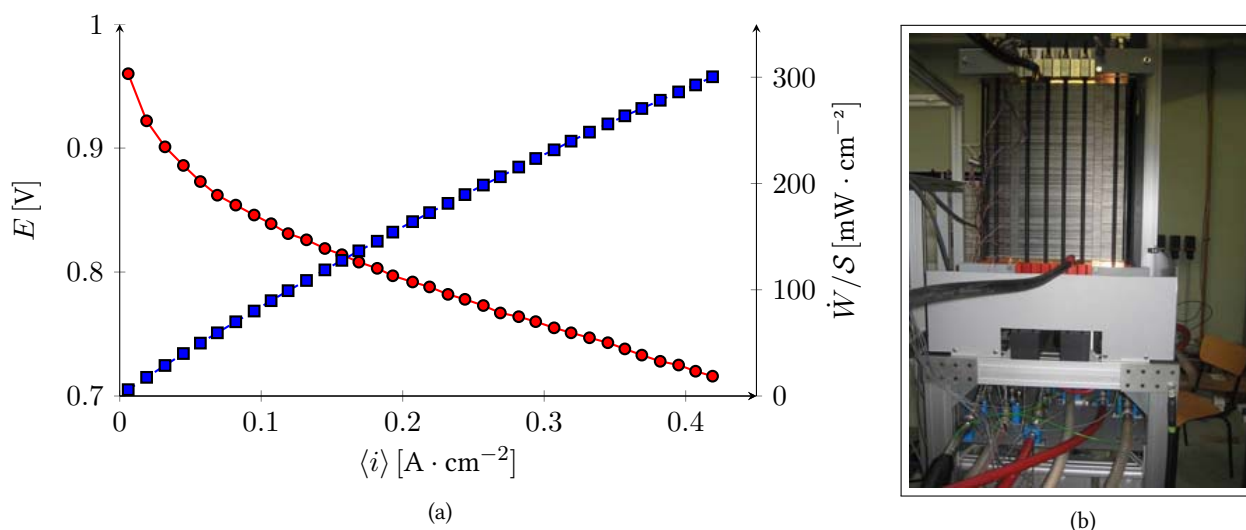


FIGURE 1.22 – (a) Courbes de la tension de cellule E et de la densité surfacique de puissance \dot{W}/S en fonction de la densité moyenne de courant produite $\langle i \rangle$ pour la pile PEMFC *Helion* de 30 kW fonctionnant à 70°C et testée au sein de FCLAB dans le cadre du projet SPACT-80 [100]. (b) Système SPACT-80 en essai au sein de l’institut FCLAB [100].

assez loin de ce qui pourrait être un maximum de puissance (maximum clairement visible par exemple sur la courbe de puissance de la figure 1.27 relative à une pile fonctionnant au méthanol). Dans la pratique, c’est la production d’eau trop importante à la cathode qui empêcha, lors des essais, cette pile d’atteindre une puissance plus élevée⁴². Le système de soufflage d’air utilisé n’était pas assez puissant pour évacuer toute l’eau liquide accumulée dans la plaque bipolaire côté cathode. Bien que vraisemblablement dû à des plaques distributrices mal conçues, ce problème est en fait assez emblématique des difficultés posées par la gestion de l’eau liquide dans les piles PEM et ce, indépendamment de ce qu’on appellerait des « modes dégradés » de fonctionnement (noyage ou assèchement de la pile).

Utilisations Les utilisations pratiques de piles PEM sont très variées et il est très difficile d’en établir une liste exhaustive. Dans le cadre de systèmes dits « portables » ($\dot{W} \leq 10 \text{ W}$), elles entrent directement en concurrence avec des piles à combustibles liquides, plus compactes [206]. Au sein d’installations « stationnaires » de cogénération, elles montrent d’excellentes dispositions [160, 162] pour des puissances électriques de l’ordre du kilowatt⁴³, mais risquent à terme de se voir préférer des piles à électrolytes oxydes solides (SOFC), du fait des efficacités et des températures de fonctionnement élevées de ces dernières⁴⁴. Un domaine où la pile PEM semble nettement tirer son épingle du jeu face à des technologies concurrentes (notamment les SOFC) est son temps de démarrage réduit (typiquement moins d’une minute). Alliée à la possibilité d’utiliser l’air comme vecteur de comburant et à une température de fonctionnement réduite, cette qualité en fait une solution adaptée à des applications d’auxiliaire de puissance occasionnelle, par exemple en complément d’un système onduleur-batteries pour le maintien de l’alimentation d’un système informatique ou d’un réseau d’appareils vitaux dans un contexte hospitalier. Le remplacement progressif de « groupes électrogènes » à essence ou diesel est aussi une voie de développement prometteuse, dans laquelle s’est notamment engagée la firme *Axane* par l’intermédiaire de son modèle *Mobixane* (présentée sur la photographie de la figure 1.23a) sur lequel nous reviendrons dans un chapitre prochain. Ces mêmes qualités font par ailleurs de la pile PEM le principal candidat au remplacement des moteurs

42. La puissance atteinte en pratique par la pile étant ici $\dot{W} = 300 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2} \times 800 \text{ cm}^2 \times 90 = 21,6 \text{ kW}$ soit une valeur inférieure de 28% aux 30 kW annoncés par le fabricant.

43. On parle alors de micro-cogénération.

44. Températures valorisables dans le cadre de systèmes à « cycles combinés » comme nous le verrons au cours du dernier chapitre.

Société	Applications	Puissances	Adresse Internet
<i>Axane</i>	<i>Backup</i> , stationnaire, Auxiliaires de puissance (APU).	0,5 → 20 kW	http://www.axane.fr/
<i>Ballard</i>	<i>Backup</i> , stationnaire, APU, transport.	0,3 → 150 kW	http://www.ballard.com/
<i>Helion</i>	Stationnaire, transport.	20 → 80 kW	http://www.helion-hydrogen.com/
<i>Hydrogenics</i>	<i>Backup</i> , stationnaire, transport.	4 → 65 kW	http://www.hydrogenics.com/power/products.asp
<i>Intelligent Energy</i>	Stationnaire, transport, APU.	1 → 100 kW	http://www.intelligent-energy.com/
<i>Nuvera Fuel Cells</i>	Stationnaire, transport, APU.	5 → 80 kW	http://www.nuvera.com/
<i>Paxitech</i>	Portable.	5 → 150 W	http://www.paxitech.com/
<i>Siemens</i>	Stationnaire, propulsion navale.	30 → 120 kW	http://www.siemens.com/
<i>UTC Power</i>	Stationnaire, transport.	80 → 400 kW	http://www.utcfuelcells.com/
<i>Z.S.W.</i>	Stationnaire, portable.	2 → 20 kW	http://www.zsw-bw.de/topics/fuelcells_en.html/

TABLE 1.6 – Principales sociétés impliquées dans la technologie PEM.

Avantages	Inconvénients
Utilisation de l'air comme comburant. Densités de puissance élevées. Applications variées. Temps de démarrage réduit.	Catalyseurs au platine. Gestion de l'eau problématique. Empoisonnement possible au CO.

TABLE 1.7 – Bilan technologique de la pile PEMFC.

à combustion interne sous les capots de véhicules de différentes tailles [18, 87]. Un exemple intéressant d'une telle réalisation pratique est le véhicule dénommé FCX Clarity fabriqué par la firme *Honda* (photographies 1.23b et 1.23c) et présenté pour la première au salon de l'automobile de Los Angeles en 2007. Équipée d'un stack de type PEMFC⁴⁵ de 100 kW, elle n'est disponible pour l'instant qu'en location dans le sud de la Californie et au Japon.

Pile à acide phosphorique (PAFC)

De toutes les technologies de piles à combustible, la pile à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell) est sûrement l'une des plus éprouvée, totalisant un nombre considérable d'heures de fonctionnement. Sa température opérationnelle proche de 200°C ainsi que la nature particulière de son électrolyte en limitent cependant l'utilisation aux installations stationnaires de production d'électricité et de chaleur pour la cogénération.

Les premières piles à combustible, celles fabriquées par WILLIAM GROVE, utilisaient comme milieu électrolyte de l'acide sulfurique. Ce n'est cependant qu'au début des années soixante que l'idée vint à ELMORE et TANNER de tenter l'expérience avec de l'acide phosphorique. Ils constatèrent que l'ajout d'une quantité de silice à la solution d'acide phosphorique permettait d'éviter une réduction intempestive de ce dernier et de produire de l'électricité en utilisant l'air comme support du comburant [80]. À partir de là, des travaux de développement furent menés notamment par la firme *Allis-Chalmers* à la demande de l'armée américaine, jusqu'à la mise au point en 1965 d'un prototype produisant 5 kW électriques (la pile en question est présentée sur la photographie de la figure 1.24a). Malgré quelques tentatives ultérieures d'adapter la technologie à des applications portables de faibles dimensions, les systèmes actuels sont concentrés sur des systèmes stationnaires de fortes puissances. Un exemple de système de ce type est présenté sur la figure 1.24b, il s'agit d'un système pile PAFC de 200 kW électrique commercialisé par la firme *ONSI*.

Fonctionnement La pile à acide phosphorique fonctionnant en dissociant du dihydrogène en milieu acide, ses deux demi-réactions sont les mêmes que celles d'une pile PEMFC (relations (1.29) et (1.30)). Sa tension d'équilibre

45. <http://world.honda.com/FCXClarity/specifications/index.html>

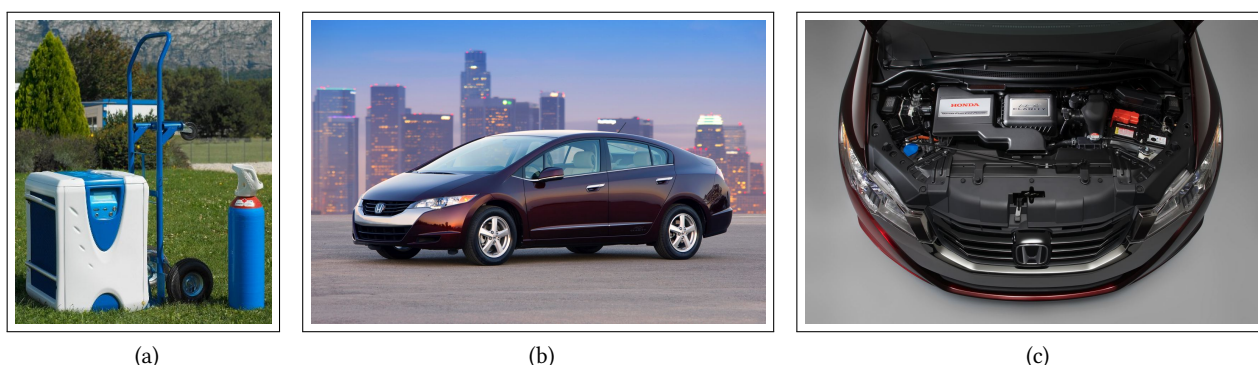


FIGURE 1.23 – (a) La pile Mobixane fabriquée par *Axane*, d'une puissance électrique de 2,5 kW. Photographie tirée de <https://www.hfpeurope.org/hfp/ga06-press-images>. (b) & (c) Modèle FCX Clarity de *Honda*.

standard est donc égale à $E_{rev}^{\circ} = 1,23$ V. L'électrolyte utilisé est par contre constituée d'acide phosphorique (PO_4H_3) concentré et emprisonné dans une matrice poreuse de carbure de silicium. Ce liquide visqueux possède une bonne conductivité aux ions H^+ lorsque sa température est élevée ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) mais se solidifie lorsque celle-ci est inférieure à 40°C . Cette particularité impose que la pile soit maintenue à une température suffisante même pendant ses phases d'arrêt, limitant ainsi son utilisation aux applications stationnaires.

Particularités Les piles de ce type sont souvent très encombrantes ⁴⁶, ajoutant ainsi à la difficulté de les utiliser hors d'installations sédentaires. Leur matériau électrolyte ne réagit pas avec le dioxyde de carbone, ce qui permet non seulement une utilisation directe de l'air ambiant, mais aussi de carburant issus de réformages préalables. Couplées à une température de fonctionnement très intéressante pour des applications de cogénération de chaleur, ces qualités en font clairement un système particulièrement adapté aux applications stationnaires.

Cette gamme de températures opérationnelles permet par ailleurs d'éviter deux problèmes inhérents aux piles PEMFC, la gestion de l'eau liquide produite à la cathode et un éventuel empoisonnement des catalyseurs à bases de platine par du monoxyde de carbone. Les catalyseurs utilisés dans les piles à acide phosphorique sont en effet le plus souvent constitués de plaques de carbone auxquelles sont ajoutés des grains de platine fixés grâce à du polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Performances En guise d'exemple pratique de performances d'une pile PAFC, nous présentons le cas d'un stack composé de 109 cellules produisant une puissance électrique de 10 kW. Ce système, développé en Corée du Sud par la firme *LG-Caltex Oil Corp.* (et photographié sur la figure 1.24c), fonctionne à une température 185°C et utilise comme catalyseur un mélange de platine, de fer et de cobalt [216]. Nous avons présenté sur la figure 1.25 les courbes d'évolution de la tension et de la densité de puissance électrique développée par cette pile.

Utilisations Comme dit précédemment et malgré leurs nombreux avantages techniques (nature du couple carburant/comburant, température de fonctionnement,...), les piles à acide phosphorique sont cantonnées, du fait de la nature particulière de leurs électrolytes, dans des applications sédentaires de production d'électricité et éventuellement de chaleur. Nous avons résumé dans le tableau 1.8 ce qu'il faut retenir sur la technologie des piles à acide phosphorique. À noter qu'il n'existe que peu de fabricants de piles PAFC et presque tous sont basés au Japon : *ONSI*, *Fuji Electric* et *Mitsubishi Electric* notamment.

46. La pile que nous allons tout de suite présenter en exemple (photographiée sur la figure 1.24c) pèse 2,5 tonnes pour une puissance électrique produite de 10 kW, ce qui aboutit, en négligeant les organes auxiliaires, à une puissance massique très réduite de $4 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

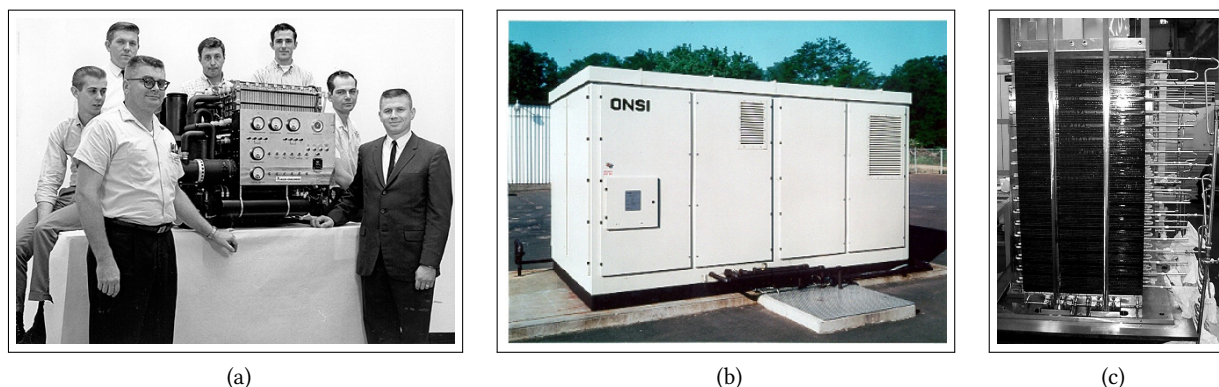


FIGURE 1.24 – (a) Prototype de pile à combustible à acide phosphorique ($\dot{W}_e \simeq 5$ kW) mis au point par *Allis-Chalmers* en 1965. (b) Pile à acide phosphorique PC25 de 200 kW vendue par la firme *ONSI* (filiale issue de la collaboration de *Toshiba* et de *UTC fuel cells*). (c) Pile PAFC de 10 kW (109 cellules) développée par l'entreprise *LG-Caltex Oil Corp.* [216].

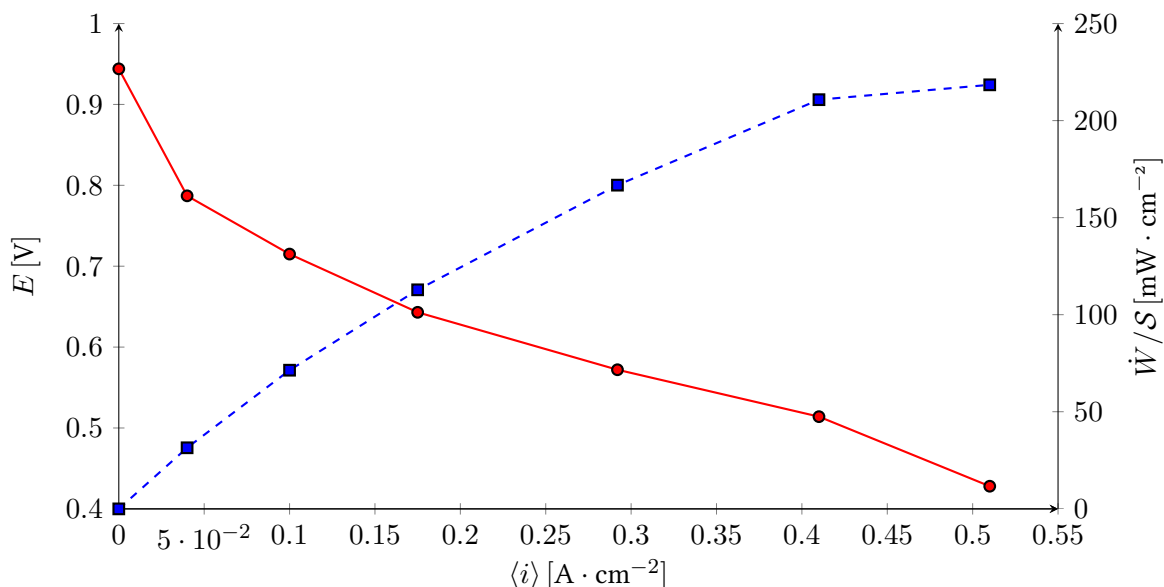


FIGURE 1.25 – Courbes de la tension E (trait plein) et de la densité de puissance \dot{W}/S (trait discontinu) en fonction de la densité de courant moyenne produite $\langle i \rangle$ pour une pile PAFC de 10 kW fonctionnant à 185°C à l’aide de catalyseurs relativement complexes (mélange Pt – Fe – Co). Données tirées de [216].

Pile au méthanol direct (DMFC)

Les piles à combustible au méthanol (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell) constituent une catégorie un peu à part puisque fonctionnant par consommation directe d’alcool méthylique (Méthanol, formule CH_3OH) sous forme liquide. Cette pile possède de nombreux points communs technologiques avec les piles à membranes fonctionnant au dihydrogène (§1.3.2), notamment la nature de l’électrolyte et la gamme de températures de fonctionnement. Le carburant utilisé, du méthanol liquide, pouvant être synthétisé à partir de gaz naturel, de pétrole ou de biomasse, l’utilisation de telles piles permet de s’affranchir de systèmes de réformage ou de stockage gazeux complexes. La toxicité importante du méthanol impose cependant une utilisation précautionneuse de ce carburant.

Les premières piles à combustible fonctionnant en oxydant directement du méthanol liquide furent développées dans le courant des années soixante par les firmes pétrolières *Shell* et *Esso* [54]. Le choix d’un milieu électrolyte acide fut dicté dès le début par le risque de voir le dioxyde de carbone produit par l’oxydation du méthanol (réaction (1.31) ci-dessous) se combiner avec une électrolyte alcaline pour former des ions carbonates (problème similaire à celui posé par l’alimentation en air d’une cathode de pile alcaline). De plus, l’eau produite l’étant à la cathode, elle peut être évacuée plus facilement par l’écoulement d’air transitant à cet endroit. Les premières électrolytes utilisées étaient composées d’une solution d’acide sulfurique, celui-ci présentant une bonne conductivité ionique pour des températures de fonctionnement réduites. La *Shell* mises au point en 1963 un prototype de pile DMFC utilisant un mélange circulant d’acide sulfurique et de méthanol comme électrolyte. Fonctionnant à 60°C, ce système composé de 40 cellules produisant une puissance électrique de 300 W sous une tension totale de 12 V (\rightarrow 0,3 V par cellule). Un prototype similaire fut développé par *Esso* en 1966. Destiné à l’armée américaine, celui-ci produisait 60 W électriques. Les premières piles utilisant une membrane polymère de type

Avantages	Inconvénients
Utilisation possible en cogénération.	Fonctionnement stationnaire seulement.
Pas d’empoisonnement au CO/CO_2 .	Encombrement important.
Pas de problèmes avec l’eau à la cathode.	Catalyseurs à base de platine.

TABLE 1.8 – Bilan technologique de la pile PAFC.

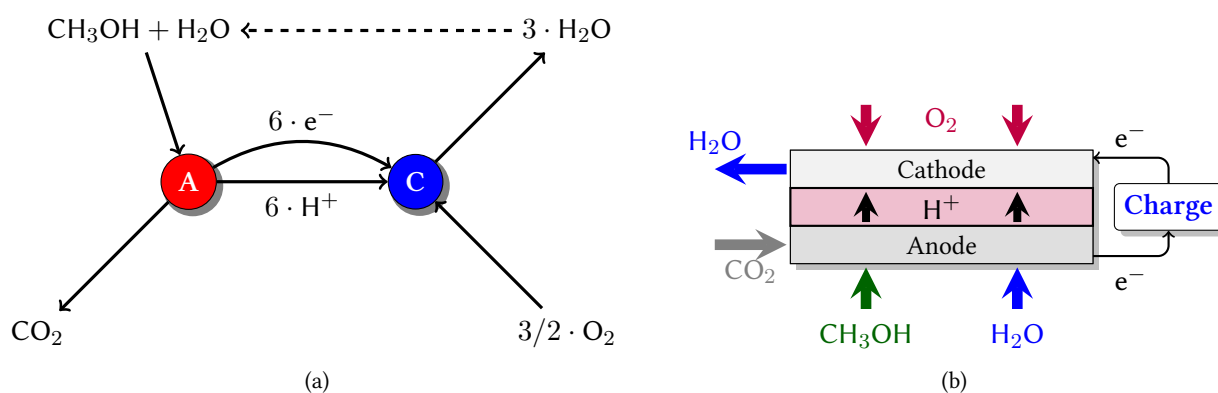


FIGURE 1.26 – (a) & (b) Fonctionnement d'une pile de type DMFC.

Nafion[®] comme électrolyte furent mis au point beaucoup plus tard, en 1992, lors d'une collaboration entre le *Jet Propulsion Laboratory* (JPL⁴⁷) et l'université de Californie du Sud (USC⁴⁸) [185].

Fonctionnement Dans ce type de pile, le méthanol est généralement mélangé à de l'eau liquide et injecté à l'anode où ce mélange est oxydé selon la première demi-réaction (Figure 1.26) :



Les ions H^+ traversent l'électrolyte et viennent réduire le dioxygène à la cathode selon le même processus que dans les piles PEMFC (réaction (1.30)). La réunion des deux demi-réactions précédentes se ramenant à celle de combustion du mélange éthanol/eau dans le dioxygène :



La température d'ébullition relativement faible du méthanol à pression atmosphérique ($\simeq 65^{\circ}\text{C}$) limite la température d'utilisation de telles piles à environ 70°C , et ce afin d'éviter une trop grande proportion de phase gazeuse du carburant. Cette température de fonctionnement réduite permet de plus de ralentir les phénomènes de corrosion inhérents à l'utilisation de milieux acides.

Comme nous l'avons fait pour les autres piles à carburant liquide, nous pouvons calculer l'énergie contenue *a priori* dans un volume donné de ce carburant, en commençant par l'énergie électrique molaire :

$$N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^{\circ} = 6 \times 96\,485 \times 1,21 \simeq 700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.33)$$

soit une énergie massique :

$$\frac{N_e \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^{\circ}}{\mathcal{M}_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{6 \times 96\,485 \times 1,21}{32,042} \simeq 21,861 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1.34)$$

globalement comprise entre celle de l'hydrazine et celle de l'hydrure de bore, bien que plus proche de la première. Afin de limiter autant que possible les phénomènes de *cross-over* du carburant (voir le paragraphe qui suit), la concentration massique du méthanol dans l'eau est généralement limitée à $\simeq 5\%$, ce qui induit une énergie volumique stockée d'environ $1,1 \text{ kJ}$ pour un litre de carburant, soit une densité très faible en regard de celles relatives aux piles à hydrazine et à hydrure de bore vues précédemment.

47. <http://www.jpl.nasa.gov/>.

48. <http://www.usc.edu/>.

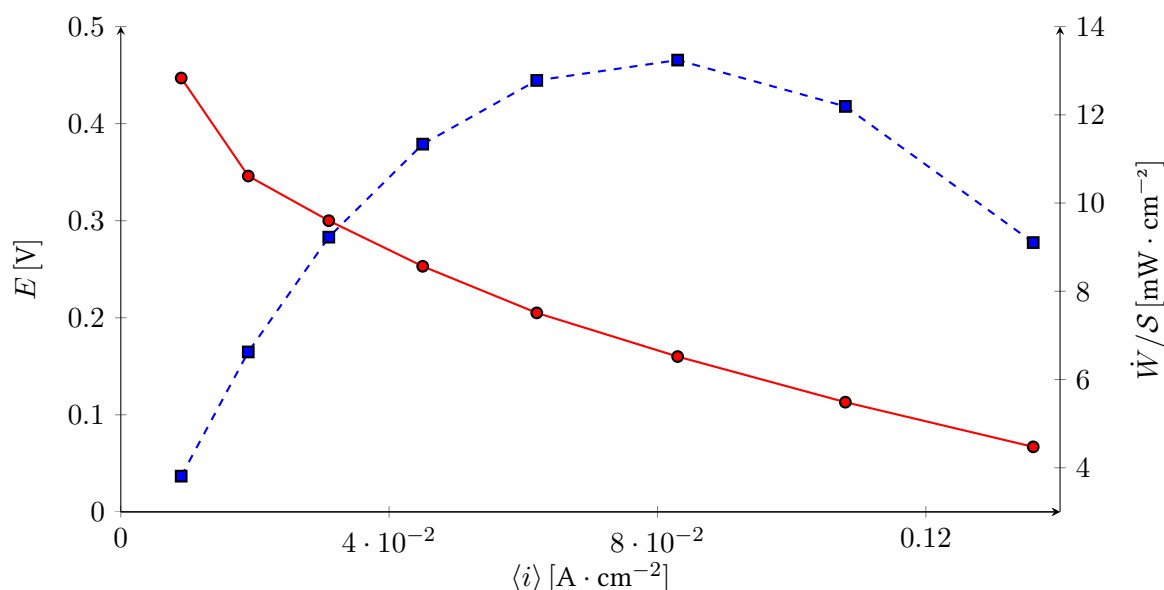


FIGURE 1.27 – Courbes de la tension de cellule E et de la densité surfacique de puissance \dot{W}/S en fonction de la densité de courant moyenne produite $\langle i \rangle$ pour une pile DMFC fonctionnant à 70°C [179].

Particularités La température de fonctionnement relativement basse de cette pile impose l'utilisation de catalyseurs en platine, auxquels on ajoute le plus souvent du ruthenium afin d'éviter l'apparition de produit de réactions parasites. La présence de tels catalyseurs a bien entendu un impact financier important, d'autant plus important que les densités de courant faibles de ces piles nécessitent de plus grandes concentrations de ces catalyseurs.

L'électrolyte utilisé dans ce type de pile est généralement acide et prend la forme d'une membrane polymère. Des électrolytes liquides sont plus rarement utilisés. Le principal défaut des électrolytes polymères est leur faible étanchéité au méthanol qui induit un phénomène de « *cross-over* », c'est-à-dire de transfert direct d'une fraction de celui-ci ($\simeq 10\%$) de l'anode vers la cathode sans production de courant. Contrairement à ce qui se passe au cœur des piles alcalines, le transfert des charges ioniques est ici établi dans le même sens que le phénomène de *cross-over* et a tendance à aggraver ce dernier. Paradoxalement, ce effet diminue avec la densité de courant produite, du fait d'une plus grande consommation du méthanol à l'anode ce qui implique une plus faible activité chimique de celui-ci [109]. Les travaux les plus récents visant à limiter cet effet de perméation ont abouti à la mise au point de membranes plus étanches, mais aussi plus résistantes aux passages des ions, diminuant ainsi le rendement effectif du système.

Performances Ce genre de désagrément, allié aux surtensions importantes aux électrodes, induisent une efficacité globale médiocre, aux alentours de 20% [109, 183]. Comme exemple de performances d'un tel système, nous avons présenté sur la figure 1.27 un exemple de caractéristiques tension/courant et puissance/courant pour une pile DMFC fonctionnant à une température de 70°C (détails techniques consultable dans [179]).

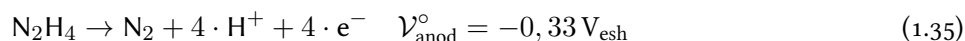
Avantages	Inconvénients
Bonne densité de puissance volumique. Carburant issu de sources variées.	Catalyseurs à base de platine. Performances médiocres. Carburant toxique.

TABLE 1.9 – Bilan technologique de la pile DMFC.

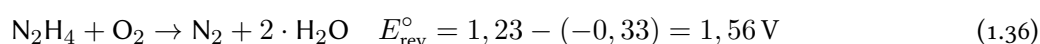
Utilisations Les températures basses de ces piles ainsi que le faible volume pris par le carburant (car en phase liquide) permettent néanmoins des temps de démarrage réduits et en favorisent l'utilisation dans le cadre d'applications portables (téléphones, ordinateurs, etc.) [109].

Pile échangeuse de protons à hydrazine (DHFC)

Nous avons vu précédemment que des carburants liquides tels que l'hydrazine peuvent être utilisés directement dans une pile à combustible alcaline. Il existe par ailleurs une autre manière de les utiliser, à l'aide de piles échangeuses de protons [73, 214]. Ainsi, dans le cas de l'hydrazine, la première demi-réaction à l'anode s'écrira :



les quatre ions et électrons réduisent alors le dioxygène selon la même demi-réaction cathodique que dans une pile PEM (réaction (1.30) page 32). La réaction globale s'écrit alors simplement :



L'énergie volumique portée par le carburant peut alors être combinée avec la possibilité d'utiliser simplement de l'air comme comburant. Cependant, les oxydations/réductions en milieu acide à basses températures nécessitent comme précédemment l'utilisation de catalyseurs à base de platine. Cette solution technologique combine alors logiquement certains avantages et inconvénients des deux technologies (DHFC et PEMFC).

Piles microbiennes (MFC)

Les piles échangeuses de protons vues jusqu'à maintenant (PEMFC, PAFC, DMFC/DEFC), du fait de la nature acide de leur milieu électrolyte et de leur température de fonctionnement réduite, nécessitent toutes l'utilisation de catalyseurs à bases de métaux nobles, onéreux et rares. Le platine étant sans doute l'exemple le plus frappant, un prix prohibitif (entre 50 et 70 \$ · g⁻¹) se conjuguant avec des ressources naturelles limitées (production totale annuelle d'environ 200 tonnes⁴⁹) [215]. Ainsi, autant pour des raisons économiques à court terme que pour des raisons de durabilité⁵⁰ à long terme, la mise au point de substituts au platine dans les catalyseurs de ces piles semble une étape inévitable sur le chemin de la généralisation de cette technologie. Dans cette voie, plutôt que de se focaliser sur des alliages métalliques complexes dont la généralisation risque à terme de poser les mêmes problèmes que ceux relatifs au platine, des recherches sont menées depuis quelques années, et visent à la mise au point de catalyseurs de nature organique. Les phénomènes de catalyse étant alors assurés par des bactéries, on parle alors de « pile à combustible microbienne » (MFC : Microbial Fuel Cell) [76, 77] et de « biocatalyse » [47].

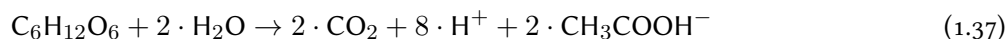
Le phénomène de production de courant électrique par des organismes vivant fut observé pour la première fois en 1910 en Angleterre par MICHAEL CRESSE POTTER, professeur de botanique. L'idée de produire de l'électricité à l'aide de systèmes biologiques est quant à elle attribuée à COHEN [61], qui connecta en 1931 en série des biopiles jusqu'à obtenir une tension de 35 V [177]. Comme pour d'autres types de piles à combustible (AFC, PEMFC), l'étape suivante du développement de cette technologie fut franchie sous l'impulsion de l'agence spatiale américaine, la NASA, qui cherchait dans les années soixante un moyen de produire de l'électricité dans ses engins spatiaux tout en recyclant les déchets organiques produits par l'équipage. En 1963 est apparue sur le marché la première pile biologique sensée servir à l'alimentation électrique de radios et autres petits matériels [177]. Le coût alors réduit des carburants fossiles fit de cette tentative un échec commercial. Le concept revint brièvement sur le devant de la scène lors des chocs pétroliers des années soixante-dix/quatre-vingt, mais les performances des piles à combustible biologiques étaient alors si nettement inférieures à celles de leurs consœurs « classiques » que la technologie en resta là encore au stade expérimental [77]. L'intérêt le plus récent pour ce type de pile provient de la conjonction de la prise de conscience des ressources limitées en métaux nobles et d'avancées scientifiques importantes permettant le transfert direct d'électrons des bactéries à l'électrode, sans la présence de médiateurs

49. Le premier producteur mondial de platine est l'Afrique du Sud (~ 80%), suivie de la Russie (~ 10%), les États-Unis, le Canada et le Zimbabwe [215].

50. Terme pris dans le même sens que dans l'expression « développement durable », c'est-à-dire correspondant au mot anglais *sustainable*.

électrochimiques coûteux et peu pérennes traditionnellement indispensables. Bien qu'évoluant encore très en deçà des performances des piles PEMFC usuelles ($\sim 0,1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), les piles microbiennes sont sans doute une des technologies les plus prometteuses en termes de durabilité et de coûts de fabrication.

Fonctionnement La majorité des piles à combustible microbiennes n'utilisent en réalité des catalyseurs organiques que lors de l'oxydation du carburant à l'anode, la réduction à la cathode se basant souvent sur des catalyseurs métalliques traditionnels [77]. Dans ce genre de cas, un carburant organique comme le glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) auquel on ajoute généralement de l'eau est décomposé par le film bactérien en dioxyde de carbone, ions H^+ et ions acétate selon la demi-réaction :



Le dioxygène utilisé comme comburant à la cathode peut alors être réduit par les ions H^+ de la même manière que dans une pile PEMFC. La différence principale avec une pile traditionnelle est que l'oxydation du glucose est ici effectuée par un film bactérien (ou biofilm) déposé à la surface de l'électrode. Étant donnée la nature identique des charges ioniques (ions H^+), l'électrolyte utilisée dans ce type de pile est constitué du même matériau que dans une pile échangeuse de protons de type PEMFC ou DMFC. Il existe par ailleurs d'autres modes de fonctionnement incluant un processus de réduction du comburant par biocatalyse à la cathode [76, 77].

Performances Un état de l'art des performances actuelles de piles microbiennes est disponible dans les références [76, 77]. Sans entrer plus dans les détails dans le cadre de cette thèse, on retiendra tout de même que les densités de courant actuellement atteintes par ce type de pile est encore très en deçà ($\sim 0,004 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) de celles obtenues à l'aide de catalyseurs métalliques à base de métaux nobles. Néanmoins, le caractère durable de ce type de pile en fera sans aucun doute dans le futur une solution incontournable dans nombre d'applications nécessitant à la fois une production d'énergie et un processus chimique spécifique (traitement des eaux usées par exemple).

1.4 Synthèse

Au vu des points communs et des spécificités de chaque type de pile à combustible, il est maintenant possible de souligner quelques faits principaux les concernant. Nous cherchons ici à présenter de la manière la plus synthétique possible les points importants à retenir concernant la pile à combustible. À noter que nous avons rassemblés dans le tableau 1.11 les principaux avantages et inconvénients de la plupart des technologies de piles que nous venons de voir.

1.4.1 Fonctionnement

La pile à combustible peut être vue comme un genre très particulier de moteur, car produisant du travail (électrique) à partir d'un processus de combustion d'un carburant et d'un comburant donnés. À la différence des moteurs à combustion interne, la pile à combustible produit de l'énergie utile de manière non seulement directe, mais aussi silencieuse (Le seul bruit produit par un système pile à combustible est dû à ses organes auxiliaires comme les pompes, vannes, ventilateurs, etc.). Le vrai handicap des piles à combustible dans ce domaine est lié à leurs durées de fonctionnement encore faibles par rapport à d'autres modes de production d'énergie électrique comme les turbines ou les moteurs à combustion interne. La comparaison des performances énergétiques de la pile à celles d'autres technologies est une question trop complexe pour être abordée ici et fera l'objet de tentatives de réponses au cours de chapitres ultérieurs.

1.4.2 Carburants

Bien que les types les plus répandus de piles usent du dihydrogène comme carburant, certaines peuvent être alimentées différemment (par exemple avec du gaz naturel) tandis que d'autres enfin consomment des carburants qui leurs sont propres (hydrazine, méthanol ou hydrure de bore). Les produits de réaction sont généralement inertes et les températures de combustion souvent réduites empêchent la production de rejets polluants de type

Type	Anode		Cathode		Pile					
	Oxydant	Réducteur	Réaction	\mathcal{V}_a [V _{esh}]	Oxydant	Réducteur	Réaction	\mathcal{V}_c [V _{esh}]	Réaction	E_{rev}° [V]
AFC (H ₂)	4 · H ₂ O	2 · H ₂ + 4 · OH ⁻	(1.10) page 16	-0,83	O ₂ + 2 · H ₂ O	4 · OH ⁻	(1.11) page 16	0,40	(1.12) page 16	1,23
DBFC	NaBO ₂ + 6 · H ₂ O	NaBH ₄ + 8 · OH ⁻	(1.14) page 19	-1,24	2 · O ₂ + 4 · H ₂ O	8 · OH ⁻	(1.11) page 16	0,40	(1.13) page 19	1,64
DHFC (alc)	NaBO ₂ + 6 · H ₂ O	NaBH ₄ + 8 · OH ⁻	(1.14) page 19	-1,24	4 · H ₂ O ₂	8 · OH ⁻	(1.16) page 21	0,87	(1.13) page 19	2,11
	N ₂ + 4 · H ₂ O	N ₂ H ₄ + 4 · OH ⁻	(1.18) page 22	-1,16	O ₂ + 2 · H ₂ O	4 · OH ⁻	(1.11) page 16	0,40	(1.19) page 22	1,56
	N ₂ + 4 · H ₂ O	N ₂ H ₄ + 4 · OH ⁻	(1.18) page 22	-1,16	2 · H ₂ O ₂	4 · OH ⁻	(1.16) page 21	0,87	(1.19) page 22	2,03
MCFC	H ₂ O + CO ₂	H ₂ + CO ₃ ²⁻	(1.20) page 25	-	1/2 · O ₂ + CO ₂	CO ₃ ²⁻	(1.21) page 25	-	(1.22) page 25	1,02
	2 · CO ₂	CO + CO ₃ ²⁻	(1.23) page 25	-	1/2 · O ₂ + CO ₂	CO ₃ ²⁻	(1.21) page 25	-	(1.24) page 25	1,04
	H ₂ O	H ₂ + O ₂ ⁻	(1.27) page 27	-0,11	1/2 · O ₂	O ₂ ⁻	(1.26) page 27	1,12	(1.12) page 16	1,23
SOFC	2 · H ₂ O + CO ₂	CH ₄ + 4 · O ²⁻	-	?	1/2 · O ₂	O ²⁻	(1.26) page 27	1,12	-	?
PEMFC,PAFC	2 · H ⁺	H ₂	(1.29) page 32	0,00	1/2 · O ₂ + 2 · H ⁺	H ₂ O	(1.30) page 32	1,23	(1.12) page 16	1,23
PEMFC	2 · H ⁺	H ₂	(1.29) page 32	0,00	H ₂ O ₂ + 2 · H ⁺	2 · H ₂ O	-	1,76	-	1,76
DMFC	CO ₂ + 6 · H ⁺	CH ₃ OH + H ₂ O	(1.31) page 39	0,02	3/2 · O ₂ + 6 · H ⁺	3 · H ₂ O	(1.30) page 32	1,23	(1.32) page 39	1,21
DHFC (acide)	N ₂ + 4 · H ⁺	N ₂ H ₄	(1.35) page 41	-0,33	O ₂ + 4 · H ⁺	2 · H ₂ O	(1.30) page 32	1,23	(1.19) page 22	1,56

TABLE 1.10 – Couples « redox » et potentiels d'électrodes standards ($p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T^\circ = 25^\circ\text{C}$) relatifs aux principaux types de piles à combustible.

	AFC	DBFC	DHFC	MCFC	SOFC	PEMFC	PAFC	DMFC	MFC
Performances	++	+	++	+	++	++	+	-	-
Durée de vie	++	?	+	++	++	-	++	-	?
Utilisation de l'air	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Carburant toxique	+	+	--	+	+	+	+	--	+
Empoisonnement	CO ₂	CO ₂	CO ₂	SO ₂ ,H ₂ S	SO ₂ ,H ₂ S	CO		CO	
Cogénération	-	-	-	++	++	-	+	-	-
Coût des catalyseurs	++	+	+	+	+	--	--	--	++

TABLE 1.11 – Caractéristiques importantes des principaux types de piles présentés précédemment.

NO_x. Cependant, l'utilisation de produits carbonés comme carburant (gaz naturel, méthanol liquide, etc.) se traduit toujours par une production de dioxyde de carbone. Par ailleurs, la production d'hydrogène étant parfois basée sur l'utilisation d'hydrocarbures (réformage), il est hâtif de conclure au caractère non polluant des piles utilisant ce carburant. Certaines piles peuvent consommer directement du carburant liquide, ce qui peut en permettre de simplifier un stockage et une utilisation plus aisée, notamment pour des systèmes embarqués (transport ou portables). Ce gain d'encombrement se traduit malheureusement par des difficultés pratiques de conception, de manipulation (carburants toxiques : hydrazine, méthanol), ainsi que par des pertes de performances parfois notables (DMFC). Enfin, la combustion de produits issus de la biomasse est possible notamment dans la piles fonctionnant à haute températures mais ce, à condition de filtrer les résidus de soufre éventuels qui polluent les catalyseurs à base de nickel utilisés par ces piles.

1.4.3 Constitution

La pile en elle-même est un système de constitution simple, ne comportant pas de pièces en mouvement où d'articulations mécaniques quelconques. Cependant, nonobstant la présence d'organes auxiliaires plus compliquées (pompes, compresseur, etc.), la nature des matériaux constituant certaines piles peut parfois être très complexe du point de vue de leurs compositions (mélanges) et/ou de la nature des constituants (terres rares, métaux nobles, etc.). Ces complications ont un impact économique immédiat, mais peuvent aussi influencer sur l'avenir de la technologie en question si l'un des composants n'est disponible qu'en quantités limitées (platine [215]). Une idée à la fois prometteuse et novatrice consiste à remplacer les phénomènes de catalyse électrochimique traditionnels (c'est-à-dire basés sur l'utilisation de métaux nobles) par des processus de biocatalyse utilisant l'action de bactéries pour faciliter les mécanismes de dissociation électrochimique [76].

1.4.4 Utilisations

Les utilisations possibles de la pile à combustible sont très variées et tendent encore à se diversifier. On peut néanmoins souligner que les recherches actuelles se concentrent dans quelques directions principales.

Transport Le premier objectif visé dans ce contexte est tout simplement le remplacement des moteurs à combustion de type essence ou diesel sous les capots des véhicules individuels, collectifs (bus) ou de transport routier (camions). Cette application se heurte dans la pratique à nombre de problèmes techniques complexes qui concernent non seulement le stockage de l'hydrogène sous pression dans le véhicule (sécurité), mais aussi la mise en place d'infrastructures de distribution de ce carburant qui soient comparables à celles de l'essence ou du diesel. De plus, la durée de vie des piles à combustible et leur difficultés à répondre seules à des appels de puissances brusques et importants nécessitent en réalité de reconcevoir entièrement les architectures énergétiques des véhicules (hybridation de sources, utilisation de batteries, de supercondensateurs, etc.).

Certains travaux cherchent par ailleurs à remplacer les moteurs diesel des locomotives ferroviaires [31], bien que l'électrification des voies ferrées constitue une alternative, si ce n'est plus abordable dans l'immédiat, en tout cas plus durable à long terme.

L'aviation nécessitant des puissances embarquées très importantes, la pile à combustible n'a été que très peu

testée pour l'instant dans ce contexte, si ce n'est à bord de petit avions⁵¹ (mono ou bi-places). Pour des engins plus lourds, des études théoriques toutes aussi futuristes que prometteuses commencent cependant à voir le jour [134].

Il est par contre un secteur des transports dans lequel la pile à combustible pourrait assez rapidement se montrer adaptée : la propulsion navale. En effet, notamment dans le cas des navires de grandes tailles (paquebots, porte-conteneurs, méthaniers, pétroliers, *etc.*) les puissances embarquées sont très importantes (plusieurs dizaines de MW électriques), les durées de fonctionnement élevées, et les appels de puissances *a priori* peu fréquents. Pour ce type d'applications, les machines à vapeur du XIX^e siècle ont progressivement laissé leur place aux moteurs diesel de fortes puissances, qui ont eux-mêmes ces dernières années été remplacés par des turbines à gaz spécifiques, appelées *Aeroderivative Gas Turbines*⁵². Celles-ci sont de plus en plus souvent associées en cycles combinés à des turbines vapeurs. Nous reviendrons au cours du dernier chapitre sur la problématique du cycle combiné avec une pile à combustible mais nous pouvons dès maintenant supposer qu'étant données les promesses d'efficacités énergétiques des piles fonctionnant à hautes températures (SOFC notamment), les performances des systèmes embarqués dans les navires de tonnages importants peuvent sans doute encore être améliorées par le remplacement de ces turbines par des piles à combustible de tailles adaptées.

Systèmes portables L'idée d'utiliser la pile à combustible pour alimenter des systèmes de petites tailles (téléphones, ordinateurs portables, *etc.*) est assez récente. À cause de contraintes d'encombrement, les piles utilisant du carburant liquide (méthanol ou éthanol, hydrure de bore) font l'objet d'intérêts appuyés, malgré leurs performances plutôt médiocres (dans le cas des piles DMFC principalement). Une fois les problèmes de miniaturisation en partie résolus, nul doute que leur fonctionnement silencieux et la possibilité de les recharger très rapidement feront des piles à combustible une alternative intéressante aux batteries utilisées jusqu'à maintenant dans ce genre de système.

Installations sédentaires Dans le cadre de systèmes stationnaires de production d'électricité, la pile à combustible ne peut tirer son épingle du jeu face aux solutions actuelles (nucléaires, turbines à gaz) qu'au sein d'infrastructures énergétiques beaucoup plus décentralisées que celles existantes actuellement. En imaginant en effet un grand nombre de centrales de petites tailles (quelques centaines de kW électriques) réparties sur tout un territoire, les piles fonctionnant à hautes températures peuvent sûrement se présenter comme une solution très intéressante, du fait de la grande variété des carburants utilisables (y compris ceux issus de l'exploitation de la biomasse), de l'absence de nuisances sonores résultantes, de leur excellente efficacité et la possibilité de les utiliser à la fois en cycle combiné avec d'autres systèmes et en cogénération de chaleur pour l'habitat.

Le deuxième type d'applications sédentaires dans lequel la pile à combustible peut constituer une alternative crédible est celui des générateurs de secours. La contrainte principale dans ce cas est le temps de démarrage réduit, ce qui limite le choix aux piles fonctionnant à basses températures, PEMFC par exemple. Enfin, le cas des générateurs portables visant à alimenter des installations temporaires (concerts, tournages de films) est lui aussi très intéressant et la pile PEM peut sans doute assez rapidement prendre la place des traditionnels et bruyant groupes électrogène à essence.

51. <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/59252.htm>.

52. http://www.gepower.com/prod_serv/products/aero_turbines/en/index.htm.

Analyse thermodynamique globale de la pile à combustible

Considérant dans ce chapitre la pile à combustible seule, c'est-à-dire dépourvue de ses organes auxiliaires, nous en établissons les bilans d'énergie et d'entropie afin d'en exprimer les performances : puissance et efficacité énergétique. Après avoir démontré l'équivalence fondamentale entre une machine de Carnot et une pile réversible, nous appliquons à cette dernière une analyse thermodynamique dite « en dimensions finies » et introduisons ainsi la notion de pile endoréversible. Enfin, usant du formalisme exergétique, nous étendons la comparaison entre une pile à combustible et une machine thermique aux fonctionnements irréversibles et identifions la production interne d'entropie qui en résulte aux surtensions électriques caractéristiques du fonctionnement réel d'une pile. Le résultat final de cette démarche est la possibilité d'utiliser la courbe de polarisation d'une pile réelle afin d'estimer les performances énergétiques et exergétiques.

2.1 Introduction

2.1.1 Problématiques

Le choix pertinent des organes auxiliaires accompagnant une pile à combustible ne peut se faire sans un minimum de connaissances du fonctionnement de tous ces systèmes et des liens énergétiques qu'ils entretiennent les uns avec les autres. Nous nous proposons d'étudier par une approche thermodynamique simple les performances de chacun de ces composants et celles du « système pile à combustible » formé par leur union. La démarche choisie combine l'analyse exergétique [24, 34, 82], à l'analyse « en dimensions finies » dont l'objet est d'introduire de manière explicite¹ dans les calculs le caractère fini des dimensions de chaque composant [79]. Les dimensions en question sont évidemment de natures spatiales — surfaces de transfert notamment — mais aussi temporelles du fait par exemple des valeurs maximales de débits de fluides, raisonnements et de principes permettant un choix rationnel et pertinent des organes auxiliaires, tout en se limitant à un formalisme mathématique simple, facilement applicable par quiconque. Le revers de la médaille d'une telle approche est l'introduction de grandeurs et de diagrammes particuliers dont l'abord n'est pas particulièrement aisé, mais dont l'utilisation se révèle avec le temps à la fois performante et instructive.

D'un point de vue général, les analyses thermodynamiques de piles à combustible embrassent des travaux d'objectifs et de complexités très variés. Il est courant de les distinguer en différentes catégories, dépendantes par exemple du niveau de complexité de la description [84]. En nous basant sur les mêmes critères, nous séparerons nous aussi :

- les études « dimensionnelles » dans lesquelles une au moins des dimensions du système est discrétisée et étudiée localement ;
- les études « globales » (qualifiées parfois d'adimensionnelles ou de « 0 D ») qui ne s'intéressent qu'aux échanges globaux du système avec son milieu extérieur. Ce travail de thèse s'inscrit pleinement dans cette dernière catégorie, les différentes dimensions n'étant manipulées que comme des variables internes de modèles globaux.

1. Nous qualifions ici d'*explicite* tout calcul ou analyse pouvant se passer de l'utilisation de modèles numériques complexes, requérant par l'exemple la résolution de problèmes de mécanique des fluides ou d'électrochimie.

Pour une revue des analyses multidimensionnelles, on se reportera par exemple à FEIDT *et al.* [84].

Peut-être du fait de sa nature un peu particulière (fonctionnement globalement isotherme et isobare) en regard de celles d'autres systèmes de conversion d'énergie comme les moteurs thermiques, la pile à combustible ne semble pas avoir fait l'objet d'études thermodynamiques aussi approfondies. Ainsi, passé le début des années soixante qui vit naître de vives discussions sur le positionnement des performances de la pile par rapport à celles d'une machine thermique fonctionnant dans les mêmes conditions [72, 124], les descriptions thermodynamiques de celle-ci se sont souvent contentées d'exprimer dans le vocabulaire idoine des résultats issus de modèles usuels [13, 69]. Cette démarche, fréquemment rencontrée dans la littérature, n'est pas forcément la plus efficace qui soit lorsque l'on cherche à dimensionner tel ou tel composant, auxiliaire ou non, du système pile à combustible.

Le concepteur d'un tel système ne dispose en effet pas toujours d'un tel modèle. De plus, ce dernier n'est le plus souvent pas conçu initialement pour une tâche de dimensionnement, ce qui peut induire des temps de calcul prohibitifs pour obtenir les grandeurs recherchées (comme présenté schématiquement sur la figure 2.1). Un travail judicieux de conception d'un système pile à combustible, et plus précisément de choix des organes auxiliaires principaux, doit pouvoir s'appuyer sur quelques règles de calculs simples, facilement programmables. Tous les phénomènes physico-chimiques présents au sein de la pile n'ont par ailleurs pas tous la même importance et les mêmes conséquences sur le choix de ces auxiliaires. Ceci implique la recherche d'un degré de complexité adéquat aux modèles utilisés pour représenter le comportement de la pile.

En nous basant sur une approche « traditionnelle » de l'analyse thermodynamique, nous commencerons par établir les différents bilans d'énergie et d'entropie de la pile dont le fonctionnement est supposé isobare et isotherme. Nous verrons que l'étude attentive de ces bilans fait émerger à elle seule de nombreuses questions intéressantes, qui n'ont à notre avis pas toutes bénéficiées d'attentions suffisantes. Nous allons voir en effet que même concernant l'analyse, *a priori* très simple, d'une pile réversible, c'est-à-dire idéale d'un point de vue thermodynamique, certaines interrogations restent en suspens. Après avoir exprimé notre point de vue sur certaines d'entre elles, nous verrons quels profits tirer de l'analyse de notre système à l'aide d'un outil par ailleurs très courant dans le domaine énergétique : la thermodynamique en dimensions finies [5, 23, 24]. Le principal résultat de cette approche étant la définition, inédite jusqu'alors, d'une pile à combustible *endoréversible* [197].

Puis, après avoir relié la courbe de polarisation d'une pile réelle à sa production interne d'entropie, nous introduirons la notation exergetique qui permet, par sa grande polyvalence, un traitement à la fois complet et homogène du système pile à combustible [24, 34]. Quelques applications pratiques à des piles réelles déjà présentées au cours du premier chapitre nous permettront alors d'ouvrir la voie à l'étude du système réel dans son ensemble.

2.1.2 Hypothèses initiales

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que la pile à combustible est un système qui échange à la fois de la matière (ses réactifs et produits de réaction) et de l'énergie (énergie électrique W et thermique Q) avec son environnement. Du point de vue thermodynamique, il s'agit donc d'un système ouvert (voir le schéma de la

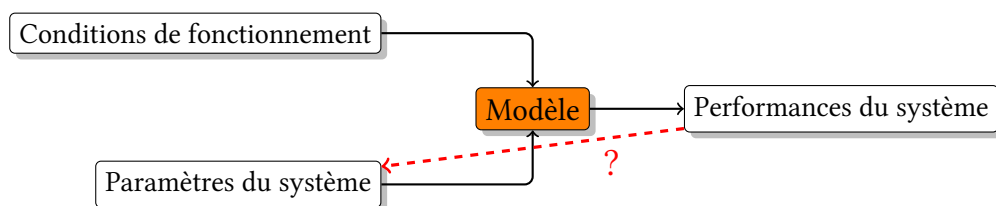


FIGURE 2.1 – Un modèle destiné à quantifier les performances du système à partir de ses paramètres intrinsèques (dimensions) n'est pas forcément adapté à une démarche inverse visant à l'estimation de ces mêmes paramètres en fonction de performances désirées.

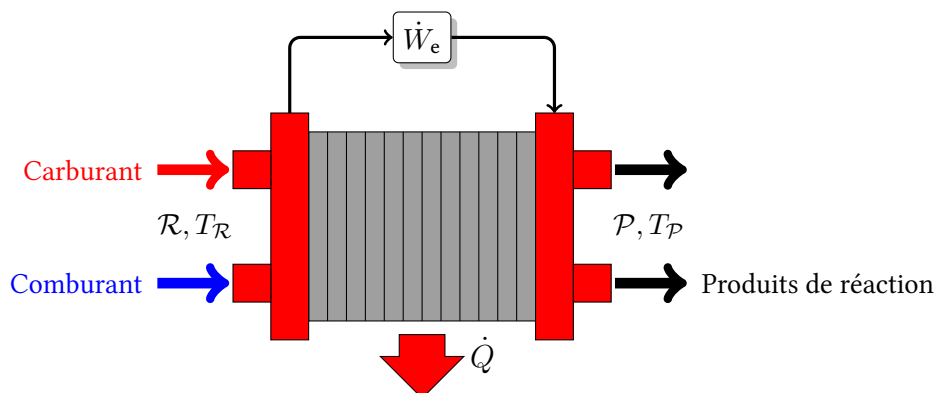


FIGURE 2.2 – Représentation simple d’une pile à combustible, supposée isotherme et isobare à T et p et échangeant des fluides parfaits.

figure 2.2) hébergeant une réaction chimique exothermique que nous décrivons dans la suite par la relation :



avec A les composants intervenant dans la réaction, \mathcal{R} et \mathcal{P} qui représentent respectivement l’ensemble des réactifs et des produits de cette réaction, et ν_i leurs coefficients stœchiométriques respectifs. La pile est considérée pour l’instant comme un système isotherme et isobare fonctionnant à la température T et à la pression p . On supposera par ailleurs dans la suite que les gaz se comportent tous comme des gaz parfaits.

2.1.3 Rendement et efficacité

La quantification des performances des systèmes étudiés dans cette thèse passe par l’utilisation de deux critères fondamentaux, appelés « rendement » et « efficacité ». Afin d’éviter les habituelles confusions et incertitudes concernant ces deux notions, nous allons dès à présent en donner des définitions claires et précises. Nous conformant dans la suite au formalisme utilisé notamment par BOREL² [34], nous désignerons par **efficacité**, notée η :

Le rapport d’une ou plusieurs grandeur(s) utile(s) produite(s) par un système, à une ou plusieurs grandeur(s) de même dimension consommée(s) par celui-ci pour cette tâche.

Les grandeurs en question peuvent être des énergies ou des exergies selon le cas. Un tel critère est à la fois arbitraire (c’est nous qui décidons quelles grandeurs sont utiles) et peut en toute généralité prendre une valeur quelconque, inférieure ou non à l’unité. Des systèmes tels qu’un pompe à chaleur ou une machine frigorifique peuvent couramment disposer d’efficacités³ dont les valeurs sont supérieures à 1 [24, 34]. Dans la pratique, l’efficacité énergétique est souvent utilisée dans un contexte économique, par exemple lorsque l’énergie apportée par le carburant est liée à un coût et que le travail produit induit une recette. Dans un moteur à combustion interne par exemple, l’énergie consommée est souvent rapportée à la quantité de carburant injectée, sans faire mention de l’air, composant pourtant indispensable à toute réaction de combustion. Ceci est du principalement au fait que l’air n’implique normalement pas de dépense spécifique et n’influence donc pas l’efficacité du système, dans le sens où elle est définie.

Appliquée à l’énergie, ce critère sera logiquement appelé *efficacité énergétique* (ou efficacité au sens du premier principe [82]), noté η_I du fait de n’être issue que de l’application du seul premier principe. L’*efficacité exergétique*

2. D’autres formalismes peuvent être utilisés pour quantifier les performances des systèmes, comme par exemple celui proposé par LIOR et ZHANG [125].

3. L’efficacité est dans ce cas souvent désignée par le sigle COP pour COefficient de Performances (ou *Coefficient Of Performances* en anglais.)

sera quant à elle notée η_{III} , l'exergie étant issue de l'utilisation simultanée des deux premiers principes de la thermodynamique (§2.5).

La définition du mot rendement est généralement plus floue et soumise dans la littérature à diverses variations. Ce critère désigne parfois l'efficacité énergétique [27], c'est-à-dire issue de l'application du seul premier principe, et parfois le rapport des performances constatées d'une machine aux performances maximales que celle-ci peut atteindre. Adoptant une nouvelle fois la méthode définie par BOREL, nous appellerons **rendement**, noté ϵ :

Le rapport d'une ou plusieurs grandeur(s) sortant(s) d'un système, à une ou plusieurs grandeur(s) de même dimension entrant(s) dans celui-ci.

Contrairement à l'efficacité, le rendement est issu d'un raisonnement systématique et prend une forme indépendante du système concerné. Utilisé couramment en tant que critère de performances thermodynamiques du système, il peut cependant perdre de sa pertinence lors de son application aux différentes énergies transitant par ce dernier. Ceci est essentiellement dû à la nature strictement conservative de l'énergie, qui entraîne une valeur égale à l'unité pour le rendement énergétique ϵ_I lorsque l'objet de l'étude évolue en régime permanent [34]. Appliqué aux exergies échangées par le système étudié, il constitue au contraire un outil de comparaison à la fois pertinent et universel, comme nous le verrons par la suite.

2.2 Systèmes réversibles

Intéressons nous pour commencer au cas supposé élémentaire de la pile à combustible idéale, c'est-à-dire réversible d'un point de vue thermodynamique. À l'aide des bilans issus des deux premiers principes, nous allons établir dans ce paragraphe les expressions des performances de la pile réversible : énergie électrique produite et efficacité énergétique. Nous insisterons plus spécifiquement sur l'effet des variations des principales grandeurs d'entrée, températures et pressions des réactifs, afin d'introduire progressivement le rôle des organes auxiliaires, traités au chapitre suivant. En parallèle à la description de ce système, nous reviendrons sur celle de la machine thermique réversible : la machine de CARNOT [44]. Nous montrerons alors que les performances de ces deux systèmes sont en fait identiques.

2.2.1 La pile réversible

Énergie électrique produite

Premier principe L'application d'un simple bilan d'énergie à la pile, telle que représentée sur la figure 2.2, s'écrit [24, 126, 169] :

$$\sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot h_j(T_{\mathcal{R}}) - \dot{W}_{\text{rev}} - \dot{Q}_{\text{rev}} - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot h_k(T_{\mathcal{P}}) = 0 \quad [\text{W}] \quad (2.2)$$

où \dot{N} désignent les débits molaires et h les enthalpies molaires des différents fluides échangés⁴. On suppose ici que les fluides servant de réactifs et de produits à la réaction (2.1) sont échangés par la pile à deux températures différentes, notées respectivement $T_{\mathcal{R}}$ et $T_{\mathcal{P}}$. Cette hypothèse n'entre pour l'instant pas en contradiction avec le caractère supposé isotherme du système mais permettra par exemple de tenir compte du fait que les réactifs peuvent être consommés à une température inférieure à celle de la pile. Ainsi, comme nous le verrons dans la suite (§??), la chaleur sensible nécessaire pour les chauffer de leur température de départ $T_{\mathcal{R}}$ à celle notée T de la pile aura logiquement un impact sur les performances du système.

Les débits molaires échangés par le système sont liés aux coefficients stoechiométriques de la réaction (2.1). Dans la pratique, ces liens sont assurés par des facteurs de stoechiométrie, notés ici $\alpha \geq 1$, définis par le rapport de la

4. Dans la suite de cette thèse, les corrélations utilisées pour les calculs de propriétés physico-chimiques des différents composants sont celles éditées par le *National Institute of Standards and Technology (NIST)* [52] et sont pour certaines disponibles en ligne, à l'adresse <http://webbook.nist.gov/>

quantité de réactif envoyée à la réaction à la quantité strictement nécessaire à celle-ci⁵. Nous supposons dans un premier temps que les réactifs sont fournis à la pile dans des proportions strictement stœchiométriques. En considérant pour commencer que réactifs et produits sont échangés à la température de la pile ($T_{\mathcal{R}} = T_{\mathcal{P}} = T$), la puissance électrique produite de façon réversible peut s'écrire simplement [221] :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = - \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot h_k(T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot h_j(T) \right) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{\text{rev}} = -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{\text{rev}} \quad [\text{W}] \quad (2.3)$$

avec $\Delta_r h$ l'enthalpie (ou chaleur) molaire de réaction, exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\dot{\xi} = d\xi/dt$ la vitesse réactionnelle définie à partir de l'avancement réactionnel ξ en mol [68, 126] (voir aussi la définition (A.7) en Annexe page 188) :

$$d\xi = \left(-\frac{dN_j}{\nu_j} \right)_{j \in \mathcal{R}} = \left(\frac{dN_k}{\nu_k} \right)_{k \in \mathcal{P}} \Rightarrow \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \left(-\frac{\dot{N}_j}{\nu_j} \right)_{j \in \mathcal{R}} = \left(\frac{\dot{N}_k}{\nu_k} \right)_{k \in \mathcal{P}} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Cette vitesse est en fait la grandeur physique caractéristique de la cinétique de la réaction électrochimique à l'origine de la production de courant dans la pile (voir l'annexe A pour les définitions de ces termes). Dans une réaction exothermique comme (2.1), l'enthalpie de réaction est négative et l'on voit apparaître dans l'expression (2.3) les rôles contraires de la puissance thermique $-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} > 0$ apportée au système par la réaction et de la puissance thermique $\dot{Q}_{\text{rev}} > 0$ que celui-ci cède à son environnement.

Second principe Une fois le bilan d'énergie établi, celui d'entropie nous donne [24, 126, 169] :

$$\Delta_i \dot{S} = 0 = \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot s_k(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot s_j(p_j, T) + \frac{\dot{Q}_{\text{rev}}}{T} \quad [\text{W} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (2.4)$$

s désignant les entropies molaires de chacun des constituants de la réaction, qui peuvent dépendre entre autres de leur pression partielle respective lorsque ceux-ci sont des gaz. Le terme $\Delta_i \dot{S}$ représente le taux de production interne d'entropie [24, 159], que l'on suppose nul pour le système réversible. Là encore, nous avons admis que réactifs et produits étaient échangés à la température de la pile. Ceci permet d'exprimer le flux de chaleur rejeté par celle-ci dans son milieu extérieur :

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = -T \cdot \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot s_k(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot s_j(p_j, T) \right) \cdot \dot{\xi} = -T \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W}] \quad (2.5)$$

avec $\Delta_r s(\mathbf{p}, T)$ l'entropie molaire de réaction qui dépend de la température T et de chacune des pressions partielles des composants par l'intermédiaire du vecteur $\mathbf{p} = \{p_i\}$, $i \in \{\mathcal{R} \cup \mathcal{P}\}$ les contenant (voir l'annexe A). On obtient alors une nouvelle expression pour la puissance électrique produite :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = -(\Delta_r h(T) - T \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T)) \cdot \dot{\xi} = -\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W}] \quad (2.6)$$

avec $\Delta_r g(\mathbf{p}, T)$ l'enthalpie libre (ou énergie de GIBBS) molaire de réaction (voir l'annexe A.2.2). On peut noter que la relation (2.6) est le plus souvent exprimée en terme d'énergie molaire : la quantité d'énergie électrique produite par une pile réversible, rapportée à la quantité de produits de réaction synthétisée, est égale à la variation d'enthalpie libre molaire de cette réaction. Il est possible ainsi de s'affranchir momentanément de la vitesse de réaction $\dot{\xi}$ et d'écrire :

$$w_{\text{rev}} = \frac{\partial \dot{W}_{\text{rev}}}{\partial \dot{\xi}} = \frac{\partial W_{\text{rev}}}{\partial \xi} = -\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.7)$$

w_{rev} , que nous appellerons dans la suite *travail molaire*, correspond bien à la quantité d'énergie électrique produite, rapportée à la quantité de produits de réaction créée.

5. Il est courant dans la littérature de rencontrer le « facteur d'utilisation » du réactif, défini comme l'inverse $\alpha^{-1} \leq 1$ du facteur de stœchiométrie α . Cette notation désigne alors le rapport de la quantité de réactifs réellement consommée par la réaction, à la quantité pratiquement fournie à celle-ci [160].

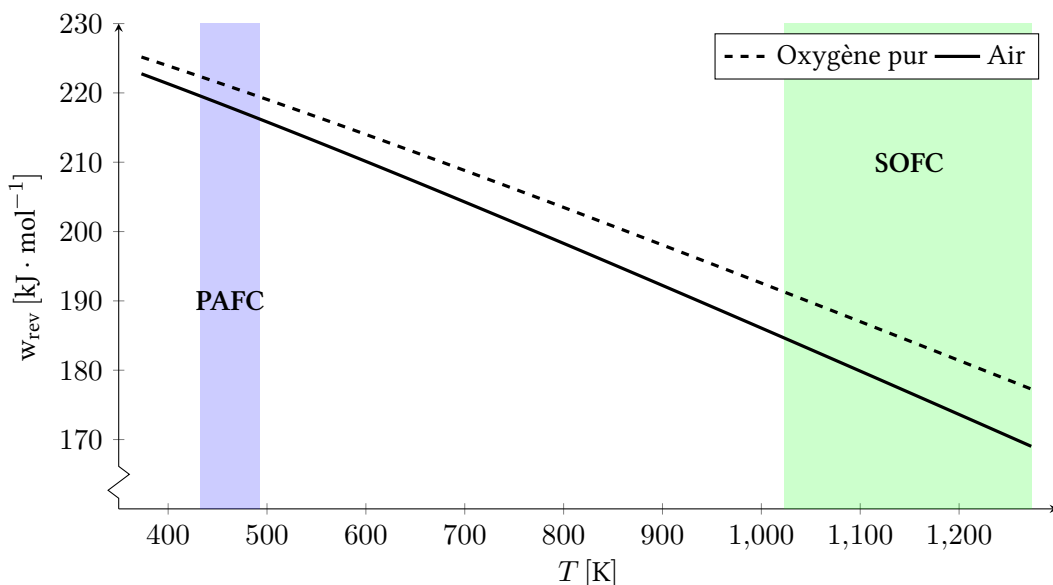


FIGURE 2.3 – Évolutions du travail électrique w_{rev} en fonction de la température de fonctionnement T d'une pile réversible à hydrogène. La courbe en trait plein correspond ici au cas dans lequel l'air ambiant est utilisé comme vecteur du comburant ($\rightarrow p_{\text{O}_2} = 0,21$). Les zones colorées correspondent aux plages de fonctionnement de deux technologies de piles vues au chapitre précédent. Résultats numériques tirés des corrélations expérimentales du NIST [52].

Influence de la température et de la pression de fonctionnement de la pile L'énergie électrique produite w_{rev} est bien entendu dépendante des paramètres de fonctionnement du système, et en premier lieu de sa température [72] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_{\text{rev}}}{\partial T}(\mathbf{p}, T) &= -\frac{\partial \Delta_{\text{r}}g}{\partial T}(\mathbf{p}, T) = -\frac{\partial \Delta_{\text{r}}h}{\partial T}(T) + T \cdot \frac{\partial \Delta_{\text{r}}s}{\partial T}(\mathbf{p}, T) + \Delta_{\text{r}}s(\mathbf{p}, T) \\ &= \Delta_{\text{r}}s(\mathbf{p}, T) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Le sens de variation du travail produit par rapport à la température de fonctionnement est alors du signe de l'entropie molaire de réaction, c'est-à-dire négatif dans la plupart des cas qui nous occupent, dont celui de la combustion du dihydrogène (comme présenté sur la figure 2.3). Ceci signifie qu'à vitesse réactionnelle constante (c'est-à-dire dans notre cas à courant électrique constant), la production de puissance électrique va diminuer avec la température T . Nous ne pouvons cependant pas conclure à une baisse de la puissance électrique avec la température, la cinétique chimique pouvant quant à elle évoluer de façon différente.

Les pressions partielles des gaz servant de réactifs et de produits influencent elles aussi la quantité de travail que peut produire pile réversible. Cette influence peut être mise en évidence par la décomposition suivante de l'énergie de GIBBS de réaction [94], dont nous avons par ailleurs détaillé dans l'annexe §A.10 :

$$\Delta_{\text{r}}g(\mathbf{p}, T) = \Delta_{\text{r}}g(\mathbf{p}^\circ, T) + R \cdot T \cdot \ln Q(\mathbf{p}) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

avec $\Delta_{\text{r}}g(\mathbf{p}^\circ, T)$ l'enthalpie libre de réaction lorsque toutes les pressions partielles sont égales à celle de référence ($p_i = p^\circ = 1 \text{ bar}$), R la constante de gaz parfaits et Q le quotient réactionnel⁶. L'exemple le plus courant de variation des pressions partielles par rapport aux valeurs standards est celui qui correspond à l'utilisation d'air et non de dioxygène pur en tant que comburant. L'énergie électrique que peut produire notre pile est alors logiquement diminuée, comme présenté sur la courbe de la figure 2.3 pour une réaction de combustion du dihydrogène. Nous

6. Dont l'obtention est détaillée dans l'annexe §A.2.3.

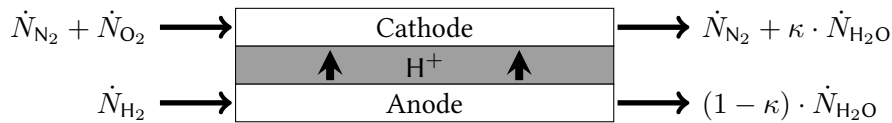


FIGURE 2.4 – Débits molaires transitant par une pile SOFC alimentée en dihydrogène pur. Les réactifs sont ici fournis en proportions strictement stœchiométriques. $\kappa \leq 1$ désigne ici le *coefficient de partage* c'est-à-dire la proportion de l'eau produite par la pile qui est évacuée à la cathode.

avons par ailleurs placé sur ce même graphique les plages de températures dans lesquelles évoluent certains des types de piles présentés au cours du chapitre précédent.

À noter aussi que l'échelle des températures ne démarre ici qu'à 100°C, la vapeur d'eau pure n'existant pas à l'état standard pour des températures inférieures. En plus du fait de tirer le dioxygène nécessaire de l'air, les réactifs et produits de réactions peuvent être amenés à cohabiter les uns avec les autres d'un côté ou de l'autre de l'électrolyte selon le type de pile concerné.

Piles SOFC Dans le cas d'une pile à électrolyte oxyde solide par exemple, l'air est seul à transiter côté cathode (voir les explications au §1.3.1) et la fraction molaire de dioxygène est au maximum égale à 21% à cet endroit. Celle-ci diminue ensuite logiquement avec la consommation du comburant le long de cette électrode. La pression partielle moyenne de dioxygène à la cathode de la pile est alors inférieure à celle de l'air d'alimentation. Les résultats présentés sur les courbes de la figure 2.3, correspondants à une pression partielle $p_{O_2} = \text{ctse}$ nécessitent donc une valeur très importante (quasi infinie) du facteur de stœchiométrie en question : $\alpha_{O_2} \rightarrow \infty$. Côté anode au contraire, l'eau est produite en phase vapeur et sa pression partielle s'additionne à celle du dihydrogène. Nous avons représenté sur la figure 2.4 les débits molaires des réactifs et des produits transitant par une pile à combustible de type SOFC alimentée en dihydrogène et en air, tous les deux fournis en proportions strictement stœchiométriques (il ne subsiste plus ni de dioxygène à la sortie de la cathode, ni de dihydrogène à la sortie de l'anode). De manière plus générale, une pile de ce type est souvent alimentée par des quantités plus importantes de carburant et de comburant, quantités représentées dans ce cas par des coefficients de stœchiométrie notés α_{H_2} et α_{O_2} , supérieurs à l'unité.

Piles PEMFC Au sein d'une pile PEM, l'air doit au contraire coexister avec l'eau produite à la cathode (§1.3.2) et les pressions partielles de ces deux composants s'additionnent⁷. Nous avons représenté sur la figure 2.5 les débits molaires de réactifs et de produits transitant par une pile PEMFC alimentée en dihydrogène et en air, tout deux selon des proportions stœchiométriques. Dans ces mêmes piles, le fonctionnement à une température inférieure à 100°C peut par ailleurs avoir pour effet la synthèse de l'eau sous forme liquide à la cathode. L'enthalpie de formation $\Delta_r h$ de l'eau liquide est différente de celle de l'eau en phase vapeur, leur différence étant par définition la chaleur latente de vaporisation, notée dans la suite L_v . Paradoxalement, cet écart n'induit pas deux valeurs différentes pour le travail molaire w_{rev} , l'entropie de réaction $\Delta_r s$ variant elle aussi. En réalité, comme l'a notamment montré RAMOUSSE [163], seule la quantité de chaleur rejetée par la pile est influencée par la phase

7. La pression partielle de la vapeur d'eau étant, en dessous de 100°C, limitée par la pression de saturation p_{sat} .

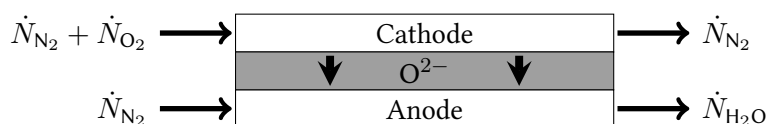


FIGURE 2.5 – Débits molaires transitant par une pile PEMFC alimentée en dihydrogène pur. Les réactifs sont ici fournis en proportions strictement stœchiométriques.

de l'eau produite, la différence entre les énergies thermiques issues des productions sous forme liquide ou vapeur étant égale par définition à la chaleur latente L_v . Or, cette chaleur ne produit pas de travail utile et la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r g$ reste inchangée.

Nous avons fait par ailleurs apparaître sur la figure 2.5 le coefficient $\kappa \leq 1$ dit « de partage » qui indique quelle proportion de l'eau évacuée par la pile l'est côté cathode. Le cœur de ce type de pile étant en effet gorgé d'eau, celle-ci peut se retrouver mêlée au débit de gaz transitant par l'une ou l'autre des électrodes.

Pression totale de la pile Indépendamment des pressions partielles spécifiques de chacun des gaz transitant par le système, la pression totale de celui-ci, notée p , influe elle-aussi sur l'énergie électrique. On peut ainsi exprimer la variation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_{\text{rev}}}{\partial p}(\mathbf{p}, T) &= -\frac{\partial \Delta_r g}{\partial p}(\mathbf{p}, T) = -\frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \mu_k(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \mu_j(p_j, T) \right) \\ &= \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \frac{\partial \mu_k}{\partial p}(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial p}(p_j, T) = - \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \right) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \end{aligned} \quad (2.9)$$

avec les termes μ qui désignent les potentiels chimiques (enthalpies libres molaires) des différents composants (voir les explications dans l'annexe §A.2.2). Cette variation vaut $R \cdot T / (2 \cdot p) > 0$ pour la réaction chimique (1.12) à la base du fonctionnement d'une pile à hydrogène. Ainsi, on aura *a priori* tout intérêt à faire fonctionner notre pile à hydrogène à la pression la plus élevée⁸ et à la température la plus basse possible, c'est-à-dire celle de l'ambiance. Voyons maintenant quelles sont les conséquences de ces dernières relations sur les caractéristiques électriques d'une pile réversible.

Tension électrique aux bornes d'une pile réversible

Dans le cas d'une réaction électrochimique, la vitesse réactionnelle $\dot{\xi}$ est directement liée aux débits des charges électriques échangées entre les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction, c'est-à-dire au courant électrique produit I . En supposant que la seule réaction chimique ayant lieu au sein de la pile est celle qui produit l'intensité électrique, on a :

$$I = N_e \cdot F \cdot \dot{\xi} \quad [\text{A}] \quad (2.10)$$

avec N_e le nombre d'électrons qui transitent d'une demi-réaction à l'autre et F la constante de FARADAY. Dans la réalité, lorsque des réactions parasites se produisent aux électrodes de la pile ou lorsque le carburant traverse le milieu électrolyte sans produire de courant⁹, on introduit un facteur correctif $\eta_F < 1$ appelé couramment « rendement faradique » [88] dans le terme de droite de l'expression précédente.

La combinaison des relations (2.6) et (2.10) permet d'exprimer la tension aux bornes de la pile idéale sous la forme :

$$E_{\text{rev}}(\mathbf{p}, T) = -\frac{\Delta_r g(\mathbf{p}, T)}{N_e \cdot F} = -\underbrace{\frac{\Delta_r g(\mathbf{p}^\circ, T)}{N_e \cdot F}}_{=E(\mathbf{p}^\circ, T)} - \frac{R \cdot T}{N_e \cdot F} \cdot \ln \mathcal{Q}(\mathbf{p}) \quad [\text{V}] \quad (2.11)$$

L'utilisation de la tension standard $E(\mathbf{p}^\circ, T)$ permet d'identifier la relation précédente à la loi de NERNST [20, 75]. En guise de forme simplifiée de cette tension, de nombreux auteurs, dont [2, 128] utilisent la relation :

$$E_{\text{rev}}(\mathbf{p}, T) \simeq E(\mathbf{p}^\circ, T^\circ) + \frac{\Delta_r s(\mathbf{p}^\circ, T^\circ)}{N_e \cdot F} \cdot (T - T^\circ) - \frac{R \cdot T}{N_e \cdot F} \cdot \ln \mathcal{Q}(\mathbf{p}) \quad [\text{V}] \quad (2.12)$$

8. Sans prendre en compte pour le moment les contraintes technologiques internes au système, nous tempérerons dans la suite cette affirmation lors de la prise en compte de l'énergie nécessaire à la compression de certains gaz de la pression ambiante à celle de la pile (§2.2.1).

9. Phénomène désigné par l'expression anglaise « *cross over* », et rencontré fréquemment dans des piles de type DMFC (§1.3.2) ou DBFC (§1.3.1).

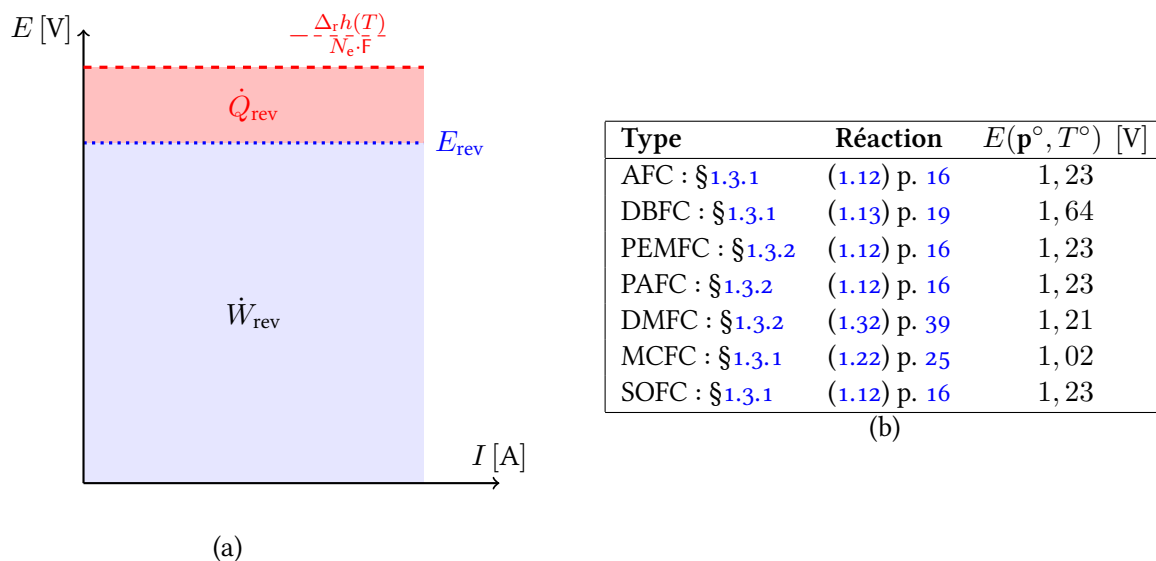


FIGURE 2.6 – (a) Caractéristique tension-courant et représentation des puissances électrique et thermique produites par une pile à combustible réversible. (b) Potentiels d'équilibres standards des principaux types de piles. Un tableau plus complet est présenté page 43.

avec $\Delta_r s(\mathbf{p}^\circ, T^\circ)$ l'entropie de réaction dans les conditions standards (pression et température) et $E(\mathbf{p}^\circ, T^\circ)$ le potentiel d'équilibre standard dont la valeur est bien connue, par exemple pour la réaction de combustion du dihydrogène ($N_e = 2$) produisant de l'eau liquide :

$$E(\mathbf{p}^\circ, T^\circ) = -\frac{\Delta_r g(\mathbf{p}^\circ, T^\circ)}{2 \cdot F} = -\frac{-237,1 \times 10^3}{2 \times 96\,485} \simeq 1,229 \text{ V}$$

La formule (2.12), bien que très souvent utilisée, n'est qu'une approximation — satisfaisante par ailleurs — de la valeur exacte de la tension à vide, car ne prenant pas en compte les effets de la variation de la température sur les grandeurs de réaction (enthalpie et entropie, voir l'annexe A). À titre d'exemple, on présente dans le tableau 2.6b les potentiels d'équilibre standard correspondants aux différents types de piles, et dont la plupart ont déjà été présentés au cours du premier chapitre.

Il est important de noter que le calcul de la tension réversible par la formule (2.11) n'est en réalité possible pour une pile SOFC que si un seul carburant est utilisé à l'anode (dihydrogène pur par exemple). Si au contraire celle-ci est alimentée à l'aide d'un mélange produit par un réformeur ($\text{H}_2 + \text{CO}$ ou $\text{CH}_4 + \text{CO}$ par exemple), la tension réversible de la pile doit être calculée par un autre moyen, le nombre N_e d'électrons échangés n'étant alors par connu précisément [28].

La première conséquence à tirer des expressions précédentes est que la tension électrique aux bornes de notre pile réversible ne dépend que de ses conditions de fonctionnement (\mathbf{p} et T) et non de l'intensité électrique débitée. C'est pourquoi elle est couramment appelée « tension réversible », notée E_{rev} . Nous avons représenté sur la figure 2.6a l'allure de la tension E_{rev} sur un diagramme tension-courant ainsi que les puissances électriques et thermiques produites par une pile réversible. La tension d'une telle pile étant constante et indépendante de l'intensité produite, la puissance électrique résultante croît linéairement avec celle-ci.

Les influences des paramètres de fonctionnement sur la tension de la pile réversible (comme présentées par exemple dans [72]) peuvent être directement exprimées par les relations (2.8) et (2.9) dans lesquelles on remplace le travail molaire par l'opposée de la variation d'enthalpie libre, conformément à la relation (2.7).

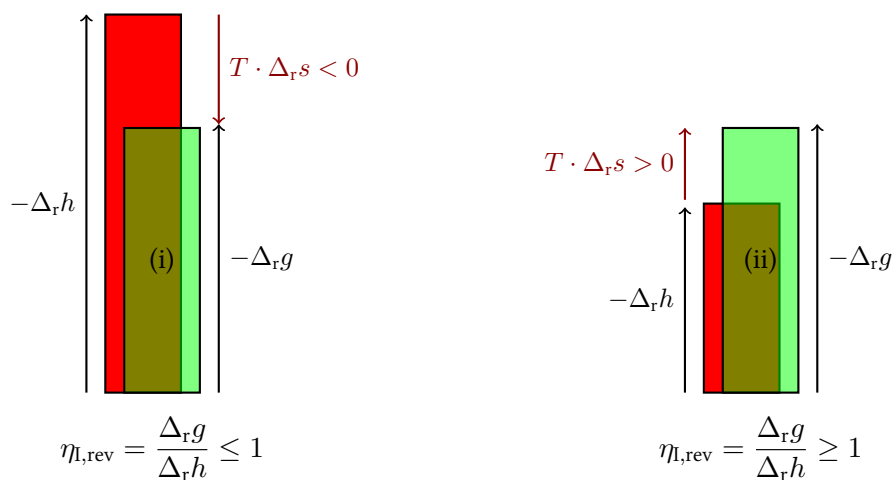


FIGURE 2.7 – Représentation schématique d’une entropie de réaction positive sur la partie (ii), en opposition avec une entropie de réaction négative sur la partie (i).

Efficacités énergétiques

Après avoir vu sous quelle forme pouvait s’écrire la puissance développée par une pile idéale (relation (2.6)), voyons maintenant comment quantifier son efficacité énergétique. Le rapport qui vient à l’esprit est celui de la puissance électrique \dot{W}_{rev} fournie par celle-ci, sur la puissance chimique qui lui est apportée par les réactifs qu’elle consomme. Nous avons jusqu’à présent identifié cette dernière au produit de l’enthalpie de réaction par la vitesse réactionnelle¹⁰ : $\dot{Q}_c = -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}$. L’efficacité énergétique de la pile fonctionnant à la température T s’écrit alors :

$$\eta_{l,rev}^{(0)}(\mathbf{p}, T) = \frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{Q}_c} = \frac{-\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi}}{-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}} = \frac{\Delta_r g(\mathbf{p}, T)}{\Delta_r h(T)} \quad (2.13)$$

expression très couramment rencontrée dans la littérature [6, 117, 183]. Géométriquement, l’efficacité précédente peut être représentée sur le diagramme 2.6a par le rapport de l’aire de la zone coloriée sous la ligne correspondante à la tension réversible E_{rev} (et notée \dot{W}_{rev}) à l’aire totale coloriée correspondante à $\dot{Q}_c = \dot{W}_{rev} + \dot{Q}_{rev}$.

Étant donnée la définition de l’enthalpie libre de réaction ($\Delta_r g = \Delta_r h - T \cdot \Delta_r s$), l’efficacité précédente peut aussi être écrite sous la forme :

$$\eta_{l,rev}^{(0)}(\mathbf{p}, T) = 1 - \frac{T \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T)}{\Delta_r h(T)} \quad (2.14)$$

L’enthalpie molaire de réaction $\Delta_r h$ étant négative pour un processus exothermique, la variation d’entropie $\Delta_r s$ doit l’être aussi afin d’assurer une valeur inférieure à l’unité pour l’efficacité précédente¹¹. Il arrive malheureusement dans certains cas (en particulier pour des réactions chimiques impliquant des hydrocarbures [127]) que l’entropie molaire de réaction soit positive et induise des valeurs supérieures à l’unité pour l’efficacité (2.14)!

APPLEBY et FOULKES [7] proposèrent une manière d’interpréter cette « anomalie » en la considérant simplement comme une inversion du sens de l’échange de chaleur entre la pile et son milieu ambiant. En effet, nous avons vu que par application du second principe à notre pile réversible (relation (2.5) page 50), le flux de chaleur total que celle-ci échange avec le milieu extérieur s’établit de la pile vers le milieu ambiant si l’entropie de réaction est négative (cas (i) de la figure 2.7). Dans le cas où le signe de celle-ci s’inverse (sans que l’enthalpie et l’énergie de GIBBS de réaction ne fassent de même), la variation d’énergie de GIBBS devient alors supérieure à l’enthalpie

10. À noter que cette « manière » d’écrire la puissance chimique apportée au système n’est pas la seule utilisable ; on peut aussi l’exprimer sous la forme du produit du débit de carburant par le pouvoir calorifique (PC) de celui-ci [157]. Nous reviendrons dans la suite sur ce point.

11. Contrairement à ce qu’affirme par exemple WRIGHT [210], notre pile devant produire du travail, c’est-à-dire une forme noble d’énergie, à partir d’une forme primaire, son efficacité doit toujours est inférieure à l’unité. Même si cette affirmation paraît péremptoire dans ce contexte, l’utilisation de l’exergie présentée à la fin de ce chapitre en éclairera le bien fondé.

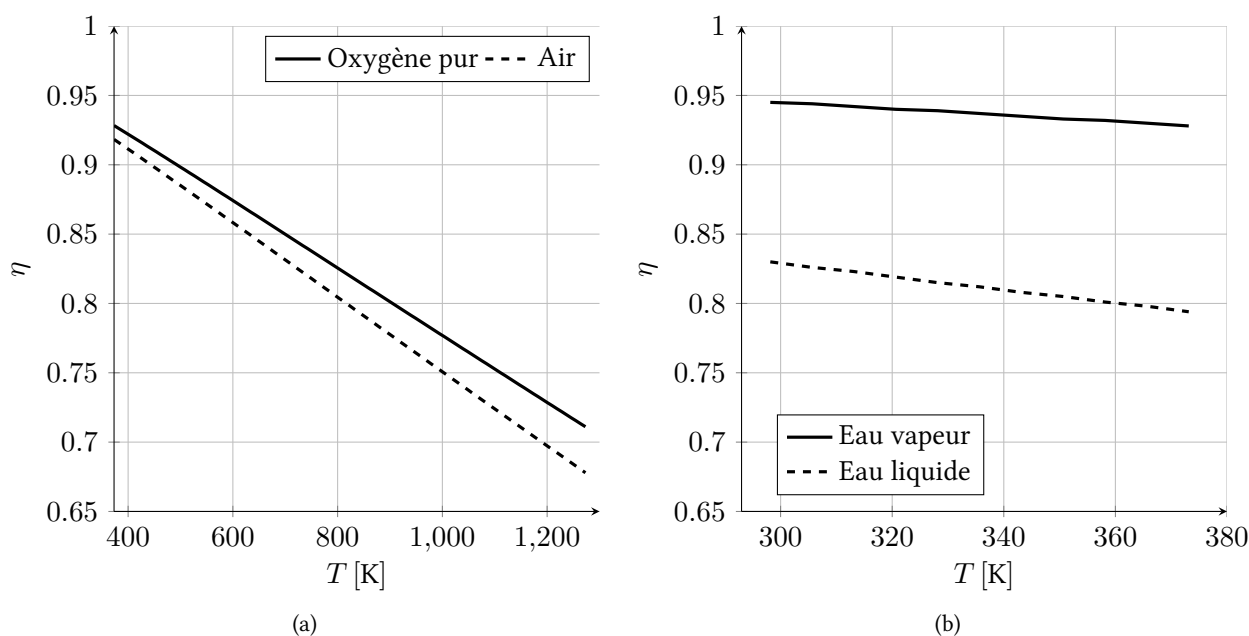


FIGURE 2.8 – (a) Efficacité énergétique d’une pile réversible à hydrogène fonctionnant dans les mêmes conditions que celles de la figure 2.3, c’est-à-dire utilisant de l’oxygène pur (trait discontinu) ou de l’air (trait plein) comme comburant. (b) Efficacités énergétiques de deux piles réversibles consommant du dihydrogène et du dioxygène pur, la première (courbe en trait plein) produisant de l’eau uniquement sous forme de vapeur et la seconde (courbe en trait discontinu) seulement sous forme liquide.

de réaction ($\Delta_r g > \Delta_r h$) et le système réversible est sensé produire plus d’énergie électrique qu’il ne consomme d’énergie chimique (cas (ii) de la figure 2.7). La quantité d’énergie manquante est alors à créditer, d’après ces mêmes auteurs, au flux de chaleur qui s’établit en l’occurrence du milieu extérieur vers la pile.

Bien qu’exact d’un point de vue algébrique, ce raisonnement néglige cependant un fait important. La pile étant supposée toujours à une température supérieure ou égale à celle de l’ambiance, le flux de chaleur ne peut s’établir que d’elle-même vers le milieu ambiant, c’est-à-dire de la zone la plus chaude vers la zone la plus froide. Une inversion du signe de \dot{Q} signifie que le flux de chaleur s’établit spontanément à contre-courant de la différence de températures, ce qui semble incompatible avec les lois de la thermodynamique. En considérant que le flux de chaleur rejeté par la pile est au minimum égal à zéro et qu’en conséquence celle-ci fonctionne au mieux de façon adiabatique, le bilan d’entropie (2.4) implique une égalité entre les flux d’entropies entrants et sortants, dus aux réactifs et produits, soit une entropie de réaction nulle ($\Delta_r s = 0$). Le système est alors globalement isentropique [169], mais n’a aucun moyen physique de fonctionner en réduisant son entropie. Cette situation impliquerait en effet une production interne d’entropie négative ($\Delta_i \dot{S} < 0$), ce que l’on sait être contraire au second principe [159].

La réponse qui nous semble la plus simple à la question précédente est qu’une pile réversible supposée isotherme ne peut tout simplement pas fonctionner dans une plage de températures (ou éventuellement de pressions) au sein de laquelle l’entropie de réaction est négative. En définitive, une pile à combustible réelle ne fonctionnant jamais ni de manière complètement isotherme, ni de façon réversible, toute vérification expérimentale se révèle difficile voire impossible.

À noter que, utilisant la même hypothèse que APPLEBY et FOULKES (celle de l’inversion du sens du flux de chaleur), LUTZ *et al.* [127], voulant limiter à l’unité la valeur de l’efficacité de la pile, proposèrent la définition « conditionnelle » suivante :

$$\eta_{l,\text{rev}} = \begin{cases} \eta_{l,\text{rev}}^{(0)} & , \Delta_r s \leq 0 \\ 1 & , \Delta_r s > 0 \end{cases}$$

définition somme toute dérangeante et, comme l'ont notamment fait remarquer RAO *et al.* [166], insatisfaisante au regard de ce que l'on attend généralement d'une expression d'efficacité.

Nous avons tracé sur la figure 2.8a l'évolution de l'efficacité définie par la relation (2.14) pour des piles réversibles fonctionnant dans des conditions identiques à celles de la courbe de travail électrique de la figure 2.3. On remarque que l'utilisation de l'air à la place du dioxygène pur ($p_{O_2} = 0,21 < 1$) diminue logiquement l'efficacité du système. Bien que la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r g$ présente au numérateur de la fraction (2.13) soit indifférente à la phase de l'eau produite par la pile, l'influence de cette dernière sur l'enthalpie de réaction $\Delta_r h$ aboutit à deux valeurs différentes de l'efficacité énergétique, présentées sur le graphique de la figure 2.8b. S'arrêtant un instant sur ce double résultat, nous pouvons en réalité l'expliquer en partie en le reliant aux notions bien connues en énergétique de *pouvoirs calorifiques* (PC) [160]. En effet, il est courant de définir [34] :

- le pouvoir calorifique supérieur (PCS) comme l'énergie produite par une réaction de combustion, à laquelle on ajoute la chaleur de condensation des produits de réaction ;
- le pouvoir calorifique inférieur (PCI) comme l'énergie produite par une réaction de combustion lorsque les produits de réaction conservent leur nature gazeuse.

Dans notre cas, l'enthalpie de réaction produisant une eau sous forme liquide correspond au PCS et celle produisant uniquement de la vapeur d'eau correspond au PCI du processus de combustion.

Afin de se rapprocher autant que possible des conditions réelles de fonctionnement d'une pile à combustible, nous adopterons dans la suite la même convention que celle utilisée notamment par RADULESCU [160], c'est-à-dire se basant sur le PCS pour estimer l'efficacité énergétique d'une pile fonctionnant en dessous de 100°C (et pouvant produire de l'eau sous forme liquide) et le PCI pour une pile fonctionnant à une température plus élevée.

Redéfinition des performances Dans le but de prendre en compte la chaleur sensible nécessaire au passage de la température ambiante (notée T_∞) à la température de pile T , RO et SOHN [169] proposèrent de rapporter le travail (2.7) produit par la pile parfaite, non à l'enthalpie de réaction à la température de pile, mais à celle prise à la température ambiante. Ils obtinrent ainsi une nouvelle expression pour son efficacité :

$$T \geq T_\infty \Rightarrow \eta_{l,rev}^{(1)}(\mathbf{p}, T_\infty, T) = \frac{\Delta_r g(\mathbf{p}, T)}{\Delta_r h(T_\infty)} \quad (2.15)$$

qui est plus proche, d'après les auteurs, des conditions réelles de fonctionnement d'un système de ce type. L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r g$ diminuant (en valeur absolue) avec la température T de fonctionnement de la pile (voir par exemple les courbes de la figure 2.3), ces mêmes auteurs [169] ont proposé de considérer comme efficacité maximale celle d'une pile réversible fonctionnant tout simplement à température ambiante :

$$\max_T \left\{ \eta_{l,rev}^{(1)}(\mathbf{p}, T_\infty, T) \right\} = \eta_{l,rev}^{(1)}(\mathbf{p}, T_\infty, T_\infty) = \frac{\Delta_r g(\mathbf{p}, T_\infty)}{\Delta_r h(T_\infty)} = \eta_{l,rev}^{(0)}(\mathbf{p}, T_\infty) \quad (2.16)$$

Outre le fait de n'avoir corrigé, par rapport à (2.13), que l'expression de l'enthalpie de réaction $\Delta_r h$ sans toucher à celle de l'enthalpie libre $\Delta_r g$, la relation (2.15) ne fait que comparer le travail électrique produit par la pile à l'énergie dont disposerait une pile similaire, mais fonctionnant à la température ambiante.

Dans la réalité, une pile à combustible consomme souvent ses réactifs à la température ambiante et rejette ses produits de réaction à une température proche de la sienne. Afin de ne rien perdre en généralités, on peut reprendre le bilan d'énergies appliqué à notre pile sous sa forme première (2.2), en considérant par exemple que $T_R \leq T_P \leq T$. La loi de KIRCHHOFF (§A.2.5 page 191) permet de relier les valeurs des températures des réactifs et produits à celle de la pile :

$$\sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot \underbrace{\left(h_j(T) + \int_T^{T_R} C_{p,j}(\vartheta) \cdot d\vartheta \right)}_{h_j(T_R)} - \dot{W}_{rev}^* - \dot{Q}_{rev}^* - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot \underbrace{\left(h_k(T) + \int_T^{T_P} C_{p,k}(\vartheta) \cdot d\vartheta \right)}_{h_k(T_P)} = 0$$

ce qui nous amène à modifier l'expression de la puissance électrique (appelée maintenant \dot{W}_{rev}^*) que celle-ci

produit :

$$\begin{aligned}\dot{W}_{\text{rev}}^* &= -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{\text{rev}}^* - \left(\underbrace{\sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \int_{T_{\mathcal{R}}}^T C_{p,j}(\vartheta) \cdot d\vartheta}_{\Delta \tilde{h}_{\mathcal{R}}(T_{\mathcal{R}},T)} - \underbrace{\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \int_{T_{\mathcal{P}}}^T C_{p,k}(\vartheta) \cdot d\vartheta}_{\Delta \tilde{h}_{\mathcal{P}}(T_{\mathcal{P}},T)} \right) \cdot \dot{\xi} \\ &= -\Delta h(T) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{\text{rev}}^*\end{aligned}$$

avec $\Delta h = \Delta_r h + \Delta \tilde{h}_{\mathcal{R}} - \Delta \tilde{h}_{\mathcal{P}}$ l'enthalpie réellement disponible, c'est-à-dire égale à l'enthalpie de réaction $\Delta_r h$ initialement mise à disposition, à laquelle sont ajoutées algébriquement les deux variations d'enthalpies $\Delta \tilde{h}_{\mathcal{R}}$ et $\Delta \tilde{h}_{\mathcal{P}}$ correspondantes aux ajustements des températures des réactifs et produits. Tout comme le bilan d'énergie, le bilan d'entropie (2.4) est lui aussi modifié par l'introduction de la loi de KIRCHHOFF :

$$\sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot \underbrace{\left(s_j(p_j, T) + \int_T^{T_{\mathcal{R}}} C_{p,j}(\vartheta) \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} \right)}_{s_j(p_j, T_{\mathcal{R}})} - \frac{\dot{Q}_{\text{rev}}^*}{T} - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot \underbrace{\left(s_k(p_k, T) + \int_T^{T_{\mathcal{P}}} C_{p,k}(\vartheta) \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} \right)}_{s_k(p_k, T_{\mathcal{P}})} = 0$$

qui permet d'obtenir une nouvelle expression du flux de chaleur \dot{Q}^* :

$$\dot{Q}_{\text{rev}}^* = -T \cdot (\Delta_r s(\mathbf{p}, T) + (\Delta \tilde{s}_{\mathcal{R}} - \Delta \tilde{s}_{\mathcal{P}})) \cdot \dot{\xi} \quad \Delta \tilde{s}_{\mathcal{C}} = \sum_{i \in \mathcal{C}} \nu_i \cdot \int_{T_{\mathcal{C}}}^T C_{p,i}(\vartheta) \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta}, \mathcal{C} = \mathcal{R} \cup \mathcal{P} \quad [\text{W}]$$

Dont on voit qu'il est lui-aussi affecté par les consommations/productions de chaleur sensible. En conséquence des deux nouveaux bilans, l'expression du travail molaire produit w_{rev}^* est elle aussi modifiée :

$$\begin{aligned}w_{\text{rev}}^* &= -(\Delta_r h(T) + \Delta \tilde{h}_{\mathcal{R}} - \Delta \tilde{h}_{\mathcal{P}}) + T \cdot (\Delta_r s(\mathbf{p}, T) + (\Delta \tilde{s}_{\mathcal{R}} - \Delta \tilde{s}_{\mathcal{P}})) \\ &= \underbrace{-\Delta_r g(\mathbf{p}, T)}_{(2.7) \rightarrow w_{\text{rev}}} + \underbrace{\sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \int_{T_{\mathcal{R}}}^T C_{p,j}(\vartheta) \cdot \left(1 - \frac{T}{\vartheta}\right) \cdot d\vartheta}_{\Delta \tilde{g}_{\mathcal{R}}(T_{\mathcal{R}},T)} - \underbrace{\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \int_{T_{\mathcal{P}}}^T C_{p,k}(\vartheta) \cdot \left(1 - \frac{T}{\vartheta}\right) \cdot d\vartheta}_{\Delta \tilde{g}_{\mathcal{P}}(T_{\mathcal{P}},T)} \quad (2.17)\end{aligned}$$

avec $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{C}} = \Delta \tilde{h}_{\mathcal{C}} - T \cdot \Delta \tilde{s}_{\mathcal{C}}$, $\mathcal{C} = \mathcal{R} \cup \mathcal{P}$. On constate alors que deux termes (notés ici $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{R}}$ et $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{P}}$) se sont ajoutés algébriquement à l'expression (2.7) précédemment obtenue du travail électrique produit w_{rev} . Ces termes représentent les quantités d'énergie utile consommées et récupérées par la pile lors de l'ajustement des températures des réactifs et produits à la sienne. Ainsi, le terme $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{R}}$ représente la perte d'énergie utile, c'est-à-dire ici d'enthalpie libre, due au chauffage des réactifs de leur température, notée $T_{\mathcal{R}}$, à celle de la pile. Réciproquement, le terme $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{P}}$ est sensé représenter l'énergie utile récupérée par la pile lorsque ses produits de réaction se refroidissent de la température T à la température $T_{\mathcal{P}} \leq T$. Cependant, cette quantité de chaleur étant délivrée à une température inférieure à celle de la pile, cette dernière ne peut pas réellement l'exploiter. Nous verrons au cours du dernier chapitre à l'aide d'une analyse exergetique que l'utilisation d'un dispositif de récupération de chaleur permettant le transfert d'une fraction de $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{P}}$ vers $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{R}}$ entraîne un gain de performances pour le système¹² lors de fonctionnements à des températures élevées [198].

Quoi qu'il en soit, la forme relativement complexe de l'expression précédente peut être simplifiée en supposant par exemple que les différentes capacités thermiques ne varient que très peu dans les plages de températures considérées. On aura ainsi l'expression générale :

$$\sum_i \nu_i \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,i}(\vartheta) \cdot \left(1 - \frac{T_2}{\vartheta}\right) \cdot d\vartheta \simeq \left(\sum_i \nu_i \cdot \overline{C_{p,i}} \right) \cdot (T_2 - T_1) \cdot \left(1 - \frac{T_2}{\check{T}_{1,2}}\right) \quad (2.18)$$

avec $\overline{C_p}$ qui désigne la capacité thermique moyenne et \check{T} la *température moyenne logarithmique* :

$$\overline{C_{p,i}} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,i}(\vartheta) \cdot d\vartheta \quad \check{T}_{1,2} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2/T_1)}$$

12. À noter que ce type de dispositif est couramment utilisé en pratique et a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets.

et le travail molaire précédent devient :

$$w_{\text{rev}}^* \simeq -\Delta_r g(\mathbf{p}, T) + \overline{C_{p,\mathcal{R}}} \cdot (T - T_{\mathcal{R}}) \cdot \left(1 - \frac{T}{\check{T}_{\mathcal{R}}}\right) \quad (2.19)$$

avec :

$$\overline{C_{p,\mathcal{R}}} = \sum_{i \in \mathcal{R}} \nu_i \cdot \overline{C_{p,i}} \quad \check{T}_{\mathcal{R}} = \frac{T - T_{\mathcal{R}}}{\ln(T/T_{\mathcal{R}})} \quad (2.20)$$

À noter que l'approximation de la relation (2.18) induit une erreur de l'ordre de 5% dans le cas le plus défavorable de la vapeur d'eau pour une pile haute température. Plaçons nous maintenant dans le cas qui paraît *a priori* le plus défavorable et qui se rapproche en fait le plus du fonctionnement réel du système, c'est-à-dire celui dans lequel les réactifs sont pris à la température ambiante T_{∞} et les produits rejetés à la température de pile T . On obtient une différence entre le travail molaire initial de la relation (2.7) et w_{rev}^* :

$$w_{\text{rev}} - w_{\text{rev}}^* \simeq -\overline{C_{p,\mathcal{R}}} \cdot (T - T_{\infty}) \cdot \left(1 - \frac{T}{\check{T}_{\infty}}\right) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Reprenant une fois de plus l'exemple désormais classique de la pile à hydrogène fonctionnant dans des conditions de pressions standards, l'évolution du travail w_{rev}^* est comparée à sa version précédente w_{rev} pour des piles idéales utilisant de l'oxygène pur (courbe (a) de la figure 2.9) et de l'air (courbe (b) de la même figure) comme vecteur du comburant. Outre les pertes d'énergie utile, nettement visibles dans les deux cas, on remarque la grande importance de cet effet dans le cas d'une pile alimentée avec de l'air (courbe (b)). L'azote qui constitue en effet les 4/5 de celui-ci, doit être chauffé à la température de la pile alors qu'il n'intervient pas dans la réaction de production du courant. Comme indiqué sous la courbe, ce phénomène peut avoir des effets notables pour des piles fonctionnant aux températures les plus élevées, comme les piles à oxyde solide. Afin de distinguer plus clairement cet effet, on peut calculer l'évolution du rapport $1 - w_{\text{rev}}^*/w_{\text{rev}}$ qui représente la perte relative d'énergie utile. Nous avons tracé sur la figure 2.9c l'allure de la courbe résultante de cette perte. On remarque alors que, quel que soit le gaz utilisé pour véhiculer le comburant (air ou dioxygène pur), la perte d'énergie utile due au chauffage des réactifs est négligeable pour les piles fonctionnant à basses températures. À hautes températures au contraire, cette perte est prédominante et dépasse les 50% dès lors que la température de fonctionnement de la pile consommant de l'air dépasse 900°C.

Au vu de ces chiffres pour le moins alarmants, il est important de rappeler quelques faits importants concernant le fonctionnement réel des piles hautes températures telles que les SOFC :

- une pile réelle héberge toujours des irréversibilités internes qui constituent, comme nous le verrons par la suite (§2.4), des sources de chaleur supplémentaires. Ainsi, la chaleur disponible pour le préchauffage des réactifs est nettement plus importante que celle issue du seul processus chimique ;
- ces piles, lorsqu'elles sont alimentées directement en dihydrogène, sont souvent équipés de dispositifs de réchauffage des gaz réactifs, dispositifs qui peuvent être alimentés par la chaleur perdue par le stack de pile lui-même ;
- lorsqu'une telle pile est alimentée par un hydrocarbure, la présence quasi-systématique d'un réformeur produisant du dihydrogène à partir de ce carburant peut induire (selon le type de réformage) une production de chaleur supplémentaire dans le système. Le carburant du stack (H_2) est en effet déjà élevé à haute température, et la chaleur éventuellement produite par le réformeur peut-être utilisée pour chauffer l'air d'alimentation ;
- certains systèmes SOFC utilisant des hydrocarbures sont équipés de brûleurs placés en aval ou en parallèle de la pile, dont la chaleur produite peut être utilisée pour réchauffer les gaz d'alimentation.

Au final, comme la chaleur sensible consommée par les réactifs influe directement sur l'énergie électrique produite, elle en fait de même pour l'efficacité énergétique. Nous avons dessiné sur le graphique de la figure 2.9d les évolutions de l'efficacité $\eta_{\text{I,rev}}$ définie par la relation (2.13) ainsi que celles de $\eta_{\text{I,rev}}^*$ définie par $\eta_{\text{I,rev}}^* = w_{\text{rev}}^*/(-\Delta_r h(T))$. Les courbes obtenues évoluent globalement dans le même sens que celles relatives à l'énergie électrique produite, avec là encore une diminution plus nette pour une pile alimentée en air.

Ainsi, la prise en compte de la chaleur sensible nécessaire au chauffage des réactifs avant leur entrée dans la pile peut, en fonction de la température de fonctionnement de celle-ci, avoir une influence notable sur les performances globales du système. Ceci constitue en quelque sorte un avant-goût de l'introduction dans le système pile

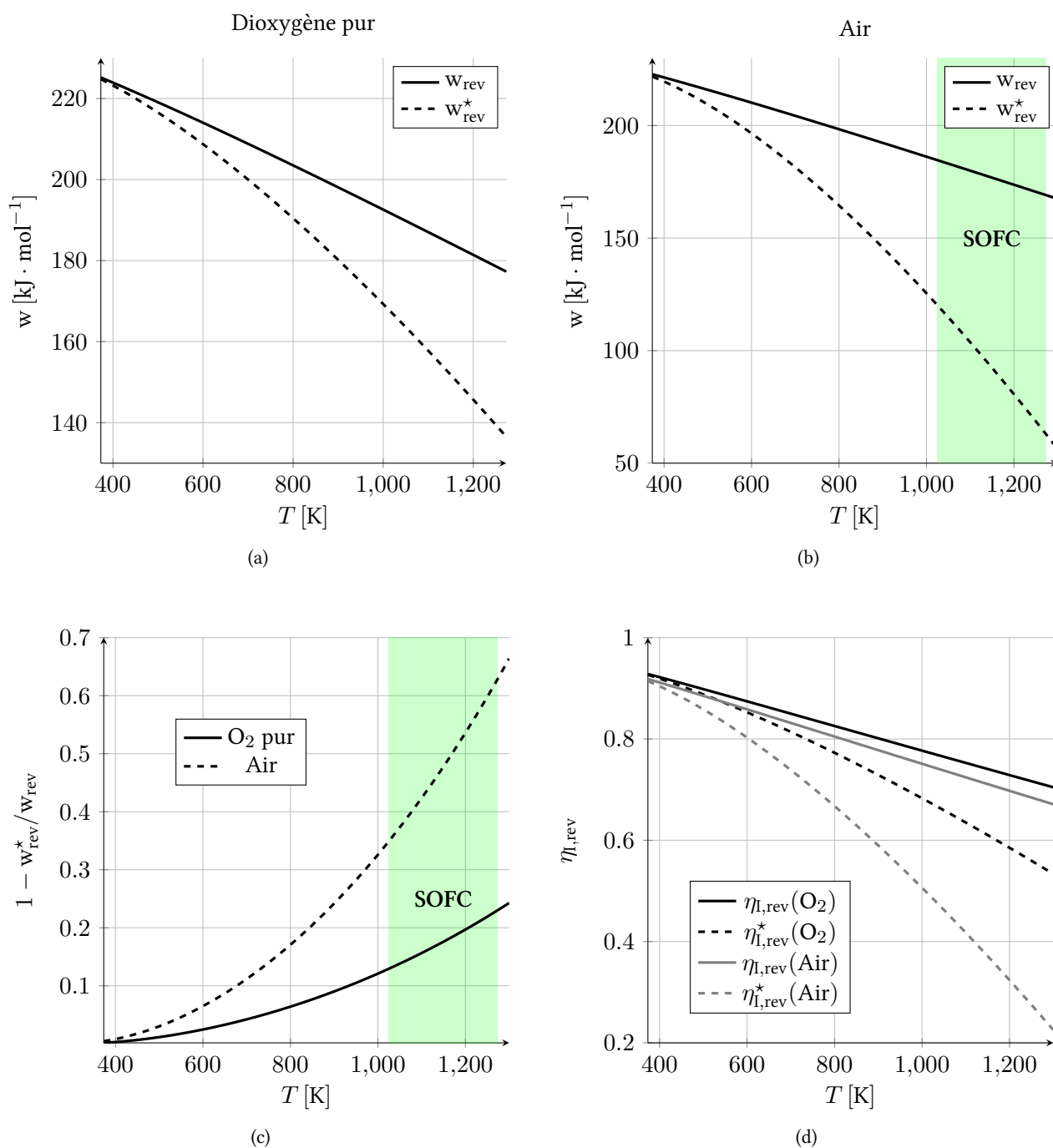


FIGURE 2.9 – Évolutions des travaux molaires w_{rev} et w_{rev}^* en fonction de la température T de fonctionnement de la pile en supposant que les réactifs sont consommés la température ambiante $T_\infty = 298,15$ K. La réaction est supposée toujours avoir lieu dans les conditions standards de pression en utilisant du dioxygène pur (a) et de l'air (b) comme comburant. (c) Variation relative du travail produit par une pile réversible et due à la température initiale des réactifs. (d) Impact sur l'efficacité énergétique de la température initiale des réactifs.

à combustible d'organes auxiliaires comme des échangeurs de chaleur. À noter enfin que les calculs précédents ont tous été effectués en considérant que la température ambiante est à 25°C , une ambiance à température plus basse ne fera bien sûr qu'aggraver ce problème.

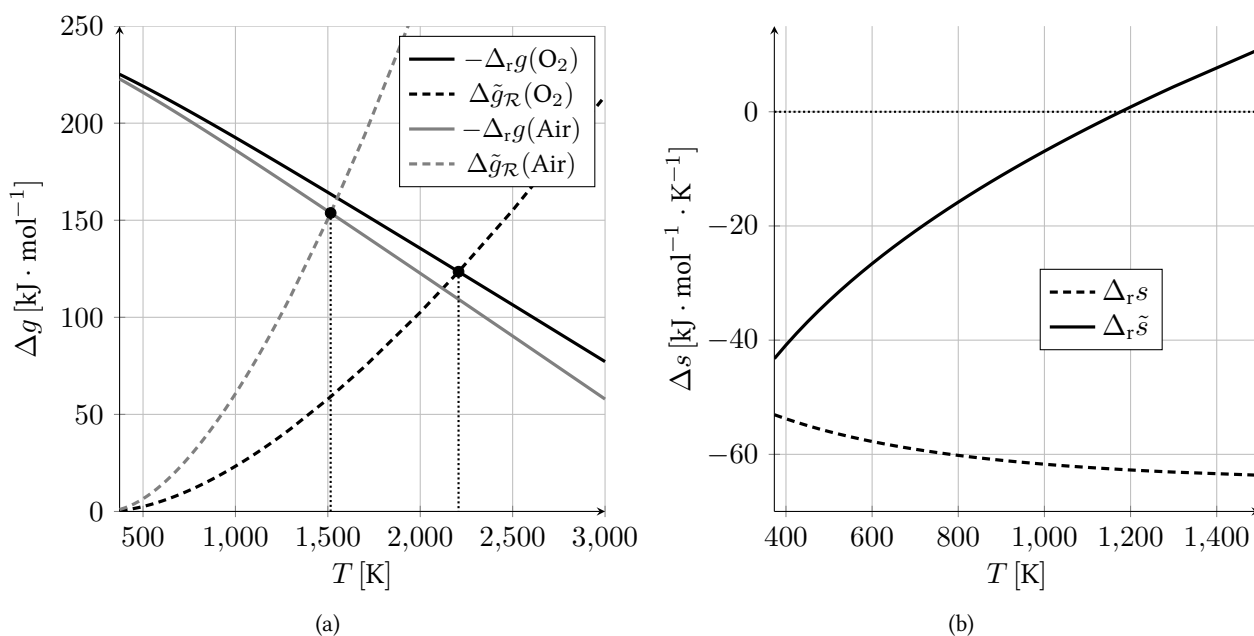


FIGURE 2.10 – (a) Températures maximales de fonctionnement d’une pile réversible à hydrogène fonctionnant en consommant de l’air et de l’oxygène pur. Les points repérés sur les deux courbes correspondent aux températures maximales de fonctionnement. (b) Variations des entropies de réaction $\Delta_r s$ et $\Delta_r \tilde{s}$ pour une pile réversible à hydrogène.

Température maximale de fonctionnement Au delà de la quantification de l’effet de la chaleur sensible consommée par les réactifs sur les performances, il peut être éclairant de pousser le raisonnement jusqu’au bout, c’est-à-dire jusqu’au point pour lequel toute l’énergie utile disponible est absorbée par le chauffage de ces réactifs. On définit ainsi une température maximale de fonctionnement, pour laquelle :

$$\Delta_r g(\mathbf{p}, T_{\max}) = \Delta \tilde{g}_{\mathcal{R}} \Rightarrow w_{\text{rev}}^*(T_{\max}) = 0 \quad (2.21)$$

Cette situation correspond à une égalité entre la puissance chimique réellement disponible et le flux de chaleur rejeté par la pile. Plus aucune puissance utile n’est alors disponible pour être convertie en électricité. Nous avons présenté sur la figure 2.10a les courbes représentatives des évolutions de $-\Delta_r g$ et $\Delta \tilde{g}_{\mathcal{R}}$ en fonction de la température T de fonctionnement et ce, pour les deux cas d’alimentation en air et en oxygène pur. Dans chacun de ces deux cas, les intersections des deux courbes caractéristiques nous donne les valeurs des températures maximales de fonctionnement. On trouve dans le cas d’une alimentation en O_2 une température $T_{\max} \simeq 2\,207$ K et dans le cas d’une alimentation en air $T_{\max} \simeq 1\,515$ K. Ces températures, appelées températures *autothermes*, sont ainsi celles au delà desquelles une pile réversible ne peut pas fonctionner sans apport extérieur supplémentaire de chaleur. Ainsi, si $T < T_{\max}$, la pile peut fonctionner de manière *autothermique* alors que si $T > T_{\max}$ elle ne peut le faire de que manière *allothermique*, c’est-à-dire à l’aide d’une source supplémentaire de chaleur. Notons aussi que RADULESCU [160] a obtenu une valeur de la température autotherme réversible d’une autre manière, en cherchant le point pour lequel l’efficacité énergétique atteint l’unité. Le début de la zone allothermique correspondant à la température pour laquelle cette dernière dépasse justement la valeur 1. La température obtenue est d’ailleurs très inférieure ($\sim 500^\circ\text{C}$) à la valeur trouvée ici dans les mêmes conditions, c’est-à-dire en utilisant de l’air comme comburant. On notera au final que les températures maximales que nous venons de mettre en évidence sont très nettement supérieures aux températures extrêmes de fonctionnement des piles réelles.

Malheureusement pour nous, une étude plus approfondie des différents bilans révèle que le problème posé par le chauffage des réactifs est un peu plus complexe qu’il n’y paraît de prime abord. Ainsi, reprenant le bilan d’entropie sous sa forme initiale (2.4), et remplaçant la température des réactifs par celle de l’ambiance et celle des produits

par celle de la pile, on obtient :

$$-\underbrace{\left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot s_k(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot s_j(p_j, T_\infty) \right)}_{\Delta_r \tilde{s}} \cdot \dot{\xi} = \frac{\dot{Q}_{\text{rev}}^*}{T}$$

avec le terme $\Delta_r \tilde{s}$ qui joue maintenant le rôle d'une entropie de réaction dans laquelle réactifs et produits ne sont initialement pas à la même température. Le problème apparaît alors nettement lorsque l'on trace les évolutions respectives de ces deux entropies de réaction, comme nous l'avons fait sur la figure 2.10b. On constate alors que contrairement à l'entropie de réaction habituelle $\Delta_r s$ (représentée en trait discontinu), l'entropie $\Delta_r \tilde{s}$ que nous venons de définir (représentée en trait continu) change de signe à partir d'une certaine température. Ainsi, dans notre exemple — une pile à hydrogène consommant de l'air dans les conditions standard — l'entropie de réaction devient positive si la température de pile dépasse 1 177 K. Nous avons supposé précédemment lors de la définition de l'efficacité énergétique de notre système qu'une pile réversible ne pouvait tout simplement pas fonctionner si son entropie de réaction était négative. Le maintien de notre hypothèse aboutit ainsi à une nouvelle définition, plus restrictive, de la température autotherme de la pile réversible, c'est-à-dire de la température maximale à laquelle celle-ci peut fonctionner.

Au regard des conclusions hâtives que l'on pourrait en tirer sur les piles à combustible réelles, deux choses importantes doivent alors être soulignées :

- alors que la mise en évidence de la température autotherme définie par la relation (2.21) résultait d'une question pertinente : « À partir de quelle température toute l'énergie disponible est-elle utilisée pour chauffer les réactifs ? », celle que nous venons de révéler est issue d'un phénomène moins explicite et relatif au seul bilan d'entropie ;
- notre température autotherme correspond au point à partir duquel l'entropie de réaction change de signe, phénomène que nous avons assimilé précédemment à une efficacité énergétique supérieure à l'unité. Notre raisonnement basé sur le seul bilan d'entropie est alors basé sur le même principe que celui utilisé par RADULESCU [160] ;
- Contrairement à la précédente température maximale de fonctionnement, obtenue par annulation de la différence d'enthalpie libre utilisable (relation (2.21)), celle que nous venons de calculer est comprise dans la plage de fonctionnement des piles SOFC réelles. Nous l'avons dit précédemment, celles-ci ne fonctionnent pas de façon réversible et notre nouvelle restriction en température ($\simeq 1\,177\text{ K}$) ne les concernent pas vraiment [160].

Le véritable problème ne se pose en fait que dans le cadre strict de l'hypothèse de réversibilité, c'est-à-dire lorsque l'on se base sur un modèle de pile idéale pour estimer les performances et éventuellement dimensionner certains organes auxiliaires d'une pile réelle irréversible.

Influence de la pression initiale des réactifs

Nous avons vu précédemment (relation (2.9) page 53) que le fonctionnement d'une pile à combustible réversible à hydrogène à une pression plus importante pouvait influencer favorablement ses performances. Si la pile en question tire son comburant de l'air ambiant, la présence d'un compresseur est alors nécessaire¹³ pour atteindre la pression donnée. Un tel processus de compression nécessite la consommation d'une certaine quantité de travail mécanique qui, dans la pratique, sera directement prélevée à la pile sous forme d'énergie électrique. Il est alors facile d'imaginer que la présence d'un compresseur puisse avoir un impact direct et important sur les performances de celle-ci.

L'air que nous cherchons à comprimer est supposé être un gaz parfait dont le comportement est représenté par l'équation d'état :

$$p \cdot v = R \cdot T \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.22)$$

où v est ici le volume molaire (exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Tout comme pour la pile, nous allons supposer que notre compresseur est réversible et fonctionne de plus de façon isotherme. Le choix de ce type de compression se justifie

13. Les gaz purs (H_2 et O_2 notamment) utilisés comme carburant/comburant sont le plus souvent conditionnés dans des réservoirs à pressions élevées et ne nécessitent en pratique qu'un détendeur servant à ajuster leur propre pression à celle de la pile.

car celle-ci est connue comme étant la plus efficace, c'est-à-dire que le travail mécanique w_{comp} nécessaire est minimal [113]. Pour une mole de gaz comprimée de la pression p_1 à la pression p_2 , on a le travail de compression :

$$dT = 0 \Rightarrow w_{\text{comp},1 \rightarrow 2} = R \cdot T_1 \cdot \ln \delta$$

Le terme $\delta = p_2/p_1 > 1$ sera dénommé dans la suite « taux de compression ». Par une simple intégration de la relation (2.9) de la page 53 entre la pression de référence $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et la pression $p > p^\circ$, la variation de travail molaire produit par une pile à hydrogène s'écrit :

$$\Delta w = \frac{R \cdot T}{2} \cdot \ln \frac{p}{p^\circ} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Supposons maintenant qu'une pile réversible fonctionnant à la température T et à la pression p produise une puissance électrique \dot{W}_{rev} . Le fait de fonctionner à une pression supérieure $p \cdot \delta$ induit logiquement une augmentation de cette puissance électrique, qui devient :

$$\dot{W}_{\text{rev}} + \Delta \dot{W} = (w_{\text{rev}} + \Delta w) \cdot \dot{\xi} = \left(w_{\text{rev}} + \frac{R \cdot T}{2} \cdot \ln \delta \right) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W}]$$

Dans le même temps, on suppose que l'air est déjà conditionné à la température de la pile et qu'on le comprime de façon idéale, c'est-à-dire selon une transformation réversible et isotherme. La puissance ainsi utilisée pour comprimer le débit molaire d'air nécessaire est alors :

$$\Delta \dot{W}_{\text{comp}} = \dot{N}_{\text{air}} \cdot R \cdot T \cdot \ln \delta \quad [\text{W}]$$

avec \dot{N}_{air} le débit molaire d'air alimentant la pile que l'on exprime en fonction de la cinétique de réaction ¹⁴ :

$$\dot{N}_{\text{air}} = \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot x_{\text{O}_2}} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$$

avec $x_{\text{O}_2} \simeq 21\%$ la fraction molaire d'oxygène contenue dans l'air. Le surplus de puissance que l'on peut alors tirer de la machine parfaite est donnée par la différence :

$$\Delta \dot{W}_{\text{rev}} - \Delta \dot{W}_{\text{comp}} = \frac{R \cdot T}{2} \cdot \ln \delta \cdot \left(1 - \frac{1}{x_{\text{O}_2}} \right) \cdot \dot{\xi} < 0 \Leftrightarrow x_{\text{O}_2} < 1$$

Ce résultat peut-être aisément consolidé par un raisonnement physique simple : le surplus de travail récupéré par la pile lors de l'augmentation de sa pression interne ne peut pas être supérieur à l'énergie dépensée pour cela, sous peine de déroger au premier principe. Dans le calcul précédent, la perte d'énergie est due au fait que l'azote de l'air doit être comprimé lui aussi alors qu'il n'intervient pas dans la réaction de production du courant. Pour preuve, il suffit de considérer le cas d'une pile alimentée en dioxygène pur ($x_{\text{O}_2} = 1$) pour laquelle l'expression précédente s'annule. Enfin, la compression isotherme étant la plus efficace possible, il est facile d'en déduire que les performances de la pile réversible ne peuvent pas être améliorées par l'utilisation d'un autre type de compression (adiabatique réversible par exemple).

Comme pour l'étude précédente de l'influence de la température initiale des réactifs, il est important ici de modérer nos affirmations en les reliant aux situations réelles pratiquement constatées. Comme l'a notamment fait remarquer BLUNIER [30], les avantages d'un fonctionnement à pression élevée sont plus de nature technologique qu'énergétique. Une pression de fonctionnement importante permet entre autres une diminution de la taille du système, un effet positif sur les phénomènes électrochimiques présents aux électrodes et bien entendu une meilleure évacuation des produits de réaction (l'eau principalement) lorsque ceux-ci sont synthétisés sous forme liquide. Par ailleurs les remarques que nous venons de faire ne sont valables que pour une pile alimentée par l'air ambiant, l'utilisation d'oxygène pur disponible à une pression élevée permettrait de bénéficier sans contreparties des effets positifs d'une pression de fonctionnement plus importante. Nous reviendrons plus loin sur certains de ces points lorsque nous aborderons le système pile à combustible dans son ensemble.

14. Là encore, on suppose que les réactifs sont tous fournis en proportions stoechiométriques.

Conclusion sur la pile réversible

Nous venons de considérer l'analyse thermodynamique d'une hypothétique pile à combustible réversible, c'est-à-dire fonctionnant de manière idéale sans dégrader d'énergie. Les traditionnelles expressions de la puissance électrique produite et de l'efficacité énergétique de cette pile idéale sont amendées afin de tenir compte de contraintes supplémentaires telles que la nécessité de chauffer les réactifs avant que ceux-ci n'entrent dans la pile. Ces modifications permettent non seulement d'éclairer le rôle primordial de certains des organes auxiliaires dont nous parlerons dans la suite, mais révèlent aussi certaines des limites du modèle réversible notamment lorsque la pile représentée fonctionne à une température élevée. Nous avons ainsi, d'abord à l'aide d'un bilan d'enthalpies libres puis d'un bilan d'entropies, mis en évidence successivement deux températures limites de fonctionnement, appelées *températures autothermes*. La deuxième et la plus restrictive, issue du seul bilan d'entropies, se trouve à l'intérieur de la plage de fonctionnement des piles SOFC réelles. Gardant à l'esprit que les piles réelles, du fait de leurs productions internes d'entropies, produisent plus de chaleur que les piles réversibles, ce résultat a surtout pour intérêt de disqualifier l'utilisation d'un modèle simplement réversible lors du travail de dimensionnement des organes de gestion thermique d'une pile à combustible fonctionnant à haute température.

Afin d'introduire progressivement la thermodynamique en dimensions finies, passons maintenant aux différents points communs que nous pouvons mettre en évidence entre notre pile parfaite et sa plus célèbre homologe : la machine de CARNOT.

2.2.2 La pile réversible comparée à la machine de Carnot

La machine de Carnot

La pile réversible que nous venons de décrire constitue une espèce particulière de convertisseur d'énergie idéal. En tant que tel, il est important d'en comparer les performances à celles du système qui fait office de référence dans ce domaine : la machine de CARNOT. Nous allons voir dans la suite qu'une telle comparaison est à la fois éclairante sur la façon de considérer la pile, mais ouvre aussi la porte à l'utilisation de modes de descriptions très féconds, tels que la thermodynamique en dimensions finies.

Il est courant lors d'exposés des principales caractéristiques de la pile à combustible de lire que les performances de celle-ci ne sont pas limitées par celles de la machine de CARNOT, convertisseur parfait d'énergie [65, 72, 81, 123, 124, 183]. Cette affirmation, un peu hâtive, se base généralement sur une comparaison inadéquate entre ces deux systèmes et plus particulièrement entre les relations que chacun entretient avec l'énergie thermique. Nous allons voir dans la suite qu'un retour sur la signification exacte du principe de CARNOT permet d'éclairer sous un jour nouveau cette affirmation.

Avant cela, revenons sur la machine de CARNOT et sur les enseignements qu'elle peut nous apporter quant aux limites des dispositifs de conversion de l'énergie. Cette machine doit son nom à SADI CARNOT [38] (Fig. 2.11a), ingénieur français qui fut le premier en 1824 à s'intéresser de façon théorique aux performances des machines thermiques que l'on appelait à l'époque « machines à feu ». Au début du XIX^{ème} siècle, la chaleur est supposée être une sorte de fluide, le *calorique*¹⁵, qui se déplace — tout en se conservant — des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides, comme le fait l'eau qui s'écoule des points les plus hauts vers les points les plus bas. C'est précisément à partir de cette analogie, dont on sait aujourd'hui qu'elle est erronée¹⁶, que CARNOT compare les machines thermiques aux machines hydrauliques, les premières produisant du travail mécanique à partir d'une différence de températures et les secondes à partir d'une différence de hauteurs.

« La puissance motrice d'une chute d'eau dépend de sa hauteur et de la quantité du liquide ; la puissance motrice de la chaleur dépend aussi de la quantité de calorique employé, et de ce qu'on pourrait nommer, de ce que nous appellerons en effet la hauteur de sa chute, c'est-à-dire de la différence de température des corps entre lesquels se fait l'échange du calorique. » [44, p. 28]

15. Cette idée est à la base de l'ancienne théorie de la chaleur, défendue notamment par LAVOISIER, et qui perdura jusqu'à la véritable naissance de la thermodynamique, c'est-à-dire la mise en évidence du premier principe : l'équivalence entre travail et chaleur [38].

16. CARNOT lui-même exprimait des doutes à ce sujet : « La loi fondamentale que nous avons en vue de confirmer nous semblerait exiger cependant, pour être mise hors de doute, des vérifications nouvelles ; elle est assise sur la théorie de la chaleur telle qu'on la conçoit aujourd'hui, et, il faut l'avouer, cette base ne nous paraît pas d'une solidité inébranlable. » [44, p. 89].



FIGURE 2.11 – (a) SADI CARNOT à sa sortie de l'École Polytechnique, en 1814. (b) Représentation symbolique usuelle de la machine de CARNOT.

En effet, une machine hydraulique convertit en travail mécanique une fraction de l'énergie cinétique de l'eau qui la traverse, cette énergie cinétique étant elle-même le fruit d'une énergie potentielle due à une différence de hauteur.

Or, même en supposant que cette machine est parfaite d'un point de vue mécanique, qu'elle n'est le lieu d'aucun phénomène irréversible tel que des frottements ou des chocs, elle devra toujours rejeter en aval l'intégralité du débit d'eau qui la traverse, débit encore porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

Cette nécessité de « perdre » une fraction de l'énergie consommée est à la base de l'idée fondamentale de performance maximale formulée par CARNOT :

« D'après les notions établies jusqu'à présent, on peut comparer avec assez de justesse la puissance motrice de la chaleur à celle d'une chute d'eau : toutes deux ont un maximum qu'on ne peut pas dépasser, quelle que soit d'une part la machine employée à recevoir l'action de l'eau, et quelle que soit de l'autre la substance employée à recevoir l'action de la chaleur. » [44, p. 28]

Consolidant sa réflexion par des résultats expérimentaux, CARNOT montre ainsi que d'une manière similaire à une machine hydraulique, une machine thermique ne peut jamais convertir en travail mécanique l'intégralité de l'énergie thermique qui lui est apportée [44]. Pour illustrer son propos, il imagine ainsi une machine thermique parfaite fonctionnant en utilisant une puissance thermique \dot{Q}_c provenant d'une « source chaude » à la température constante T_c , produisant une puissance mécanique \dot{W} et rejetant une puissance \dot{Q}_f vers un « puits froid » à la température constante $T_f < T_c$ (voir la Figure 2.11b). Cette machine étant sensée fonctionner en régime permanent, on peut écrire l'application du premier principe de la thermodynamique sous la forme :

$$\dot{W} = \dot{Q}_c - \dot{Q}_f \quad [\text{W}] \quad (2.23)$$

L'efficacité de la machine en question est le rapport de la puissance mécanique produite à la puissance calorifique consommée :

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_c} = \frac{\dot{Q}_c - \dot{Q}_f}{\dot{Q}_c} = 1 - \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c}$$

Expression très générale qui peut être appliquée à toute machine fonctionnant sur le même principe que celle CARNOT [120]. Notre machine thermique est supposée réversible et le flux d'entropie produit par la source chaude se conserve donc à travers elle :

$$\dot{S}_c + \cancel{\Delta_i S} = \dot{S}_f \Rightarrow \frac{\dot{Q}_c}{T_c} = \frac{\dot{Q}_f}{T_f} \quad [\text{W} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (2.24)$$

Ce qui permet d'exprimer l'efficacité sous la forme :

$$\eta_{\text{rev}}(T_f, T_c) = \eta_C(T_f, T_c) = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (2.25)$$

Valeur qui ne dépend que des valeurs des températures des réservoirs chaud et froid. Cette expression représente en fait l'efficacité maximale que peut atteindre une machine thermique parfaite fonctionnant à l'aide de flux de chaleur échangés à deux températures différentes. Cette efficacité est aussi la fameuse limite de performances, indépassable, à laquelle CARNOT fait clairement allusion dans son analogie avec la machine hydraulique. Ainsi, bien qu'erronée, l'hypothèse de conservation de la chaleur (ou du calorique), aboutit à une formulation pertinente et compatible avec les différents résultats expérimentaux dont on disposait à l'époque. Cette « bizarrerie » s'explique en partie par la confusion qui existait alors autour de la définition exacte de la chaleur. La grandeur de nature thermique qui se conserve au travers de notre machine parfaite, comme le débit d'eau à travers la machine hydraulique, est en fait le flux d'entropie¹⁷. Les explications de CARNOT deviennent ainsi rigoureusement exactes si l'on identifie le calorique à ce flux d'entropie. Ceci poussa certains auteurs à attribuer hâtivement à CARNOT la paternité de l'entropie [38]. En réalité, cette dernière ne fut réellement définie pour la première fois de manière rigoureuse que des années plus tard par RUDOLPH CLAUSIUS [59].

Finalement, on peut tenter de résumer les idées fortes issues des « réflexions » de SADI CARNOT et du fonctionnement de sa machine idéale :

- au sein d'une machine thermique, la conversion d'une quantité de chaleur en travail mécanique ne peut se faire que si la chaleur utilisée transite entre deux réservoirs à des températures différentes. Une telle machine ne peut donc pas produire de travail sans différence de températures ;
- l'énergie thermique consommée ne peut jamais être intégralement convertie en travail : aucun travail ne peut être fourni par la machine si celle-ci ne peut rejeter vers le puits froid une partie de l'énergie thermique utilisée ;
- si le système qui convertit l'énergie le fait de manière réversible, la quantité de travail qu'il pourra produire dépend du flux de chaleur pris à la source chaude et d'un facteur (l'efficacité (2.25)) dépendant uniquement des températures chaude et froide du système. Ce facteur constitue une limite haute aux performances de n'importe quel machine fonctionnant entre ces deux mêmes températures.

2.2.3 Comparaison avec la pile à combustible réversible

Au vu de ces conclusions, la pile à combustible, système isotherme, ne semble pas être concernée par ces limitations. En conséquence de cela, et de la nature plus directe du processus de production d'électricité (comme expliqué au début du premier chapitre), nombre d'auteurs [65, 72, 81, 123, 124, 183] présentent la pile à combustible comme un système de conversion d'énergie dont les performances ne sont pas limitées par l'efficacité de CARNOT telle que définie par la relation (2.25).

Cette affirmation, communément acceptée, est en fait basée sur une formulation ambiguë : le fait que les performances de la pile à combustible ne soient pas astreintes à la limite de CARNOT telle qu'exprimée sous la forme de la relation (2.25) signifie que cette limite ne s'applique pas sous cette forme à notre pile, et non que ses performances sont supérieures à celles de la machine thermique parfaite. La limite de CARNOT telle que nous l'avons définie précédemment s'applique en effet à une machine thermique, c'est-à-dire qui produit une puissance utile à partir de deux flux de chaleur issus de réservoirs à des températures différentes. Notre pile est isotherme et basée sur un processus complètement différent, la limite de CARNOT, telle que formulée dans la relation (2.25), ne s'y applique donc pas directement. Du fait du second principe, une limite équivalente existe pour la pile à combustible, mais nécessite une réflexion préliminaire pour être exprimée correctement. Il peut être instructif de baser cette formulation sur les précédentes comparaisons établies entre la pile à combustible et la machine thermique.

Ainsi, LIEBHAFSKY [124] explique que la pile à combustible présente des performances supérieures à celles d'une machine thermique équivalente, car elle convertit l'énergie chimique directement sous forme de travail, à la différence d'une machine ditherme qui la convertit d'abord en chaleur puis seulement en travail¹⁸. Pour étayer son propos, il compare les performances d'une pile réversible à celles d'une machine thermique utilisant une source chaude à la même température que cette pile. Dans le premier cas, nous avons vu que l'énergie électrique produite est proportionnelle au terme $-\Delta_r g(\mathbf{p}, T)$ (avec T la température de la pile) alors que dans le deuxième la quantité

17. En termes modernes, la fraction du flux d'entropie qui se conserve au travers d'une transformation quelconque, et qui constitue la raison de son fonctionnement, est appelée *exotropie* [119].

18. L'auteur attribue par ailleurs la première hypothèse de cette absence de limite de performances à W. OSTWALD [155].

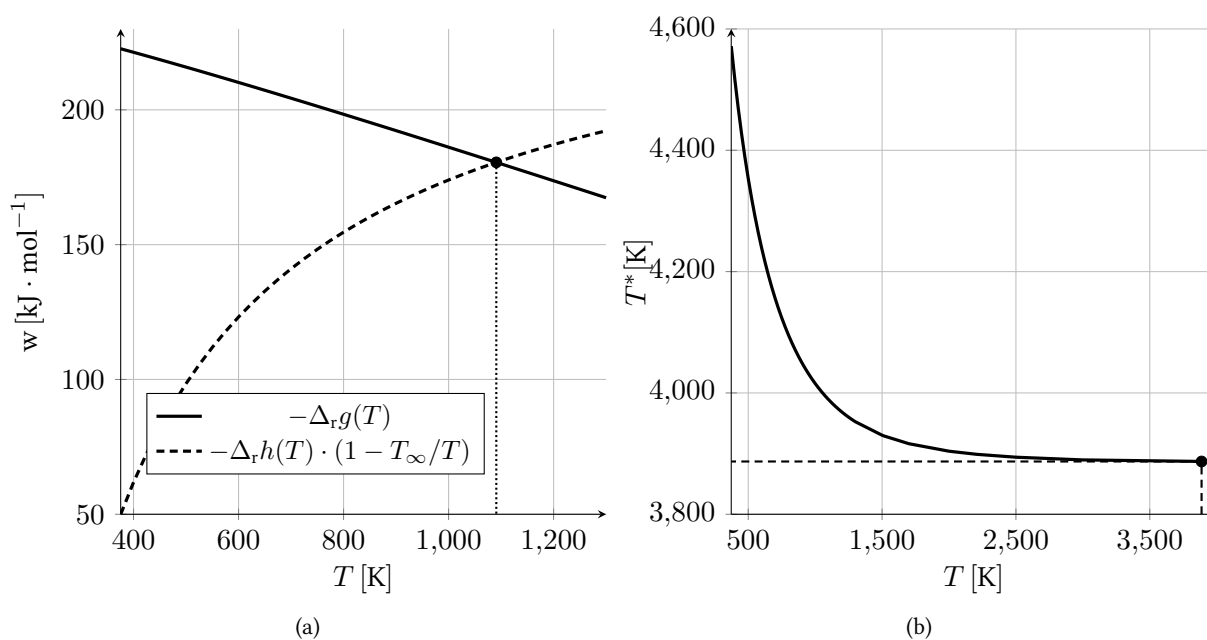


FIGURE 2.12 – (a) Comparaison des travaux produits par une pile réversible à hydrogène et par une machine de Carnot utilisant la même source d'énergie chimique à la même température de fonctionnement T . La réaction chimique en question se déroule dans des conditions standards de pression et utilise l'air comme support de l'oxygène nécessaire. (b) Évolution de la température entropique (2.26) de la réaction de combustion de l'hydrogène dans l'air dans les conditions standards de pressions.

d'énergie utile convertie est le produit de la chaleur de réaction par l'efficacité de CARNOT correspondante :

$$\dot{W} = \dot{Q}_c \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) = -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) \quad [\text{W}]$$

La température froide est alors la température ambiante T_∞ . La quantité d'énergie utile produite par une machine thermique parfaite fonctionnant entre ces deux températures est généralement inférieure à celle de la pile idéale fonctionnant à la température T , comme présenté sur la figure 2.12a pour une réaction de combustion de l'hydrogène dans des conditions standards de pression. L'auteur fait néanmoins remarquer que les performances de la pile deviennent inférieures à celles de la machine thermique si la température de fonctionnement de la première dépasse un certain seuil (précisé d'ailleurs sur le graphique 2.12a). Plus tard, DEBETHUNE [72] arrive à des conclusions similaires, mais en supposant que la température de la pile est comprise entre les températures haute et basse de la machine équivalente : $T_f < T < T_c$. L'auteur ne va malheureusement pas jusqu'à proposer des relations précises entre chacune de ces températures.

Les premières relations de ce type vinrent plus tard, de LUTZ *et al.* [127] et surtout de WRIGHT [210] qui partent de l'idée de faire fonctionner les deux systèmes (la pile réversible et la machine de CARNOT) à l'aide du même processus chimique. Le but est alors de les comparer non plus du point de vue des températures, mais du point de vue des flux de chaleur échangés. Ainsi, on suppose qu'une machine de CARNOT (telle que présentée sur la figure 2.11b) dispose d'un système de combustion en guise de source chaude. Considéré comme un système ouvert, ce réacteur chimique va produire une quantité de chaleur donnée par l'enthalpie et la vitesse de la réaction [210] :

$$\dot{Q}^* = \sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot h_j(T) - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot h_k(T) = -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W}]$$

avec T la température à laquelle celui-ci échange réactifs et produits avec son environnement. Comme le reste

du système, notre réacteur est supposé réversible et son bilan d'entropie peut s'écrire :

$$\frac{\dot{Q}^*}{T^*} = \sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot s_j(p_j, T) - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot s_k(p_k, T) = -\Delta_r s(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W} \cdot \text{K}^{-1}]$$

T^* est ici la température de notre système de combustion, que certains auteurs appellent simplement *température de combustion*¹⁹ [6, 210] ou parfois *température d'équilibre* [69], mais que nous choisirons d'appeler dans la suite *température entropique* [116, 118] :

$$T^* = \frac{\dot{Q}^*}{-\Delta_r s(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi}} = \frac{\Delta_r h(T)}{\Delta_r s(\mathbf{p}, T)} \quad [\text{K}] \quad (2.26)$$

Cette température fictive dépend explicitement des pressions partielles \mathbf{p} de fonctionnement de la pile et de la température T à laquelle celle-ci échange réactifs et produits de réaction. Nous ferons dans la suite la distinction entre l'expression précédente et la définition [127] :

$$T^\bullet = \frac{\Delta_r h(T^\bullet)}{\Delta_r s(\mathbf{p}, T^\bullet)} \quad [\text{K}]$$

qui se rapporte à une autre température de combustion, ne tenant quant à elle pas compte des quantités de chaleur dépensées/reçues lors de l'ajustement des températures des réactifs/produits entre T et T^* . En effet, la température T d'échange des réactifs et produits est différente de la température T^* du système de combustion. La température entropique définie par la relation (2.26) représente en fait la température qu'atteint le réacteur chimique si une fraction de la puissance thermique que celui-ci produit est utilisée afin de chauffer les réactifs depuis la température de départ T . Les produits de la réaction étant sensés être rejetés à la température T , la puissance thermique que ceux-ci produisent lors de leur refroidissement est supposée être ajoutée à celle issue de la réaction chimique seule. Pour illustrer cet effet, l'évolution de la température entropique de la réaction de combustion du dihydrogène dans le dioxygène – dans les conditions standards – est présenté sur le graphique de la figure 2.12b. On voit que cette température diminue avec T car l'énergie thermique restituée par les produits de réactions se refroidissant de T^* à T est supérieure à celle consommée par le chauffage des réactifs. Nous avons par ailleurs reporté sur le même graphique la température de combustion T^\bullet , qui se déduit mathématiquement de la solution de l'équation $T^*(T^\bullet) = T^\bullet$ (dans le cas de la figure 2.12b, cette température est égale à $T^\bullet \simeq 3887 \text{ K}$). Pour la machine de CARNOT, si l'on cherche à l'alimenter en utilisant comme source chaude le système de combustion que nous venons de voir, et que l'on suppose que réactifs et produits sont échangés à la température T du puits froid, on obtient l'efficacité :

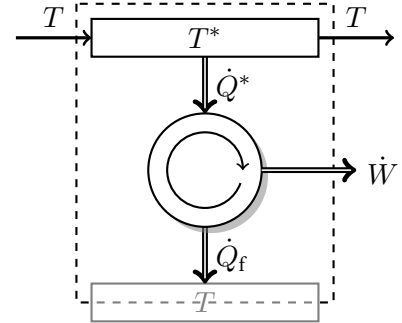
$$\eta_{\text{I,rev}} = 1 - \frac{T}{T^*} = \eta_{\text{C}}(T, T^*)$$

que l'on peut exprimer différemment à l'aide de la définition de la température entropique :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{I,rev}}(T, T^*) &= 1 - \frac{T}{\Delta_r h(T)/\Delta_r s(\mathbf{p}, T)} = 1 - \frac{T \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T)}{\Delta_r h(T)} \\ &= \frac{\Delta_r g(\mathbf{p}, T)}{\Delta_r h(T)} = \eta_{\text{I,rev}}^{(0)}(\mathbf{p}, T) \end{aligned}$$

En conclusion de tout cela, on peut écrire l'égalité :

$$\eta_{\text{I,rev}}^{(0)}(\mathbf{p}, T) = \eta_{\text{C}}(T, T^*(\mathbf{p}, T))$$



Machine de Carnot équivalente à une pile à combustible réversible.

19. Température qu'on ne doit pas confondre avec la *température adiabatique de flamme* qui est la température maximale qu'atteindrait notre système de combustion si celui-ci n'échangeait aucun flux de chaleur avec son milieu extérieur [127, 169].

ce qui signifie qu'une pile à combustible réversible fonctionnant à une température T disposera d'une efficacité énergétique identique à celle d'une machine de CARNOT fonctionnant avec comme source chaude une combustion réversible effectuée à partir des mêmes réactifs. Si l'on cherche maintenant à exprimer la puissance que peut développer notre machine, on obtient facilement :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = \dot{Q}^* \cdot \eta_{\text{rev}} = -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} \cdot \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) = -\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi}$$

expression identique à (2.6). Les performances de ces deux systèmes sont donc les mêmes si la pile fonctionne à la même température que le puits froid de la machine ditherme. À noter que RO et SOHN [169] ont obtenu des résultats similaires en se basant sur une description non isotherme de la pile. LUTZ *et al.* [127] sont quant à eux arrivés à une conclusion très proche, mais en utilisant la température de combustion T^\bullet à la place de la température entropique T^* ce qui les a obligés à négliger les effets des chaleurs sensibles et à considérer une enthalpie de réaction constante quelle que soit la valeur de la température.

2.2.4 Conclusion

Considérées de la même manière, la machine thermique et la pile à combustible, toutes les deux supposées réversibles, présentent donc des performances identiques [160, 197] :

Une pile à combustible parfaite fonctionnant à une température donnée T est équivalente à une machine de CARNOT fonctionnant entre une source chaude à la température entropique définie par la relation (2.26) et un puits froid à la température T .

Même si cette affirmation peut d'emblée étonner, elle peut aussi sembler « couler de source » si l'on considère le fait que ces deux systèmes utilisent la même énergie primaire (l'énergie chimique issue de la combustion) et convertissent celle-ci en énergie utile lors d'un

2.3 Thermodynamique en dimensions finies et machines endoréversibles

2.3.1 La thermodynamique en dimensions finies

La machine thermique parfaite dont nous venons de nous servir pour représenter une pile à combustible réversible n'héberge pas de production interne d'entropie. De plus, elle utilise deux sources de chaleur parfaites, car isothermes. On suppose en effet que les quantités de chaleur Q_c et Q_f sont échangées de manière réversible. Ce type d'échange ne peut être effectué que pendant des durées infiniment longues ou au travers de surfaces infiniment grandes. Pour s'en convaincre, le seul énoncé d'une loi de conduction issue de celle de FOURIER [86] suffit :

$$\Delta Q = -\lambda \cdot \frac{\Delta T}{\ell} \cdot \mathcal{S} \cdot \Delta t \quad [\text{J}] \quad (2.27)$$

ΔQ étant l'énergie thermique (en J) et λ la conductivité thermique du milieu matériel considéré. On voit bien qu'au sein d'un matériau quelconque, un transfert d'énergie thermique ne peut avoir lieu ($\Delta Q \neq 0$) de manière isotherme ($\Delta T \rightarrow 0$) que si $\mathcal{S} \rightarrow \infty$ et/ou $\Delta t \rightarrow \infty$ c'est-à-dire au travers d'une surface infinie et/ou pendant un temps infiniment long. Dans le cas contraire, une différence de températures apparaît, qui donne nécessairement naissance à une production d'entropie [159].

Ainsi, le fait de considérer que les différents échanges se font au travers de surfaces finies, ou pendant des intervalles de temps finis, induisant ainsi des différences de températures et des productions d'entropie, est le point de départ de ce que nous appelons dans ce travail « la thermodynamique en dimensions finies²⁰ » [5, 23, 79]. Ce champ d'études est dans la littérature généralement désigné par « thermodynamique en temps fini » (TTF) lorsque la dimension est le temps t et aboutit, lorsqu'un optimum énergétique est recherché, à ce que certains auteurs

20. Ou « Thermodynamique à Échelle Finie (TEF) [131].

appellent « méthode de minimisation de la production d'entropie²¹ » [23, 24] ou plus récemment « thermodynamique optimale en dimensions finies²² » [83]. Cette dénomination est justifiée par le fait qu'à consommation d'énergie égale, le système qui produira le plus de puissance utile est aussi celui qui en dissipera le moins en chaleur et qui produira donc le moins d'entropie.

Revenant sur l'exemple de la loi (2.27), il est possible de généraliser le même raisonnement à toute relation empirique liant le flux d'une grandeur donnée (chaleur, matière, charges électriques, etc.) à une différence de potentiels (différence de températures, de potentiels chimiques, de pressions, de potentiels électriques, etc.), telles que les lois de FOURIER, FICK, DARCY, OHM,... Les productions d'entropie résultantes de la prise en compte de ces déséquilibres de « forces motrices » peuvent être déduites de façon très générale des relations d'ONSAGER [153, 154] à l'origine de la thermodynamique des systèmes irréversibles [70, 159].

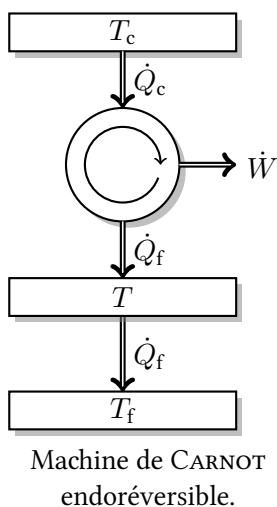
Dans la suite de ce paragraphe, nous étudierons dans un premier temps des systèmes (machine thermique et pile à combustible) dit *endoréversibles*, c'est-à-dire dont la seule production d'entropie est due aux phénomènes d'échange de chaleur avec le milieu extérieur au travers d'échangeurs thermiques. Nous montrerons alors que ces productions d'entropie vont modifier les performances de ces systèmes par rapport à leurs homologues « totalement réversibles ». L'étude du cas endoréversible constitue ici une première étape vers l'analyse de systèmes irréversibles au sein desquels nous ferons dans la suite clairement la distinction entre les productions d'entropie due aux irréversibilités internes et celles dues aux échanges avec l'extérieur.

2.3.2 La machine thermique endoréversible

Afin de voir quels avantages tirer d'une telle approche, considérons le cas d'une machine thermique dite « *endoréversible* », c'est-à-dire réversible comme celle de CARNOT, mais échangeant les flux de chaleur chaud et froid par l'intermédiaire de conductances finies et donc productrices d'entropie²³. Ces conductances peuvent représenter des échangeurs de chaleur ou des surfaces finies mais traduisent dans tout les cas les irréversibilités dues aux passages des flux chaud et/ou froid.

Échangeur froid

Les machines thermiques vues jusqu'à maintenant fonctionnent grâce à des réservoirs d'énergie thermique de capacités infinies. Cela signifie que, quelle que soit la valeur des flux de chaleur consommé /rejeté, les réservoirs en question restent à la même température.



Les quantités de chaleur que l'on peut échanger avec eux sont alors potentiellement infinies. Afin de nous rapprocher de la réalité, considérons au contraire le cas de machines échangeant par l'intermédiaire de réservoirs de capacités finies. Supposons ainsi dans un premier temps qu'une machine de CARNOT utilise un échangeur de chaleur pour rejeter vers l'ambiance le flux \dot{Q}_f . Le fluide utilisé dans l'échangeur entre à la température froide T_f et, s'échauffant au contact de la machine, sort de celui-ci à une température notée T et calculable par la relation :

$$\dot{Q}_f = \dot{m}_f \cdot \overline{C}_{p,f} \cdot (T - T_f) \quad [W] \quad (2.28)$$

où \dot{m}_f et $\overline{C}_{p,f}$ sont ici respectivement le débit massique et la chaleur spécifique thermique massique moyenne du fluide caloporteur « froid ». Le caractère fini de ces deux grandeurs induisant celui de la quantité de chaleur que l'échangeur peut fournir. L'hypothèse supplémentaire qu'il est nécessaire de faire et dont on oublie trop souvent l'existence stipule l'égalité entre la température froide de la machine et celle de sortie de l'échangeur.

21. Ou en anglais *Entropy Generation Minimization (EGM)*.

22. *Finite Dimensional Optimal Thermodynamics* [83].

23. Le mot endoréversible, construit à partir du préfixe « endo » qui signifie « en dedans », qualifie de manière générale un système pour lequel les phénomènes irréversibles n'ont lieu que lors de ses échanges (de chaleur, de matière, etc.) avec le milieu extérieur [170, 171].

Cette situation, même si elle ne correspond pas forcément à la réalité²⁴, permet au moins de se placer dans un cas limite favorable aux performances de la machine. C'est d'ailleurs précisément cette hypothèse qui nous permet d'exprimer le flux d'entropie perdu au puits froid sous la forme du rapport \dot{Q}_f/T [24]. Afin de simplifier nos calculs, nous appellerons dans la suite *débit thermique* le produit $\dot{C}_f = \dot{m}_f \cdot C_{p,f}$. Bien que ces deux grandeurs s'expriment dans la même unité et représentent le même type d'effet, on fera souvent dans la suite la distinction entre un *débit thermique* issu d'un écoulement fluide, et une *conductance thermique* qui peut être le fruit de processus beaucoup plus variés (conduction thermique, rayonnement, etc.). Ainsi, reprenant notre machine de CARNOT à laquelle nous avons adjoint un échangeur froid, on obtient le schéma de la figure ???. La température froide de la machine est donc maintenant T et l'efficacité énergétique de celle-ci s'écrira logiquement :

$$\eta_l = 1 - \frac{T}{T_c}$$

La puissance développée par le moteur sera égale à $\dot{W} = \dot{Q}_c - \dot{Q}_f$, avec le flux froid qui prend maintenant une valeur donnée par (2.28) et dépendante de la différence entre T et T_f . La réversibilité de la machine permet d'écrire que :

$$\dot{S}_c = \frac{\dot{Q}_c}{T_c} = \frac{\dot{Q}_f}{T} \Rightarrow \dot{Q}_c = \dot{Q}_f \cdot \frac{T_c}{T} = \dot{C}_f \cdot (T - T_f) \cdot \frac{T_c}{T} = \dot{C}_f \cdot T_c \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) \quad [\text{W} \cdot \text{e}^{-1}]$$

on obtient ainsi l'expression de la puissance produite :

$$\dot{W} = \eta \cdot \dot{Q}_c = \dot{C}_f \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) \cdot (T_c - T) \quad [\text{W}] \quad (2.29)$$

expression qui dépend explicitement de la température T et qui s'annule pour deux valeurs distinctes de celle-ci :

Cas 1 → Si $T = T_f$ (point 2 sur les figures 2.13a et 2.13b), l'efficacité de la machine est alors maximale et correspond à celle de CARNOT sous sa forme la plus habituelle (2.25). Malheureusement, du fait de la conductance \dot{C}_f , aucun flux de chaleur ne peut être rejeté vers le puits froid ($\dot{Q}_c = \dot{Q}_f = 0$) et la puissance produite est ainsi réduite à néant.

Il s'agit là du premier résultat fondamental apporté par la thermodynamique en dimensions finies :

Un moteur thermique endoréversible ne peut produire de travail lorsque son efficacité est maximale et égale à celle de CARNOT, l'équilibre thermique qui s'établit alors entre le moteur et l'un ou l'autre de ses réservoirs thermiques chaud ou froid ne permettant pas d'échanger la chaleur nécessaire au travers d'une surface finie.

Autrement dit, l'efficacité maximale d'un moteur thermique échangeant de la chaleur de manière réversible avec son environnement correspond à une puissance produite nulle. C'est là qu'apparaissent la limite de l'utilisation pratique du moteur de CARNOT et l'intérêt de la thermodynamique en dimensions finies. Comme nous l'avons introduit au début de ce chapitre, cette approche permet de mettre en évidence de nouvelles limites pour les performances maximales des systèmes étudiés.

Cas 2 → Si $T = T_c$ (point 1 sur les figures 2.13a et 2.13b), aucune différence de température n'étant apportée au moteur, son efficacité et sa puissance sont simultanément nulles, le flux thermique $\dot{Q}_c = \dot{Q}_f$ ne faisant que transiter de la source chaude au puits froid sans produire de puissance. On peut alors parler de « court circuit thermique » [178].

Entre ces deux limites, la valeur de la puissance est positive et ne dépend que de la température intermédiaire T , si tant est que la conductance thermique \dot{C}_f n'en dépende pas. On représente sur le graphique de la figure 2.13a la forme typique de la courbe puissance/température pour une machine endoréversible utilisant un puits froid de capacité limitée. La température froide est ici supposée à l'ambiance ($T_f = T_\infty = 298 \text{ K}$) et la température chaude

24. Une égalité entre la température de sortie du fluide et la température de la machine correspond à une efficacité maximale égale à l'unité pour le processus d'échange de chaleur (situation de pincement nul), soit dans la pratique à une surface d'échange infinie (voir le §3.2 sur les échangeurs de chaleur).

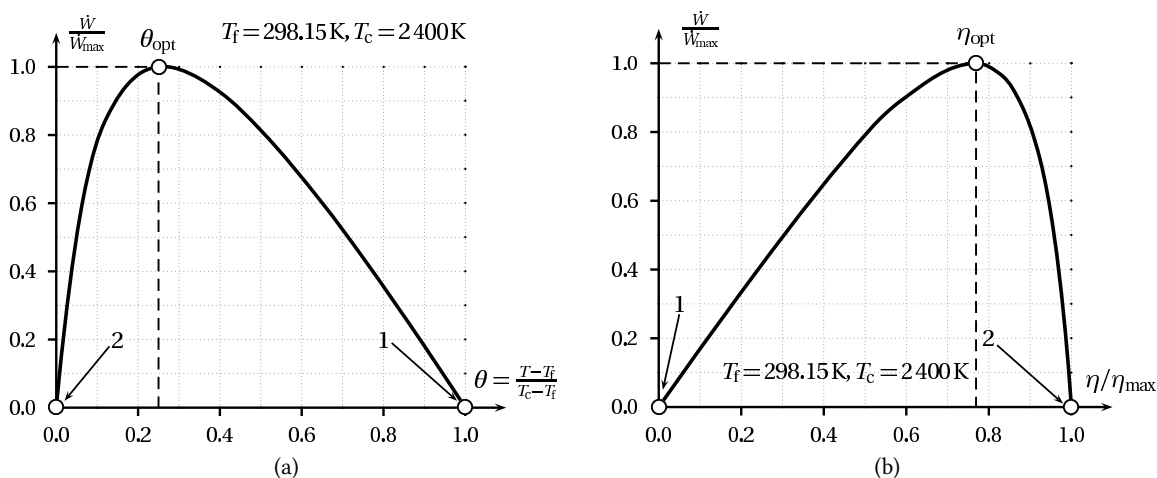


FIGURE 2.13 – (a) Courbe puissance/température et (b) puissance/efficacité pour une machine thermique endoréversible disposant d'un échangeur froid.

à 2 400K qui correspond à une température de flamme typique d'une combustion d'hydrogène dans l'air [35]. La courbe de la figure 2.13b représente le même résultat mais utilisant l'efficacité énergétique de la machine comme coordonnée d'abscisse.

Toujours en supposant que la valeur de la conductance thermique ne dépend pas de la température T , on peut chercher la température de fonctionnement qui maximise la puissance produite et on arrive facilement à la moyenne géométrique [24, 51, 120] :

$$T_{\text{opt}} = \sqrt{T_f \cdot T_c} = \hat{T}_{f,c} \quad [\text{K}] \quad (2.30)$$

avec l'efficacité correspondante à cette température, égale à l'« efficacité à puissance maximale » historiquement mise en évidence par CHAMBADAL [51] et indépendamment par NOVIKOV [148] en 1957²⁵ :

$$\eta_{\text{opt}} = 1 - \frac{T_{\text{opt}}}{T_c} = 1 - \frac{\sqrt{T_f \cdot T_c}}{T_c} = 1 - \sqrt{\frac{T_f}{T_c}} \quad (2.31)$$

La température et l'efficacité correspondantes à la puissance maximale sont reportées aux sommets des courbes (a) et (b) de la figure 2.13. La puissance maximale convertie par la machine est alors [71] :

$$\dot{W}_{\text{max}} = \dot{C}_f \cdot \left(\sqrt{T_c} - \sqrt{T_f} \right)^2 \quad [\text{W}] \quad (2.32)$$

La première chose que l'on remarque dans les expressions précédentes est l'indépendance de l'efficacité (2.31) vis-à-vis de la conductance thermique \dot{C}_f , indépendance conditionnée par la nature constante de cette conductance. Ainsi, la détermination de la température optimale T_{opt} peut être effectuée indépendamment de l'importance de la résistance thermique entre le système et l'ambiance. La seconde chose qui vient à l'esprit est la limitation explicite par la conductance thermique équivalente \dot{C}_f de la quantité d'énergie utile que le moteur peut produire. L'un des principes de CARNOT est ici clairement reformulé.

Échangeur chaud

Considérons maintenant un système un peu plus complexe dans lequel la chaleur est apportée à la machine depuis la source chaude par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur supplémentaire appelé « échangeur chaud ».

²⁵. À noter que dans ces deux cas, la machine étudiée était alimentée par un échangeur chaud transmettant le flux de chaleur \dot{Q}_c depuis la source chaude initialement à la température T_c . Le puits froid était supposé dans les deux cas isotherme.

Le fluide caloporteur entre dans cet échangeur à la température chaude T_c et en sort à la température T_M . Le flux de chaleur délivré par cet échangeur est alors :

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_c \cdot \overline{C_{p,c}} \cdot (T_c - T_M) = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \quad [\text{W}] \quad (2.33)$$

avec \dot{m}_c le débit massique du fluide caloporteur en question. Selon le même raisonnement que pour l'échangeur froid, la température chaude du moteur de CARNOT est maintenant la température de sortie de l'échangeur, c'est-à-dire T_M . En appelant T_m (et non plus T) la température de sortie de l'échangeur froid, on peut exprimer le bilan d'entropie sous la forme [71] :

$$\dot{S}_M = \frac{\dot{Q}_c}{T_M} = \frac{\dot{Q}_f}{T_m} \Rightarrow T_m = \frac{T_f}{1 + \frac{\dot{C}_c}{\dot{C}_f} \cdot \left(1 - \frac{T_c}{T_M}\right)} \quad [\text{W} \cdot \text{K}^{-1}]$$

et l'on peut alors remplacer la température T_m par l'expression précédente dans celle de la puissance utile produite par la machine :

$$\dot{W} = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \left(1 - \frac{T_f}{(1 + \alpha) \cdot T_M - \alpha \cdot T_c}\right) \quad [\text{W}]$$

avec $\alpha = \dot{C}_c / \dot{C}_f$ le rapport des deux conductances thermiques.

L'expression précédente, une fois maximisée par rapport à T_M , nous donne les températures²⁶ optimales :

$$T_{M,\text{opt}} = \frac{\sqrt{T_f \cdot T_c} + \alpha \cdot T_c}{1 + \alpha} = \frac{T_{\text{opt}} + \alpha \cdot T_c}{1 + \alpha} \quad T_{m,\text{opt}} = \frac{T_f + \alpha \cdot \sqrt{T_f \cdot T_c}}{1 + \alpha} = \frac{T_f + \alpha \cdot T_{\text{opt}}}{1 + \alpha}$$

dont le rapport aboutit à une efficacité à puissance maximale définie par l'expression (2.31) [66, 71]. On peut d'ailleurs montrer de façon très générale que la relation (2.31) est valable quel que soit le nombre de conductances thermiques placées entre le moteur et les réservoirs chaud et froid [120].

Si l'on s'intéresse à l'expression de la puissance maximale développée par cette machine, on arrive facilement à :

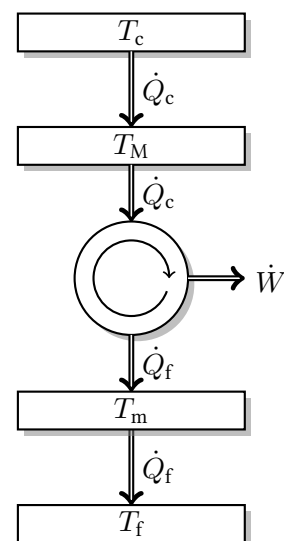
$$\dot{W}_{\text{max}} = \underbrace{\frac{\dot{C}_f \cdot \dot{C}_c}{\dot{C}_f + \dot{C}_c}}_{=\tilde{C}_{f,c}/2} \cdot \left(\sqrt{T_c} - \sqrt{T_f}\right)^2 \quad [\text{W}]$$

dont la forme est identique à celle de la puissance produite par un moteur à une seule conductance, la conductance équivalente étant alors la moitié de la moyenne harmonique $\tilde{C}_{f,c}$ des conductances chaude et froide [178].

Il est important ici de remarquer que l'adjonction d'un second échangeur n'a pas modifié le nombre de degrés de liberté de notre modèle, les températures de sortie des deux échangeurs étant liées par le bilan d'entropie de la partie réversible de la machine. Dans les deux cas, on ne peut donc influencer qu'une seule des températures, la seconde lui étant directement liée²⁷.

Influence des conductances thermiques

L'optimum que nous venons de mettre en évidence concerne les cas dans lesquels les températures de sorties d'échangeurs, et donc les flux de chaleurs transférés, peuvent varier. Si l'on suppose maintenant qu'au contraire le flux de chaleur \dot{Q}_c alimentant nos machines thermiques est constant ou dans le meilleur des cas limité, un



Machine de CARNOT endoréversible à deux échangeurs.

26. On notera par ailleurs que dans le cas, les deux températures de sortie d'échangeurs doivent varier dans la plage de valeurs : $T_c \leq T_m < \frac{T_f + T_c}{2} < T_M \leq T_c$.

27. Cette dépendance directe entre les deux productions d'entropie des échangeurs a d'ailleurs donné naissance à une brève controverse sur la pertinence de la thermodynamique en dimensions finies [4, 174].

optimum de fonctionnement ne peut être trouvé qu'en jouant sur les valeurs des deux conductances thermiques. Ainsi, reprenant l'expression de la puissance utile produite, on a :

$$\dot{W} = \dot{Q}_c \cdot \eta_{l,\text{rev}}(T_m, T_M) = \dot{Q}_c \cdot \left(1 - \frac{T_m}{T_M}\right)$$

Le flux chaud étant supposé constant, la puissance utile produite par la machine est proportionnelle à l'efficacité énergétique, que l'on cherche alors à maximiser. La relation (2.28) ainsi que la conservation du flux d'entropie nous permettent d'écrire :

$$T_m = \frac{T_f}{1 - \frac{\dot{Q}_c}{\dot{C}_f \cdot T_M}} \Rightarrow \eta_{l,\text{rev}} = 1 - \frac{T_f}{T_M - \frac{\dot{Q}_c}{\dot{C}_f}}$$

En combinant avec (2.33), on obtient [24] :

$$\eta_{l,\text{rev}} = 1 - \frac{T_f}{T_c - \dot{Q}_c \left(\frac{1}{\dot{C}_c} + \frac{1}{\dot{C}_f} \right)}$$

En introduisant alors une contrainte matérielle du type $\dot{C} = \dot{C}_f + \dot{C}_c = \text{cste}$ et en posant la variable $\beta = \dot{C}_c / \dot{C}$, on obtient l'efficacité :

$$\eta_{l,\text{rev}} = 1 - \frac{T_f}{T_c - \frac{\dot{Q}_c}{\dot{C}} \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{1 - \beta} \right)}$$

qui prend sa valeur maximale pour $\beta = 1/2$, ce qui signifie que la puissance utile développée sera maximale dans ce cas ($\dot{Q}_c = \text{cste}$) si les conductances thermiques chaudes et froides sont égales ($\dot{C}_f = \dot{C}_c$).

Conséquence sur la quantité de travail récupérable

Une machine thermique, même parfaite comme celle de CARNOT, ne peut convertir en travail l'intégralité de l'énergie thermique qu'elle consomme. De plus, nous venons de voir que cette quantité maximale de travail produit ne peut l'être que si la machine échange de la chaleur à l'aide de réservoirs thermiques de capacités infinies. Dans le cas contraire, la proportion d'énergie thermique que l'on peut au mieux convertir en travail est encore diminuée par rapport à la limite de CARNOT. Cette nouvelle limite peut-être exprimée en considérant une suite de machines thermiques endoréversibles utilisant une seule source de chaleur de capacité (conductance) finie.

Supposons ainsi qu'un débit de fluide donné (de débit thermique équivalent $\dot{C}_c = \dot{m}_c \cdot C_{p,c}$) soit disponible à une température chaude T_c . Imaginons que nous disposons de machines endoréversibles dotées d'échangeurs chauds permettant de capter une fraction de cette chaleur disponible. À l'aide d'une machine de ce type, notée 1, nous ne pouvons tirer qu'une quantité limitée de travail correspondant dans le meilleur des cas à une température de sortie d'échangeur chaud égale à $T_1 = \sqrt{T_f \cdot T_c}$ si la source froide de la machine est isotherme à la température T_f . Utilisant une seconde machine, notée 2 et consommant la chaleur issue de la sortie de l'échangeur de la première, nous pouvons encore récupérer un peu de travail. La configuration qui maximise la puissance produite par l'ensemble des deux machines est alors telle que les températures de sortie des échangeurs soient [51] :

$$T_1 = \sqrt[3]{T_f \cdot T_c^2} \quad T_2 = \sqrt[3]{T_f^2 \cdot T_c}$$

Au final, la quantité maximale de travail que l'on pourra extraire de la quantité de chaleur initiale ne peut l'être que grâce à une infinité de machines endoréversibles fonctionnant chacune en consommant la chaleur rejetée par la précédente [151]. La surface d'échange est alors infinie mais la réserve d'énergie thermique toujours limitée. Cette quantité peut être calculée en considérant que toute quantité de chaleur, même infinitésimale, est convertie en travail [26] :

$$d\dot{W} = \eta_{l,\text{rev}}(T_\infty, T) \cdot d\dot{Q}_c = \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) \cdot (-\dot{C}_c \cdot dT)$$

Soit par intégration entre T_c et T_f (dans le sens du refroidissement) en supposant que le débit thermique est constant²⁸ [5, 152] :

$$\begin{aligned}\dot{W}_{\max} &= \int_{T_c}^{T_f} d\dot{W} = \dot{C}_c \cdot \int_{T_f}^{T_c} \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) \cdot dT = \dot{C}_c \cdot \left(T_c - T_f - T_f \cdot \ln\left(\frac{T_c}{T_f}\right)\right) \\ &= \dot{C}_c \cdot (T_c - T_f) \cdot \left(1 - \frac{T_f}{\check{T}_{f,c}}\right) = \dot{Q}_{c,\max} \cdot \eta_{l,\text{rev}}(T_f, \check{T}_{f,c})\end{aligned}\quad (2.34)$$

soit la puissance utile que produirait une machine de CARNOT alimentée par un réservoir de capacité infinie à la température moyenne logarithmique $\check{T}_{f,c} = (T_c - T_f) / \ln(T_c/T_f)$. Le flux de chaleur transitant par le système prend quant à lui la plus grande valeur possible étant données la capacité et la température du fluide chaud utilisé.

La quantité maximale de puissance utile récupérable à partir d'un réservoir thermique chaud de capacité finie à la température T_c est égale à celle que produirait une machine de CARNOT consommant la quantité maximale de chaleur que le réservoir peut produire et ce, en supposant que celui-ci dispose d'une capacité infinie à la température moyenne logarithmique $\check{T}_{f,c}$. Cette situation correspond à l'utilisation d'une infinité de machines endoréversibles soit une surface d'échange de chaleur infinie elle aussi.

Ce résultat est très important non seulement parce qu'il constitue un « décalage » de la limite initiale de CARNOT qui vise à prendre en compte le caractère limité de la source chaude, mais aussi parce qu'il servira dans la suite à la définition de l'exergie thermique d'un écoulement fluide.

Étendons maintenant le même raisonnement à la première machine endoréversible étudiée qui fonctionne entre une source chaude isotherme et un puits froid de capacité thermique limitée. En supposant que c'est maintenant la température du puits froid qui varie, chaque quantité de chaleur donnera naissance à une puissance :

$$d\dot{W} = \eta_{l,\text{rev}}(T, T_c) \cdot d\dot{Q}_c = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \cdot d\left(\dot{Q}_f \cdot \frac{T_c}{T}\right) = -\dot{C}_f \cdot T_c \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \cdot \frac{dT}{T} = \dot{C}_f \cdot \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \cdot dT$$

Que l'on intègre de T_f à T_c (dans le sens du réchauffement) :

$$\dot{W}_{\max} = \int_{T_f}^{T_c} d\dot{W} = -\dot{C}_f \cdot \int_{T_f}^{T_c} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \cdot dT = -\dot{C}_f \cdot (T_c - T_f) \cdot \left(1 - \frac{T_c}{\check{T}_{f,c}}\right) = \dot{Q}_{f,\max} \cdot \left(\frac{T_c}{\check{T}_{f,c}} - 1\right)$$

soit la puissance produite par une machine idéale fonctionnant entre deux réservoirs isothermes dont les températures froide et chaude sont respectivement égales à $\check{T}_{f,c}$ et T_c .

La quantité maximale de puissance utile récupérable entre un réservoir chaud isotherme et un puits froid de capacité finie à la température T_f est égale à celle que récupérerait une machine de CARNOT rejetant le flux de chaleur le plus important que le puits froid peut absorber et ce, vers un puits froid équivalent de capacité infinie à la température $\check{T}_{f,c}$.

Nous verrons lors de l'introduction du formalisme exergetique la grande importance de la relation 2.34.

La dernière situation qui reste à imaginer est celle dans laquelle l'énergie thermique est échangée au travers de deux conductances limitées, représentées par deux débits thermiques à des températures différentes. Même s'il est d'un grand intérêt pratique, ce cas implique la comparaison entre des configurations d'écoulements « co-courante » et à « contre-courant ». Nous reviendrons plus en détails sur ces questions au cours du chapitre suivant et de la partie de celui-ci consacrée aux échangeurs de chaleur (§3.2).

28. Ce qui, pour un débit conservatif, induit le caractère constant de la capacité thermique du fluide.

2.3.3 La pile à combustible endoréversible

Origine du concept

Nous avons vu précédemment que les performances théoriques d'une machine thermique et d'une pile à combustible, toutes les deux supposées réversibles, étaient identiques (§2.2.2). Puis nous avons montré que dans le cas de la première, de telles performances ne pouvaient être obtenues que dans un environnement lui aussi parfait, cette perfection se traduisant par des réserves d'énergie illimitées et/ou des surfaces d'échanges infiniment grandes. Ramener une machine parfaite dans un milieu extérieur qui ne l'est pas nous a permis de mettre en évidence la notion de machine endoréversible et les relations entre puissance et efficacité pour un système de ce type. La suite logique d'un tel raisonnement est alors d'étudier le cas d'une pile à combustible parfaite échangeant avec son environnement des flux de chaleur par l'intermédiaire de conductances finies : on parle alors de pile endoréversible [197]. Bien que ce travail soit à notre connaissance le premier à parler de « pile à combustible endoréversible », ce système a déjà fait l'objet d'études thermodynamiques en dimensions finies, d'un point de vue strictement électrochimique dans un premier temps [205], puis dans le cadre du seul système de contrôle thermique [176].

Considérons ainsi une pile réversible fonctionnant à la température T dans une ambiance à la température $T_\infty < T$. Nous avons vu (page 50) que l'application des lois traditionnelles de la thermodynamique permettaient d'exprimer la puissance électrique produite par une telle pile sous la forme :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = -\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W}]$$

Dans le cas d'une pile à hydrogène, l'enthalpie libre de réaction décroissant avec la température de fonctionnement, si l'on suppose la vitesse de réaction constante, la puissance maximale que peut produire une telle pile est celle qui correspond à $T = T_\infty$ (relation (2.16) page 57). Notre pile échangeant avec le milieu extérieur la chaleur qu'elle produit et ce, par l'intermédiaire d'une surface finie (créant ainsi une conductance thermique finie elle aussi), elle ne peut le faire si elle se trouve en équilibre thermique avec celui-ci.

Par une simple application du principe de CARNOT, elle ne peut donc pas produire de puissance utile, électrique en l'occurrence. Ainsi, comme dans le cas d'une machine thermique, une pile endoréversible ne peut produire aucune puissance lorsque son efficacité est maximale (c'est-à-dire lorsque sa température est la même que celle de l'ambiance) et correspond à l'efficacité de CARNOT de la machine thermique équivalente.

Conductance « froide »

Transfert de chaleur convectif Reprenant le système équivalent pile réversible/machine de CARNOT, nous le séparons du milieu extérieur par une conductance thermique finie notée \dot{C} .

Dans le cas de notre pile, cette conductance peut représenter la surface extérieur de la pile, les échangeurs servant à maintenir sa température ou ceux utilisés pour ajuster les températures des réactifs/produits. En ne considérant pour l'instant que les deux premiers de ces dispositifs, et en supposant que la différence de températures entre la pile et l'ambiance est suffisamment réduite pour que le transfert de chaleur obéisse à une loi linéaire (de type loi de Newton), le flux de chaleur \dot{Q}_f que la pile échange avec le milieu ambiant peut s'écrire :

$$\dot{Q}_f = \dot{C} \cdot (T - T_\infty) \quad [\text{W}]$$

La réversibilité thermodynamique de la pile nous permet alors d'exprimer le bilan d'entropie sous la forme :

$$\frac{\dot{Q}^*}{T^*} + \cancel{\Delta_i S} = \frac{\dot{Q}_f}{T} \quad [\text{W} \cdot \text{K}^{-1}]$$

et en utilisant l'équivalence de la pile avec une machine thermique, la puissance utile développée devient [197] :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = \dot{C} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) \cdot (T^*(\mathbf{p}, T) - T) = \dot{C} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) \cdot \left(\frac{\Delta_r h(T)}{\Delta_r s(\mathbf{p}, T)} - T\right) \quad [\text{W}] \quad (2.35)$$

qui, comme pour la machine thermique endoréversible vue précédemment, s'annule dans deux cas :

- lors de l'équilibre thermique avec l'ambiance : $T = T_\infty$;
- lorsque la température maximale est atteinte : $T = T^*(\mathbf{p}, T)$.

Cette formulation est tout à fait cohérente avec celle obtenue précédemment pour la machine thermique (expression (2.29)) :

Une pile à combustible, tout comme une machine thermique, ne peut produire de puissance utile lorsqu'elle fonctionne en équilibre thermique avec l'ambiance, aucune quantité de chaleur ne pouvant être évacuée.

Au delà de ce point commun intéressant, la puissance (2.35) diffère de celle produite par une machine thermique endoréversible (expression (2.29) page 71) du fait du lien non-linéaire entre les températures froide et chaude, c'est-à-dire entre T et $T^*(\mathbf{p}, T)$. L'existence de ce lien a pour conséquence pratique l'abandon de formulations explicites telles que (2.31) ou (2.32) permettant un calcul simple et direct de la puissance maximale et de l'efficacité énergétique correspondante. L'obtention de la température optimale de fonctionnement, correspondante à une puissance (2.35) maximale, passe alors par l'utilisation d'un algorithme numérique d'optimisation. Le point de fonctionnement caractéristique d'une puissance produite maximale ne peut donc pas être déduit directement par une formulation analytique simple telle que celle relative à un moteur endoréversible [199].

Dans le cas d'une réaction de combustion basée sur le couple dihydrogène/dioxygène produisant de l'eau à l'état vapeur dans les conditions standard de pression, la courbe puissance/efficacité est présentée sur le graphique de la figure 2.14a. L'eau étant formée en phase vapeur, la température minimale de la pile en question est fixée à 100°C et la courbe puissance/efficacité ne passe pas le point d'efficacité maximale correspondant à un équilibre thermique entre elle et l'ambiance.

Démarrant de la température minimale (représentée par le point situé à l'extrémité droite de la courbe) et parcourant la courbe en sens anti-horaire, on passe par son sommet correspondant à une puissance produite maximale et à l'efficacité énergétique correspondante $\eta_{l,opt}$. Une augmentation supplémentaire de la température fait diminuer à la fois la puissance et l'efficacité, jusqu'au point où $T = T^*$ et où tous les deux sont nuls.

Cette idée peut ensuite être généralisée à d'autres conditions de combustion, comme par exemple celle utilisant de l'air comme comburant. Ainsi, en supposant que la pression partielle de dioxygène est égale 21% de la pression totale²⁹ côté cathode d'une pile dans laquelle l'air est le seul composant transisant sur cette électrode, les résultats obtenus sont présentés sur la courbe puissance/efficacité de la figure 2.14b. La température ambiante est ici supposée égale à 25°C et nous avons dessiné sur cette courbe la relation puissance/efficacité pour notre pile endoréversible (courbe 1 en trait plein) ainsi que pour une machine thermique endoréversible fonctionnant entre la température ambiante et la température maximale de la pile (courbe 2 en trait discontinu). La superposition de ces deux courbes permet alors de visualiser l'effet du lien non-linéaire entre la température T de la pile et la température entropique résultante T^* , qui représente la source chaude équivalente.

Transfert de chaleur radiatif Bien que n'ayant jusque là considéré que des cas de transferts thermiques dits « linéaires », c'est-à-dire basés sur la proportionnalité entre le flux de chaleur échangé \dot{Q}_f et la différence de température $T - T_\infty$, il est tout à fait possible, comme l'a montré notamment De Vos dans le cas de la machine thermique endoréversible [71], de supposer que la pile rejette la chaleur produite par voie radiative. L'introduction de telles non-linéarités complique quelque peu le calcul de la température optimale de fonctionnement sans pour autant en bouleverser la démarche d'obtention. Dans le même cas que précédemment (utilisation de l'air comme comburant : $p_{O_2} = 0,21$), nous avons dessiné sur la figure 2.14c la courbe puissance/efficacité d'une pile échangeant de la chaleur uniquement par voie radiative, le flux de chaleur rejeté étant ici proportionnel à la différence des puissances quatrième des deux températures, c-a-d : $T^4 - T_\infty^4$. Sur ce même graphique, la courbe notée $n = 1$ en trait continu représente les performances de la même pile mais n'échangeant de la chaleur que de manière linéaire.

On constate sur ces deux courbes que le mode de transfert thermique radiatif est clairement défavorable aux performances de pile endoréversible car il décale le point de fonctionnement à puissance maximale vers des valeurs

²⁹. Situation qui, rappelons le, correspond à un facteur d'utilisation de l'air proche de zéro et donc à un débit d'air supposé quasi-infini alimentant la pile.

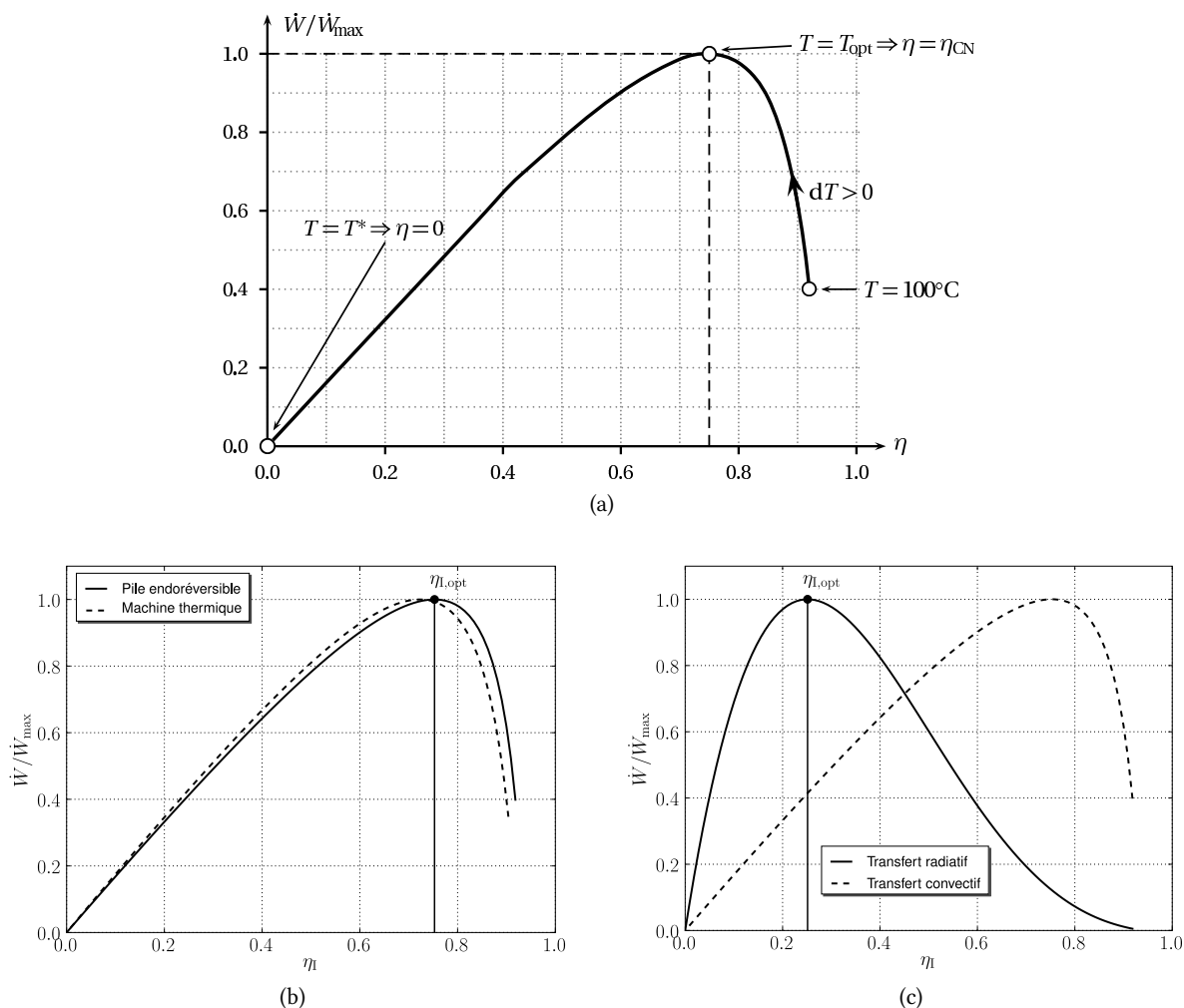


FIGURE 2.14 – (a) Relation entre puissance et efficacité pour la réaction de combustion du dihydrogène produisant de la vapeur d'eau dans les conditions standard. La température ambiante est ici fixée à 25°C et la pile en question utilise du dioxygène pur comme comburant. (b) Performances d'une pile endoréversible utilisant de l'air ($p_{O_2} = 0,21$) comme comburant et ce, dans les mêmes conditions que précédemment, courbe 1. La courbe 2 représente les performances d'une machine thermique endoréversible opérant avec une température chaude égale à la température maximale de fonctionnement de la pile. (c) Performances d'une pile à combustible endoréversible échangeant sa chaleur produite avec l'ambiance par voie uniquement radiative (courbe $n = 4$ en trait continu). La courbe $n = 1$ (trait discontinu) correspond à la même pile mais échangeant par voie convective [199].

nettement plus faibles de l'efficacité énergétique (25% contre 75% dans ce cas). Ceci peut s'expliquer par la nature même du transfert de chaleur radiatif. Nous savons en effet qu'en présence de transferts de chaleur dits « mixtes », c'est-à-dire incluant à la fois la convection et le rayonnement, ce dernier ne commence à véhiculer des flux de chaleur significatifs qu'à des températures relativement élevées. Cela implique qu'une quantité de chaleur égale nécessite une différence de température plus élevée lors d'un échange radiatif que lors d'un échange convectif. Dans notre cas, la température optimale de fonctionnement de la pile endoréversible est alors nettement augmentée, ce qui induit une différence de température plus faible avec la source chaude équivalente³⁰ à température T^* et ainsi une diminution nette de l'efficacité énergétique équivalente $1 - T/T^*$. Au final, si nous ne devons tirer qu'une conclusion utile de ces calculs, elle imposerait de minimiser autant que possible les effets de transfert thermique radiatif entre la pile et le milieu extérieur.

30. Différence qui diminue, même compte tenu du lien non-linéaire entre T et T^* .

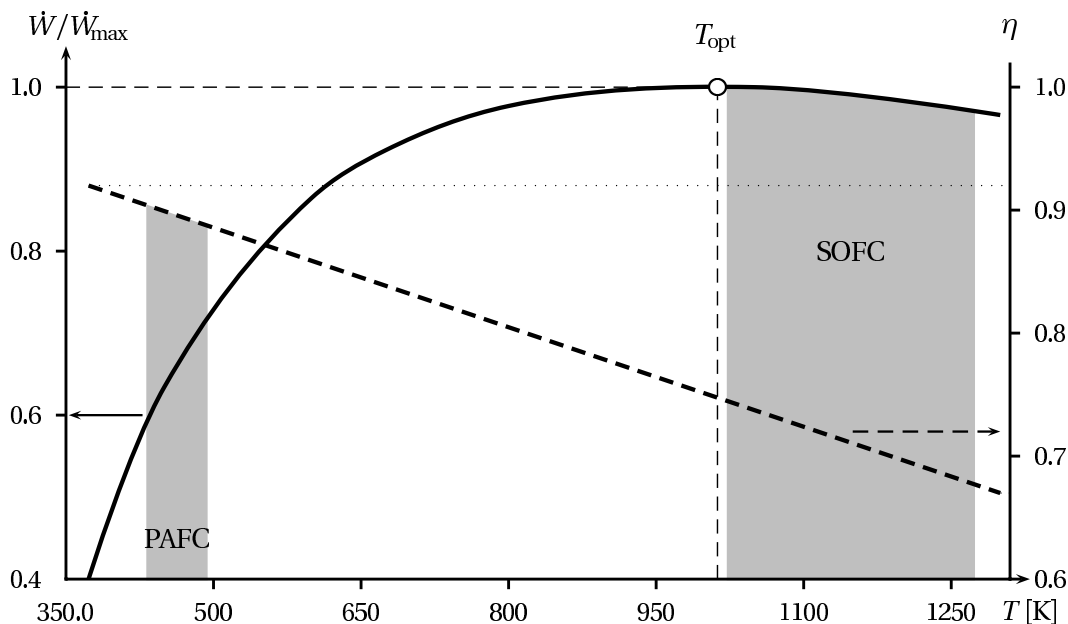


FIGURE 2.15 – Évolution de l'efficacité (en trait pointillé) et de la puissance (en trait plein) d'une pile endoréversible en fonction de sa température de fonctionnement pour une combustion de dihydrogène/dioxygène pur dans les conditions standard de pression [197].

Synthèse Il est important de noter aussi que tous les résultats que nous venons d'énoncer n'invalident pas le fait connu depuis longtemps [72, 124], que l'efficacité énergétique de la pile à combustible diminue avec la température de fonctionnement. Il ajoute simplement à celui-ci que cette diminution d'efficacité s'accompagne d'une augmentation de la puissance utile potentiellement produite. On peut ajouter par ailleurs que l'augmentation simultanée de la température de fonctionnement et du flux de chaleur rejeté par la pile augmente l'exergie thermique que celle-ci produit et améliore les possibilités d'utilisation de systèmes de cycles combinés ou de cogénération.

Enfin, la caractéristique puissance/efficacité de la figure 2.14a permet d'établir une distinction thermodynamique intéressante entre les piles fonctionnant à basses températures et dotées d'efficacités élevées et de puissances faibles, et les piles fonctionnant à hautes températures qui elles, disposent de capacités de production de puissance plus importantes tempérées par des efficacités plus modestes. Les évolutions des puissances et des efficacités de certains types de piles fonctionnant à l'hydrogène sont présentées sur la Figure 2.15. Nous avons en fait ici considéré les performances d'une réaction idéale utilisant le couple dihydrogène/dioxygène pur dans des plages températures correspondantes aux types de piles indiqués. Les lois de transfert de chaleur sont ici toutes supposées linéaires.

Conductance « chaude »

Contrairement à ce que la nature isotherme de la pile à combustible pourrait laisser croire de prime abord, il est possible de considérer une conductance dite « chaude » placée entre le système et le processus chimique qui lui fournit la puissance. En effet, nous avons vu précédemment qu'une pile à combustible idéale fonctionnant à la température T était équivalente à une machine de CARNOT opérant à l'aide d'une source chaude à la température entropique T^* et d'un puit froid à la température T . Nous avons ensuite considéré que nos deux systèmes équivalents ne pouvaient rejeter le flux de chaleur au puit froid qu'en présence d'une différence de températures entre eux et ce dernier. Le point de départ de cette réflexion, le fait que le transfert du flux froid \dot{Q}_f ne peut pas s'effectuer de façon isotherme peut être directement transposé au cas de la source chaude équivalente. De la même manière, le transfert du flux de chaleur chaud équivalent \dot{Q}^* ne peut pas non plus s'effectuer de façon isotherme à la température T^* . En supposant que les produits de la réaction sont disponibles à T^* , il doivent nécessairement être refroidis jusqu'à une température de sortie inférieure afin d'alimenter la machine de CARNOT équivalente.

Ce besoin se traduit en pratique par la présence d'un échangeur chaud supplémentaire, la pile endoréversible résultante étant alors équivalente à la machine thermique à deux conductances vue précédemment (page ??). Malheureusement, la détermination de la conductance thermique équivalente est une tâche beaucoup plus hardue, faisant intervenir la cinétique chimique réelle de la réaction en question. Le travail le plus abouti concernant ce problème est dû à ONDRECHEN *et al.* [150, 152] qui étudièrent le cas d'une machine de CARNOT directement alimentée par une réaction chimique exothermique. Dans ce système, les réactifs vont tout d'abord donner naissance au processus de combustion supposé adiabatique, élevant progressivement la température des produits de réaction jusqu'à une « température de flamme » dont la valeur est notamment fonction de l'avancement réactionnel du processus chimique. Notons que cette température n'est pas forcément égale à la température entropique T^* issue quant à elle d'une vue très simplifiée du système. Une fois la température maximale atteinte, les produits de réaction vont progressivement se refroidir au travers d'un échangeur, jusqu'à une température de sortie, le flux de chaleur ainsi échangé alimentant la machine de CARNOT équivalente. Le résultat principal de cette étude est la formulation de l'impact des différents facteurs de stœchiométrie des réactifs sur les performances finales du système. Faute de temps, nous n'avons malheureusement pas pu intégrer cette approche dans notre modèle de pile endoréversible bien qu'un tel ajout concerne directement les organes auxiliaires composant les systèmes d'alimentation en gaz. Nous nous contenterons donc dans la suite de ce travail de ne considérer que la conductance froide reliant la pile endoréversible à son environnement physique.

2.4 La pile irréversible

2.4.1 Bilans thermodynamiques

Considérons maintenant le cas de la pile irréversible, c'est-à-dire hébergeant une production interne d'entropie. L'analyse thermodynamique de celle-ci débute par l'introduction du terme $\Delta_i \dot{S} > 0$ dans le bilan d'entropie (2.4) de la page 50. Cette production supplémentaire va modifier l'expression de la puissance thermique produite par le système :

$$\dot{Q} = \underbrace{-T \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi}}_{\dot{Q}_{\text{rev}}} + \underbrace{T \cdot \Delta_i \dot{S}}_{\dot{Q}_{\text{irrev}}} \quad [\text{W}]$$

qui est logiquement plus importante que celle rejetée par la pile réversible. On combine alors la relation précédente avec le bilan d'énergies (2.2) de la page 49 pour obtenir la puissance utile produite :

$$\dot{W} = -\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} - T \cdot \Delta_i \dot{S} \quad [\text{W}] \quad (2.36)$$

et la puissance thermique supplémentaire $\dot{Q}_{\text{irrev}} = T \cdot \Delta_i \dot{S} > 0$ qui s'était ajoutée au flux de chaleur initial est naturellement retranchée de la puissance électrique fournie par la pile :

$$\dot{W}_{\text{rev}} - \dot{W} = T \cdot \Delta_i \dot{S} = \dot{Q}_{\text{irrev}} > 0 \quad [\text{W}]$$

Son efficacité énergétique est elle aussi modifiée :

$$\eta_{\text{fl}} = \frac{-\Delta_r g(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} - T \cdot \Delta_i \dot{S}}{-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}} = \eta_{\text{fl,rev}}^{(0)}(\mathbf{p}, T) - \frac{T \cdot \Delta_i \dot{S}}{-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}}$$

Du fait des irréversibilités internes de la pile réelle, la tension à ses bornes va différer de la tension réversible E_{rev} de la relation (2.11). On aura ainsi la puissance électrique :

$$\dot{W} = E(I) \cdot I = (E_{\text{rev}} - \Pi(I)) \cdot I = \dot{W}_{\text{rev}} - \Pi(I) \cdot I \quad [\text{W}]$$

avec $\Pi > 0$ la surtension aux bornes de la pile, due aux différents phénomènes dissipatifs vus rapidement au cours du premier chapitre. En soustrayant de la relation précédente la puissance produite (2.6) par la pile réversible, on identifie les surtensions à la production d'entropie du système :

$$\dot{Q}_{\text{irrev}} = T \cdot \Delta_i \dot{S} = \Pi(I) \cdot I \quad [\text{W}] \quad (2.37)$$

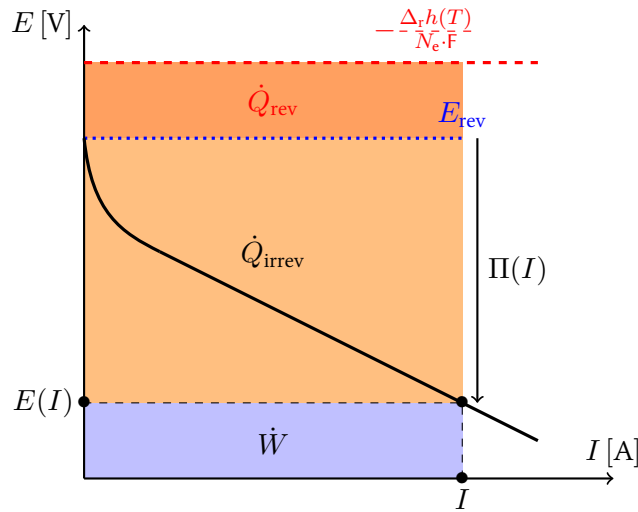


FIGURE 2.16 – Représentation schématique des puissances thermiques et électrique produites par une pile irréversible.

ce qui nous permet d'exprimer cette production d'entropie sous la forme [221] :

$$\Delta_i \dot{S} = \frac{\dot{Q}_{\text{irrev}}}{T} = \frac{\Pi(I) \cdot I}{T} \quad [\text{W} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Et d'en déduire une nouvelle expression pour l'efficacité énergétique :

$$\eta_{\text{I}} = \eta_{\text{I,rev}}^{(0)}(\mathbf{p}, T) - \frac{\Pi(I) \cdot I}{-\Delta_r h(T) \cdot \xi} = \eta_{\text{I,rev}}^{(0)}(\mathbf{p}, T) - \frac{N_e \cdot F \cdot \Pi(I)}{-\Delta_r h(T)} \quad (2.38)$$

La dernière fraction du terme de droite correspondant au rapport de la surtension Π à la pseudo-tension $-\Delta_r h / (N_e \cdot F)$ correspondante à une conversion intégrale de l'énergie chimique entrante en électricité, comme représenté sur la figure 2.16. Nous avons présenté sur cette même figure les puissances thermiques et électrique produites par une pile irréversible et ce, en fonction de la courbe de polarisation de celle-ci qui décrit le comportement des surtensions en fonction du courant produit. L'efficacité énergétique de la pile en question peut y être interprétée, pour une valeur donnée du courant produit, comme le rapport de l'aire relative à la puissance utile produite \dot{W} à l'aire totale hachurée $\dot{W} + \dot{Q}$. Ce diagramme est à comparer avec celui de la page 54 correspondant à une pile réversible.

L'identification de la production d'entropie à l'intérieur de la pile à combustible aux phénomènes de surtensions à ses bornes permet d'attribuer aux irréversibilités différentes causes physico-chimiques. Nous avons vu au début du premier chapitre que les surtensions étaient issues de trois principaux phénomènes dissipatifs, de natures chimique, électrique et fluïdique. Nous ne reviendrons pas davantage sur les contributions respectives de chacun de ces processus sur la production totale d'entropie, le lecteur intéressé pouvant se référer à [112, 145, 221]. Le point important à retenir est que pour nous, la production interne d'entropie du système sera principalement le fruit des phénomènes de surtensions et pourra donc être déterminée à partir de la connaissance de la courbe de polarisation de la pile réelle.

Nous ramenant une dernière fois à la comparaison avec une machine thermique, la pile irréversible hébergera deux sources distinctes d'entropie, la première de nature interne et due aux surtensions et la seconde due au transfert de chaleur vers le puits froid. Reprenant ainsi le bilan d'énergie de la pile irréversible, on a :

$$\dot{W} = \dot{Q}^* - \dot{Q}_f = \left(\frac{\dot{Q}^*}{\dot{Q}_f} - 1 \right) \cdot \dot{Q}_f$$

le bilan d'entropie nous donne pour sa part :

$$\frac{\dot{Q}^*}{T^*(\mathbf{p}, T)} + \Delta_i \dot{S} = \frac{\dot{Q}_f}{T} \Rightarrow \frac{\dot{Q}^*}{\dot{Q}_f} = \frac{T^*(\mathbf{p}, T)}{T} - \frac{T^*(\mathbf{p}, T) \cdot \Delta_i \dot{S}}{\dot{Q}_f}$$

d'où au final :

$$\dot{W} = K \cdot (T^*(\mathbf{p}, T) - T) \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) - \frac{T^*(\mathbf{p}, T) \cdot \Pi(I) \cdot I}{T}$$

qui est une expression très clairement non linéaire par rapport à la température T (par l'intermédiaire non seulement de la température entropique T^* , mais aussi par celle de la surtension Π qui est définie par rapport à la tension réversible elle-même fonction de la température T) et que l'on ne peut chercher à minimiser sans connaître les valeurs numériques des différents paramètres. Nous reviendrons sur ce calcul une fois que l'étude des échangeurs de chaleur permettra la détermination de la conductance thermique K .

Au final, les piles à combustible étudiées dans la suite de cette thèse seront représentées sous formes de machines thermiques équivalentes irréversibles, c'est-à-dire hébergeant simultanément des productions internes d'entropie (représentées par des courbes de polarisation telles que celle dessinée schématiquement sur la figure 2.16) et des productions d'entropie « externes » dues aux échanges de chaleur avec le milieu extérieur (ambiance ou organes auxiliaires).

2.4.2 Efficacité énergétique de la pile

En conséquence de la présence d'irréversibilités supplémentaires, nous avons modifié l'expression de l'efficacité énergétique (2.38) par rapport à celle relative à une pile réversible (2.13). Il peut être intéressant de revenir sur cette modification, en l'effectuant de façon différente [88] :

$$\begin{aligned} \eta_I &= \frac{\dot{W}}{-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}} = \frac{E(I) \cdot I}{-\Delta_r h(T) \cdot \frac{I}{\eta_F \cdot N_e \cdot F}} = \eta_F \cdot \frac{E(I)}{-\frac{\Delta_r h(T)}{N_e \cdot F}} = \eta_F \cdot \frac{E(I)}{E_{\text{rev}}} \cdot \frac{\overbrace{E_{\text{rev}} \cdot N_e \cdot F}^{=-\Delta_r g(\mathbf{p}, T)}}{-\Delta_r h(T)} \\ &= \eta_{I, \text{rev}}^{(0)} \cdot \eta_F \cdot \frac{E(I)}{E_{\text{rev}}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

cette efficacité apparaît alors sous la forme d'un produit de trois efficacités différentes :

1. $\eta_{I, \text{rev}}^{(0)}$ l'efficacité énergétique d'une pile réversible, souvent qualifiée dans ce contexte de « thermodynamique ³¹ » car uniquement due aux limitations résultantes du second principe.
2. η_F l'efficacité faradique représentant les performances du processus chimique à la source de la production de courant électrique (voir page 53).
3. $\eta_E = E(I)/E_{\text{rev}}$, que l'on appellera dans la suite *efficacité de cellule*, représente la performance électrique de la pile par rapport à la situation idéale de fonctionnement réversible.

L'expression précédente est intéressante car elle permet de représenter le fonctionnement de la pile réelle comme la résultante de trois phénomènes de types thermodynamique, chimique et électrique agissant à la suite l'un de l'autre. De plus, en supposant que $\eta_F = 1$, l'efficacité de la pile réelle peut être directement déduite de celle d'une pile réversible fonctionnant dans les mêmes conditions de température et de pression ainsi que de la connaissance de la tension électrique effective à ses bornes. Reprenant l'expression de la production d'entropie dans la pile, on peut noter qu'il est possible de l'exprimer à l'aide de l'efficacité de cellule par la formule :

$$\Delta_i \dot{S} = \frac{(E_{\text{rev}} - E(I)) \cdot I}{T} = \frac{E_{\text{rev}} \cdot (1 - \eta_E) \cdot I}{T} \quad [\text{W}] \quad (2.40)$$

qui s'annule bien entendu pour un fonctionnement réversible pour lequel $\eta_E = 1$. Au cours du dernier chapitre dont l'objet est l'étude de quelques cas typiques de problèmes thermodynamiques concernant les piles à combustible, nous réutiliserons tous ces résultats pour construire un modèle simplifié de pile qui se basera en partie

31. Pour rester cohérent avec le vocabulaire précédemment défini, nous ne ferons pas mention de l'expression « rendement faradique », souvent rencontré dans la littérature [88].

sur la connaissance de la courbe de polarisation de la pile. Mais avant cela, nous allons prendre le temps d'étudier quelques applications numériques pratiques tirées de résultats issus de piles à combustible réelles.

2.4.3 Applications à quelques piles réelles

Afin de voir quels résultats concrets nous pouvons tirer des définitions précédentes, nous allons les utiliser pour analyser les performances de quelques piles réelles présentées au cours du premier chapitre. Toutes les données nécessaires n'étant pas forcément disponibles, notamment dans le cas des facteur d'utilisation des réactifs, nous serons amenés dans la suite à faire quelques hypothèses simplificatrices et à nous éloigner malheureusement quelques peu du fonctionnement réel de ces systèmes.

La pile PEMFC Helion du projet SPACT-80

Le premier système réel dont nous allons analyser les performances est la pile échangeuse de protons de 30 kW testée dans le cadre du projet SPACT-80 [100] et présentée sur la photographie 1.22b de la page 34. Comme nous l'avons vu précédemment, la principale difficulté dans l'étude de ce type provient de la nature de l'eau produite par la pile. Une eau synthétisée sous forme liquide ou gazeuse modifie de manière très importante les différentes grandeurs thermodynamiques nécessaires aux différents calculs. Quoi qu'il en soit, la première étape consiste à collecter les potentiels thermodynamiques molaires de différents composants impliqués dans la réaction chimique présente au cœur de la pile (dihydrogène, dioxygène et eau), en commençant par les enthalpies³² :

$$\begin{aligned} h_{\text{H}_2}(T = 70^\circ\text{C}) &\simeq 1,303 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & h_{\text{O}_2}(T = 70^\circ\text{C}) &\simeq 1,321 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ h_{\text{H}_2\text{O,liq}}(T = 70^\circ\text{C}) &\simeq -282,440 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & h_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T = 70^\circ\text{C}) &\simeq -240,309 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

ce qui nous permet de calculer l'enthalpie de réaction sous la forme [64] :

$$\Delta_r h = h_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \cdot h_{\text{O}_2} - h_{\text{H}_2} = \begin{cases} -284,403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \text{pour H}_2\text{O, liq} \\ -242,273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \text{pour H}_2\text{O, vap} \end{cases}$$

Ces mêmes corrélations nous permettent par ailleurs l'obtention des entropies molaires, d'abord dans les conditions standard de pression :

$$\begin{aligned} s_{\text{H}_2}(p^\circ, T = 70^\circ\text{C}) &\simeq 134,750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & s_{\text{O}_2}(p^\circ, T = 70^\circ\text{C}) &\simeq 209,195 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ s_{\text{H}_2\text{O,liq}}(p^\circ, T = 70^\circ\text{C}) &\simeq 80,541 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & s_{\text{H}_2\text{O,vap}}(p^\circ, T = 70^\circ\text{C}) &\simeq 193,572 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Sachant que la pile en question fonctionne à pression relative de 600 mbar, on peut ensuite introduire les corrections de pression dans ces entropies molaires, ce qui donne pour l'hydrogène supposé seul dans sa phase ($x_{\text{H}_2} = 1$ côté anode) :

$$s_{\text{H}_2}(p, T) = s_{\text{H}_2}(p^\circ, T) - R \cdot \ln\left(\frac{x_{\text{H}_2} \cdot p}{p^\circ}\right) \simeq 134,75 - 8,314 \times \ln\left(\frac{1 \times 1,6}{1,0}\right) \simeq 130,842 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans le cas de l'eau, on peut supposer dans un premier temps que celle-ci n'est présente que sous forme liquide, ce qui induit une concentration chimique proche de l'unité et une quasi-égalité $s_{\text{H}_2\text{O,liq}}(p, T) \simeq s_{\text{H}_2\text{O,liq}}(p^\circ, T)$ [163]. Si l'eau est au contraire présente sous forme de vapeur, sa pression partielle ne peut pas être supérieure à la pression de saturation qui vaut dans ce cas $p_{\text{sat}}(70^\circ\text{C}) \simeq 0,311 \text{ bar}$, ce qui donne :

$$s_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = s_{\text{H}_2\text{O}}(p^\circ, T) - R \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{sat}}(T)}{p^\circ}\right) \simeq 193,572 - 8,314 \times \ln\left(\frac{0,311}{1,0}\right) \simeq 203,282 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Il ne reste plus alors qu'à calculer l'entropie molaire du dioxygène, dont la pression partielle est alors égale à 21% de la pression partielle restante, c'est-à-dire la différence entre la pression totale et la pression de saturation

32. Comme précisé au début de ce chapitre, on utilise pour cela les corrélations empiriques publiées par le NIST [52], corrélations disponibles en ligne à l'adresse <http://webbook.nist.gov/>

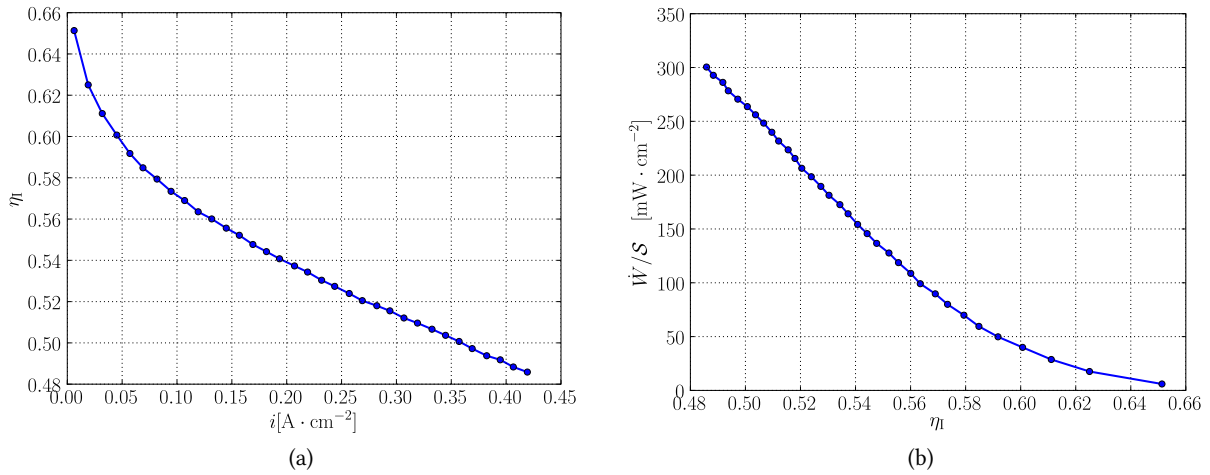


FIGURE 2.17 – (a) Courbe $\eta_I = f(i)$ pour la pile *Helion* présentée au §1.3.2. (b) Courbe $\dot{W}/S = f(\eta_I)$ pour cette même pile.

correspondante à la présence de vapeur d'eau :

$$s_{\text{O}_2}(p, T) = s_{\text{O}_2}(p^\circ, T) - R \cdot \ln \left(\frac{x_{\text{O}_2} \cdot (p - p_{\text{sat}}(T))}{p^\circ} \right) \simeq 209,195 - 8,314 \times \ln \left(\frac{0,21 \cdot (1,6 - 0,311)}{1,0} \right) \\ \simeq 220,059 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce qui donne deux valeurs possibles pour l'entropie de réaction :

$$\Delta_r s = s_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \cdot s_{\text{O}_2} - s_{\text{H}_2} = \begin{cases} -160,331 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & \text{pour H}_2\text{O, liq} \\ -37,590 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & \text{pour H}_2\text{O, vap} \end{cases}$$

mais une seule valeur l'enthalpie libre de réaction, comme vu précédemment :

$$\Delta_r g = \Delta_r h - T \cdot \Delta_r s = -229,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut alors calculer la tension réversible de la pile :

$$E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta_r g}{2 \cdot F} = -\frac{-229,4 \cdot 10^3}{2 \times 96485} \simeq 1,19 \text{ V}$$

ainsi que les deux valeurs possibles de l'efficacité énergétique réversible défini par la relation (2.13) :

$$\eta_{I,\text{rev}} = \frac{\Delta_r g}{\Delta_r h} = \begin{cases} 80,7\% & \text{pour H}_2\text{O, liq} \\ 94,7\% & \text{pour H}_2\text{O, vap} \end{cases}$$

La différence de valeurs entre les efficacités énergétiques est par ailleurs conforme aux résultats déjà obtenus au cours de ce chapitre, notamment sur le graphique de la figure 2.8b. De plus, nous conformant à la convention déjà citée qui impose l'utilisation du pouvoir calorifique supérieur (PCS) pour le calcul de l'efficacité énergétique d'une pile à combustible fonctionnant à $T \leq 100^\circ\text{C}$, on obtient $\eta_{I,\text{rev}} \simeq 80,7\%$. De là, et de la relation (2.39) proposée pour le calcul de η_I de la pile réelle, on tire les courbes des figures 2.17a et 2.17b qui représentent respectivement l'évolution de l'efficacité énergétique en fonction de la densité de courant produit i et celle de la densité de puissance surfacique \dot{W}/S en fonction de cette même efficacité. La puissance maximale atteinte par cette pile correspond ainsi à une efficacité énergétique $\eta_I \simeq 48,6\%$.

Si l'on s'intéresse maintenant à la quantité de chaleur produite par cette pile, celle-ci se décompose en deux parties, la première issue d'un fonctionnement réversible de la pile et la seconde, fruit des surtensions aux électrodes. On aura ainsi dans les deux cas, si celles-ci sont rapportées à la surface de réaction :

$$\frac{\dot{Q}_{\text{rev}}}{S} = -\frac{T \cdot \Delta_r s \cdot \dot{\xi}}{S} = -\frac{T \cdot \Delta_r s}{2 \cdot F \cdot S} \cdot I = -\frac{T \cdot \Delta_r s}{2 \cdot F} \cdot i \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (2.41)$$

puis :

$$\frac{\dot{Q}_{\text{irrev}}}{S} = \frac{\Pi(I) \cdot I}{S} = \Pi(I) \cdot i \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$$

Les évolutions de ces deux densités de flux de chaleur sont représentées sur le graphe de la figure 2.18a. Les zones colorées, exprimées en $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, représentent les quantités de chaleur produites respectivement par le fonctionnement réversible (\dot{Q}_{rev}) et par les irréversibilités internes dues aux surtensions électriques (\dot{Q}_{irrev}). Il apparaît alors clairement qu'aucune des deux quantités de chaleur n'est vraiment prédominante par rapport à l'autre. Pour s'en convaincre, la courbe tracée sur ce même graphique représente la fraction de la chaleur produite par les effets de surtensions à la chaleur totale dégagée, soit :

$$\frac{\dot{Q}_{\text{irrev}}}{\dot{Q}} = \frac{\dot{Q}_{\text{irrev}}}{\dot{Q}_{\text{rev}} + \dot{Q}_{\text{irrev}}}$$

On constate alors que cette fraction est inférieure à 45% pour les faibles densités de courant (correspondantes à de faibles surtensions) et qu'elle augmente logiquement avec celles-ci jusqu'à une valeur supérieure à 62% lorsque la puissance produite est maximale. Comparons maintenant ces quelques résultats avec ceux que l'on peut tirer d'une analyse similaire appliquée à un autre type de pile à combustible.

La pile SOFC HTCeramix du projet FELICITAS

Considérons maintenant un second exemple pratique, celui de la pile SOFC fabriquée par *HTCeramix* et testée dans le cadre du projet FELICITAS (§1.3.1) [55]. Nous ne comparerons bien entendu pas les puissances brutes produites par ces deux piles du fait des dimensions et des capacités très différentes celles-ci, mais une analyse similaire peut révéler des choses intéressantes au vu de leurs températures de fonctionnement très dissemblables. Suivant ainsi le même processus, nous commençons par collecter les enthalpies molaires des différents composants chimiques, mais cette fois ci à 750°C :

$$\begin{aligned} h_{\text{H}_2}(T) &\simeq 21,380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & h_{\text{O}_2}(T) &\simeq 25,533 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ h_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T) &\simeq -214,865 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \Delta_r h(T) &\simeq -248,012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Les entropies molaires donnent quant à elles à pression standard :

$$\begin{aligned} s_{\text{H}_2}(p^\circ, T) &\simeq 166,908 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & s_{\text{O}_2}(p^\circ, T) &\simeq 244,424 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ s_{\text{H}_2\text{O,vap}}(p^\circ, T) &\simeq 233,688 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

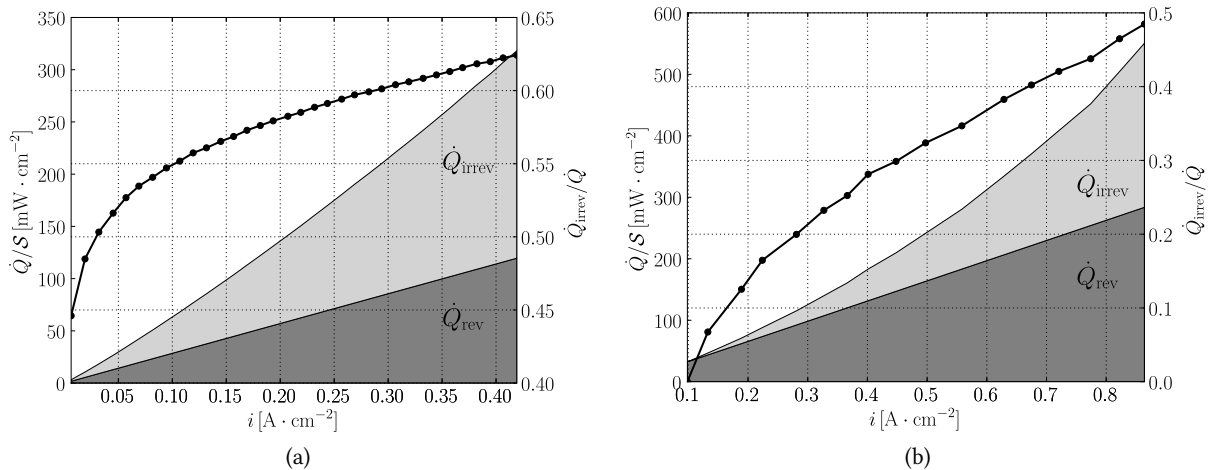


FIGURE 2.18 – Densités surfaciques de flux de chaleur représentatives des fonctionnements réversible (\dot{Q}_{rev}) et irréversible (\dot{Q}_{irrev}) de (a) la pile PEM *Helion* [100] et (b) la pile SOFC *HTCeramix*. La courbe représente la fraction de la chaleur due aux irréversibilités à la chaleur totale produite.

L'air est seul dans sa phase à la cathode de la pile. De plus, on suppose que sa pression partielle est toujours égale à 21%, ce qui induit un écart avec le fonctionnement réelle de la pile dont le facteur d'utilisation de l'air est bien entendu supérieur à 0. La pression de fonctionnement de cette pile étant proche de celle de l'atmosphère ambiante, on a l'entropie molaire :

$$s_{\text{O}_2}(p, T) = s_{\text{O}_2}(p^\circ, T) - R \cdot \ln \left(\frac{x_{\text{O}_2} \cdot p}{p^\circ} \right) \simeq 244,424 - 8,314 \times \ln(0,21) \simeq 257,399 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

À l'anode de la pile au contraire, le dihydrogène et la vapeur d'eau doivent coexister dans la même phase, on a ainsi $p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$, le coefficient d'utilisation du carburant conditionnant l'importance de chacune de ces pressions partielles. Dans le cas extrême, si $\alpha_{\text{H}_2}^{-1} \rightarrow 0$, on a $p_{\text{H}_2} \rightarrow p$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 0$, ce qui provoque un effet de singularité lors du calcul de l'entropie molaire de la vapeur d'eau. L'autre cas extrême est celui dans lequel l'hydrogène est fourni en quantité stœchiométrique, c'est-à-dire $\alpha_{\text{H}_2}^{-1} = 1$. On montre alors facilement que dans ce cas $p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \cdot p$, comme représenté précédemment sur le schéma de la figure 2.4. Utilisant pour l'instant cette approximation, on obtient :

$$s_{\text{H}_2}(p, T) = s_{\text{H}_2}(p^\circ, T) - R \cdot \ln \left(\frac{x_{\text{H}_2} \cdot p}{p^\circ} \right) \simeq 166,908 - 8,314 \times \ln(0,5) \simeq 172,671 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

puis :

$$s_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = s_{\text{H}_2\text{O}}(p^\circ, T) - R \cdot \ln \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p}{p^\circ} \right) \simeq 233,688 - 8,314 \times \ln(0,5) \simeq 239,451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce qui nous donne l'entropie de réaction :

$$\Delta_r s = s_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \cdot s_{\text{O}_2} - s_{\text{H}_2} = -61,919 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et enfin à :

$$\Delta_r g = \Delta_r h - T \cdot \Delta_r s \simeq -184,659 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \begin{cases} E_{\text{rev}} \simeq 0,96 \text{ V} \\ \eta_{\text{l,rev}} \simeq 74,5\% \end{cases}$$

En multipliant cette efficacité réversible par l'efficacité η_E de la cellule à puissance maximale, on arrive finalement à une efficacité énergétique globale $\eta_I \simeq 53,3\%$ qui constitue à elle seule un résultat très intéressant. Les productions de chaleur dues aux fonctionnements réversibles et irréversibles sont par ailleurs représentées de la même manière que pour la pile PEMFC précédente, sur le graphique de la figure 2.18b. On constate ici une prédominance de la chaleur \dot{Q}_{rev} produite par le processus de combustion supposé parfait et ce, dans toute la gamme de fonctionnement de la pile. Ce fait peut s'expliquer en partie par l'expression de même de la chaleur réversible — relations (2.5) page 50 ou (2.41) page 84 — qui fait intervenir directement la valeur de la température.

Même s'ils ne peuvent pas être généralisés sans précautions, les résultats que nous venons d'obtenir sont tout de même intéressants parce qu'ils permettent une détermination rigoureuse, se basant sur la courbe de polarisation de la pile, du principal critère de performance de celle-ci : l'efficacité énergétique η_I . Nous avons montré par ailleurs que les productions de chaleur issues des effets réversibles ou/et irréversibles doivent être pris en compte simultanément par exemple lors du dimensionnement des organes auxiliaires de contrôle thermique. Des approximations basées seulement sur un fonctionnement idéal ou sur les seuls effets de surtensions ne peuvent être adoptées pour ce genre de tâches.

Il est maintenant temps d'introduire le formalisme exergetique qui permet une quantification beaucoup plus pertinente des performances de la pile à combustible.

2.5 Description exergetique de la pile à combustible

Les différents bilans thermodynamiques établis jusqu'à maintenant étaient tous basés sur l'utilisation du formalisme traditionnel énergie/entropie. Essentiellement pour des raisons d'homogénéité du traitement de la pile et des auxiliaires, ainsi que pour son grand intérêt intrinsèque, nous allons poursuivre nos analyses à l'aide du formalisme *exergetique*. Les principales notations utilisées, ainsi qu'un rappel des bases de l'analyse exergetique sont présentés dans l'annexe B page 193.

2.5.1 État de l'art

Comme beaucoup d'autres systèmes de production d'énergie électrique, la pile à combustible a déjà fait l'objet d'études exergetiques. Nous le verrons dans la suite, les piles fonctionnant à hautes températures sont très intéressantes à étudier du point de vue de l'exergie et ont de ce fait bénéficié prioritairement de ce type d'analyses [1, 69, 103]. D'autres types de piles ont été modélisés par ce biais, en premier lieu les PEMFC [12], mais aussi par exemple les piles au méthanol [212]. Le point commun à la majorité de ces études est la volonté affichée de traduire en langage exergetique des résultats de modèles préalablement disponibles. Le mode de fonctionnement de ce type de modèle est présenté schématiquement sur la figure 2.19. Ainsi, le cœur du processus est un modèle traditionnel de pile à combustible qui peut être de complexité variable, allant de la simple connaissance d'une courbe de polarisation à une géométrie discrétisée, incluant des simulations d'écoulements gazeux et de processus électrochimiques. Les entrées et sorties de ces modèles sont des grandeurs physiques usuelles comme la pression, la température, les débits des gaz réactifs et leurs propriétés thermodynamiques (h et s). Les résultats obtenus permettent alors l'estimation de la puissance utile et de la chaleur produite ainsi que des débits de produits de réaction. Le formalisme exergetique n'est dans ce cas présent qu'aux limites du modèle et ne joue en fait qu'un rôle de traduction, qu'il s'agisse des performances ou des énergies dépensées pour faire fonctionner le système. Comme dit au début de ce chapitre, cette approche n'est pas forcément la plus adaptée qui soit lorsque l'on veut étudier par exemple l'influence des performances de certains des organes auxiliaires sur celles du système dans son ensemble (schéma 2.1). Pour cela, nous avons développé une approche originale et simple, encore une fois inspirée de l'équivalence thermodynamique entre la pile et une machine thermique.

2.5.2 La pile à combustible réversible

Bilan exergetique

Comme nous l'avons vu dans le cas d'une machine thermique, le bilan exergetique d'un système quelconque peut être obtenu par une simple combinaison linéaire de ses bilans d'énergie et d'entropie. Dans le cas de notre pile réversible, on peut comme précédemment écrire la combinaison (2.3)– $T_\infty \times$ (2.5) des relations obtenues à la page 50 :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = -(\Delta_r h(T) - T_\infty \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T)) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{\text{rev}} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) = -\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} - \underbrace{\dot{Q}_{\text{rev}} \cdot \Theta}_{=\dot{E}_{Xf}} \quad (2.42)$$

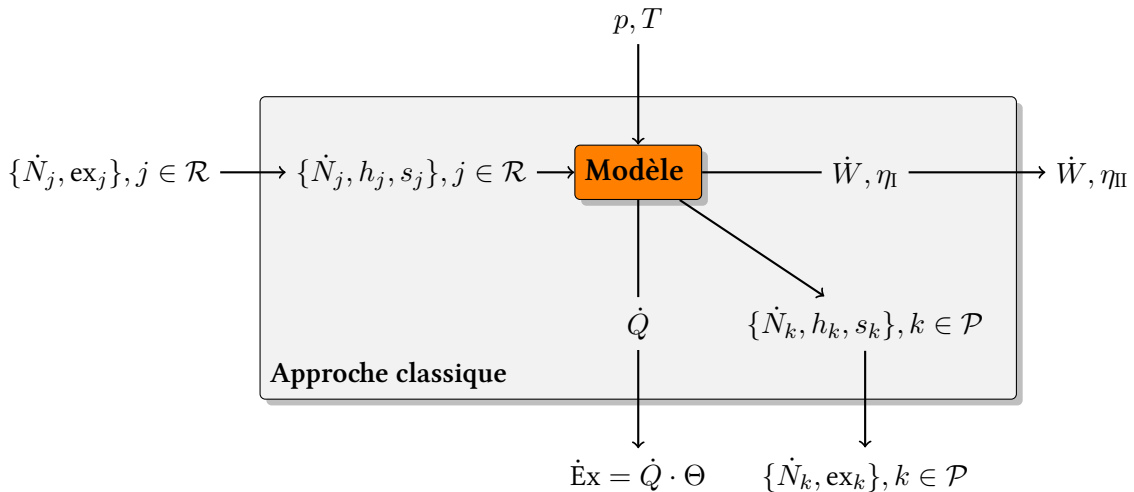


FIGURE 2.19 – Représentation schématique du fonctionnement de la plupart des modèles exergetiques de piles à combustible, qui ne font que traduire sous une autre forme les résultats produits par un modèle « classique ».

où $\Delta_r \text{ex} = \Delta_r h - T_\infty \cdot \Delta_r s$ est l'exergie molaire de réaction qui n'est paradoxalement pas composée uniquement d'énergie chimique. Le processus électrochimique à l'origine de la production de courant par la pile se déroule en effet à une température $T > T_\infty$ et parfois à une pression $p > p_\infty$. L'exergie de réaction $\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T)$ est alors composée d'exergie chimique, mais aussi thermique et mécanique. Une fois dans les mêmes conditions de pression et de température que le milieu ambiant, l'exergie de réaction $\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}_\infty, T_\infty)$ ne contient plus que de l'exergie chimique. C'est à partir de cette nuance que nous pourrions par la suite introduire les effets des organes auxiliaires et de leurs performances respectives.

Ici, l'énergie électrique fournie par la pile apparaît clairement sous la forme de la différence entre l'exergie de réaction apportée au système et l'exergie thermique que celle-ci rejette dans son environnement, cette dernière correspondant au flux d'exergie \dot{E}_{x_f} que rejetterait une machine thermique équivalente. Enfin, nous basant sur l'équivalence formelle entre les performances de la pile réversible et celles de la machine de CARNOT [197], nous pouvons écrire :

$$\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) = \Delta_r h(T) - T_\infty \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T) = \Delta_r h(T) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}, T)}{\Delta_r h(T)} \right) = \Delta_r h(T) \cdot \Theta^*(\mathbf{p}, T)$$

De là, le bilan exergetique (2.42) de la pile réversible devient :

$$\dot{W}_{\text{rev}} = \underbrace{-\Delta_r h(T)}_{=\dot{Q}^*} \cdot \dot{\xi} \cdot \Theta^*(\mathbf{p}, T) - \dot{Q}_{\text{rev}} \cdot \Theta$$

et correspond bien au bilan exergetique d'une machine de CARNOT fonctionnant entre les températures T et T^* à partir de la chaleur de réaction $-\Delta_r h$. On peut remarquer aussi que le travail produit par une telle machine est maximal lorsque $T = T_\infty \Rightarrow \Theta = 0$, c'est-à-dire lorsque la pile est à la même température que l'ambiance, comme déjà mis en évidence page 57. On peut expliquer cela par la conversion en travail de l'intégralité du flux d'exergie entrant, sans rejet d'un flux d'exergie \dot{E}_{x_f} au puits froid. Les expressions précédentes peuvent toutes être traduites sous forme molaire en les ramenant à l'avancement de la réaction chimique. Dans le cas du travail électrique molaire, on aura :

$$w_{\text{rev}} = -\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) - q_{\text{rev}} \cdot \Theta \quad q_{\text{rev}} = \frac{\dot{Q}_{\text{rev}}}{\dot{\xi}}$$

Nous avons tracé sur la courbe de la figure 2.20a l'évolution de l'exergie de réaction $-\Delta_r \text{ex}$ en fonction de la température T pour des pressions partielles standards de réactifs et de produits et pour l'utilisation du dioxygène pur et de l'air comme comburant. Le travail molaire w_{rev} ainsi que l'exergie de réaction sont tracés simultanément sur le graphique de la figure 2.20b, la différence entre les deux courbes (zone colorée) correspondante à l'exergie thermique rejetée $q_{\text{rev}} \cdot \Theta$.

Efficacités et rendement

Considérant que l'exergie apportée à la pile est l'exergie de réaction $-\Delta_r \text{ex}$, on peut écrire l'efficacité de GRASSMANN comme :

$$\eta_{\text{II}} = \frac{\dot{W}_{\text{rev}}}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi}} = \frac{w_{\text{rev}}}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T)} = 1 - \frac{q_{\text{rev}} \cdot \Theta}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T)}$$

l'efficacité intrinsèque s'écrit quant à elle :

$$\eta_{\text{II},i} = \frac{\dot{W}}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{\text{rev}} \cdot \Theta} = \frac{w}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) - q_{\text{rev}} \cdot \Theta} = 1$$

Enfin, on peut exprimer le rendement exergetique par le rapport :

$$\epsilon_{\text{II}} = \frac{\dot{W} + \dot{Q}_{\text{rev}} \cdot \Theta}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) \cdot \dot{\xi}} = \frac{w + q_{\text{rev}} \cdot \Theta}{-\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T)} = 1$$

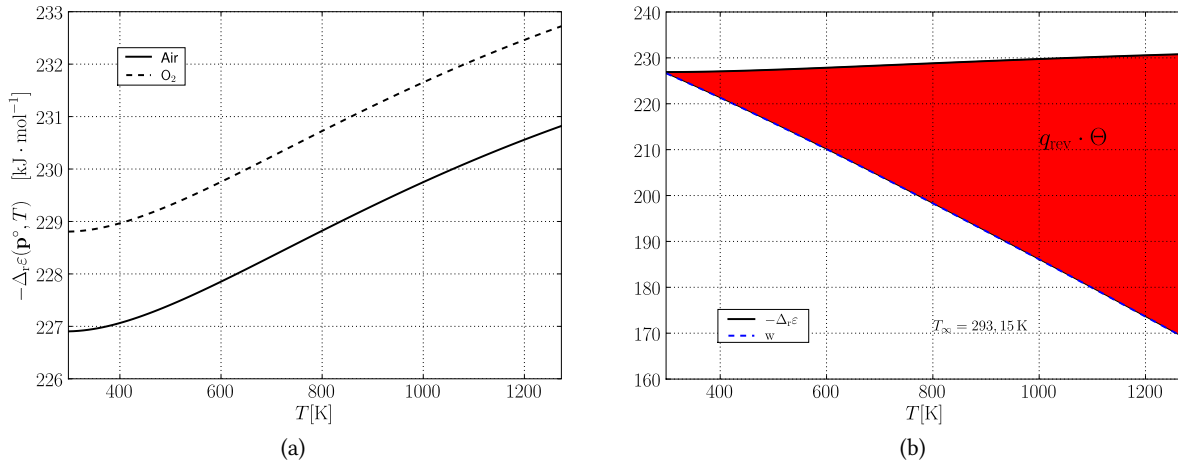


FIGURE 2.20 – (a) Exergie de réaction $-\Delta_r \text{ex}$ de la combustion du dihydrogène dans le dioxygène pur et dans l’air. La température ambiante est fixée à 20°C et les pressions partielles des réactifs et produits sont supposées égales à la pression standard. (b) Évolution en fonction de sa température de fonctionnement T de l’exergie de réaction du travail molaire w_{rev} produit par une pile à combustible réversible alimentée par le couple dihydrogène/air. La différence entre les deux courbes représente l’exergie thermique molaire rejetée. La température ambiante et là encore fixée à 20°C .

Influence de la température initiale des réactifs

Nous avons précédemment quantifié pour un cas simple l’effet sur les performances du système d’une température de réactifs inférieure à celle de la pile. Nous avons vu alors que l’échauffement de ceux-ci consomme une quantité d’énergie chimique qui peut faire diminuer notablement la quantité de travail produite par le système. Cependant, les formulations mises en évidence n’étaient ni très claires ni facilement manipulables. Nous allons voir maintenant que l’utilisation du formalisme exergetique permet un net progrès de lisibilité et de facilité d’utilisation.

Ainsi, en reprenant le bilan d’exergie (2.5.2) dans lequel on exprime les enthalpies et entropies de réaction à l’aide des lois de KIRCHHOFF (§A.2.5 page 191), on arrive à un travail molaire³³ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{W}_{\text{rev}}}{\partial \dot{\xi}} = w_{\text{rev}} &= -\Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) - q_{\text{rev}} \cdot \Theta - \overline{C_{p,\mathcal{R}}} \cdot (T - T_{\mathcal{R}}) \cdot \check{\Theta}_{\mathcal{R}} + \overline{C_{p,\mathcal{P}}} \cdot (T - T_{\mathcal{P}}) \cdot \check{\Theta}_{\mathcal{P}} \\ &= \underbrace{-\Delta_r h(T)}_{=q^*(T)>0} \cdot \Theta^*(\mathbf{p}, T) - q_{\text{rev}} \cdot \Theta - \underbrace{q_{\mathcal{R}} \cdot \check{\Theta}_{\mathcal{R}}}_{=\Delta \text{ex}_{\mathcal{R}}} + \underbrace{q_{\mathcal{P}} \cdot \check{\Theta}_{\mathcal{P}}}_{=\Delta \text{ex}_{\mathcal{P}}} \end{aligned}$$

avec $q^* = -\Delta_r h$ la chaleur de réaction, q_{rev} la quantité de « chaleur molaire » rejetée par la pile réversible et $q_{\mathcal{R}}$ et $q_{\mathcal{P}}$ les chaleurs respectivement consommée et rejetée par les réactifs et produits lors de leur mise à l’équilibre thermique avec la pile. À noter que dans ces deux expressions, les termes $\overline{C_{p,\mathcal{C}}}$, $\mathcal{C} = \{\mathcal{R} \cup \mathcal{P}\}$ sont les mêmes que ceux définis à la page 59. Les facteurs de CARNOT quant à eux sont ceux qui correspondent à la température entropique T^* , à la température de la pile T et aux températures moyennes logarithmiques dues aux variations de températures subies par les différents fluides :

$$\check{\Theta}_{\mathcal{C}} = 1 - \frac{T_{\infty}}{\check{T}_{\mathcal{C}}} \quad \check{T}_{\mathcal{C}} = \frac{T - T_{\mathcal{C}}}{\ln(T/T_{\mathcal{C}})}, \mathcal{C} = \{\mathcal{R} \cup \mathcal{P}\}$$

Au delà de sa forme homogène, le principal intérêt de la relation précédente est le fait que la signification de chacun des termes est clairement établie : il s’agit de variations d’exergies (rapportées à des quantités molaires dans ce cas précis). Autrement dit, le travail électrique que peut produire une pile réversible est ici clairement exprimé

33. Par rapport à la relation (2.19) page 59 sensée traduire le même phénomène, on peut noter le changement de signe des termes relatifs aux réactifs et produits de réaction. Cette correction est simplement due au fait que la température utilisée comme référence (au numérateur de chacune des fractions) est maintenant la température ambiante T_{∞} inférieure par définition à toutes les autres températures.

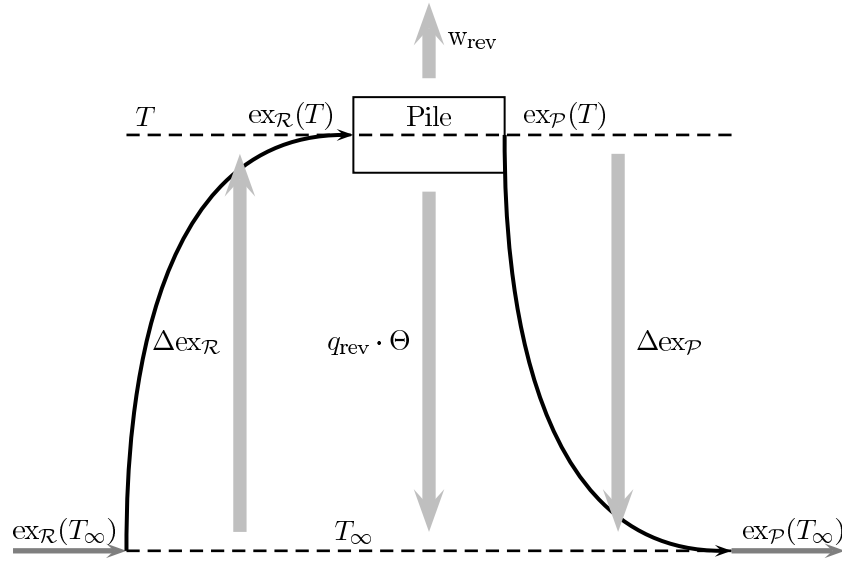


FIGURE 2.21 – Représentation schématique des exergies échangées par une pile à combustible réversible avec son environnement.

à partir d'exergies consommées ou rejetées par les différents échanges de chaleur entre la pile et l'ambiance. Nous pouvons par ailleurs renouveler la remarque faite précédemment sur le terme $\Delta ex_P = q_P \cdot \Theta_P$ qui n'est pas un gain pour la pile elle-même, mais qui peut néanmoins être judicieusement utilisée par un système placé « en aval », comme nous le montrerons au cours du dernier chapitre.

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 2.21 la signification physique de différentes exergies molaires présentes dans le bilan précédent. On y voit clairement que le chauffage des réactifs chimiques de leur température de départ T_∞ à la température de la pile va consommer une certaine quantité d'exergie thermique. Pour cela, on dispose *a priori* de deux sources distinctes, l'exergie thermique $q_{rev} \cdot \Theta$ rejetée par la pile elle-même et la variation d'exergie Δex_P issue du refroidissement des produits de la réaction. Ces transferts d'exergie ne pourront bien entendu pas être effectués sans destruction d'une fraction de celle-ci, destruction liée directement aux performances des échangeurs de chaleur utilisés. On voit ici plus clairement apparaître le rôle de ces organes auxiliaires et envisager leur influence sur les performances globales du système. La limite entre la pile à combustible seule et le « système pile à combustible » apparaît aussi à cette occasion ; les variations d'exergies molaires Δex_R et Δex_P ne doivent en réalité apparaître que sur le bilan du système et non sur celui de la pile seule qui n'est pas sensée pouvoir chauffer ses réactifs. Ainsi, le calcul de l'efficacité (ou du rendement) exergetique du système pile idéal se basera sur la division du travail molaire précédent par l'exergie de réaction prise à la température ambiante, et non plus à celle de la pile.

2.5.3 Pile irréversible

Bilans

Si nous ajoutons à notre modèle de pile seule une dissipation interne d'énergie, le travail molaire ainsi produit s'écrit :

$$w = -\Delta_r ex(\mathbf{p}, T) - \dot{q} \cdot \Theta - T_\infty \cdot \Delta_i s$$

avec la production molaire d'entropie :

$$\Delta_i s = \frac{\Delta_i \dot{S}}{\dot{\xi}} = \frac{N_e \cdot F \cdot \Pi(I)}{T}$$

qui traduit la destruction d'exergie au sein du système en fonction de la courbe de polarisation de la pile représentée ici par la surtension Π [69] :

$$ex_d = T_\infty \cdot \Delta_i s = (1 - \Theta) \cdot N_e \cdot F \cdot \Pi(I) \quad (2.43)$$

Ainsi, la destruction d'exergie au sein de la pile se traduit par une perte de travail utile que celle-ci peut produire mais aussi, par simple conservation de l'énergie, par une augmentation du flux d'exergie (par l'intermédiaire du flux de chaleur) rejeté qui peut être à son tour valorisé par une machine placée en cycle combiné.

Efficacité et rendement

La destruction d'exergie supplémentaire nous permet d'amender l'expression de l'efficacité exergetique de la pile à combustible :

$$\eta_{\Pi} = \frac{w}{-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T)} = 1 - \frac{q \cdot \Theta + ex_d}{-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T)}$$

ainsi que :

$$\eta_{\Pi, i} = \frac{w}{-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T) - q \cdot \Theta} = 1 - \frac{ex_d}{-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T) - q \cdot \Theta}$$

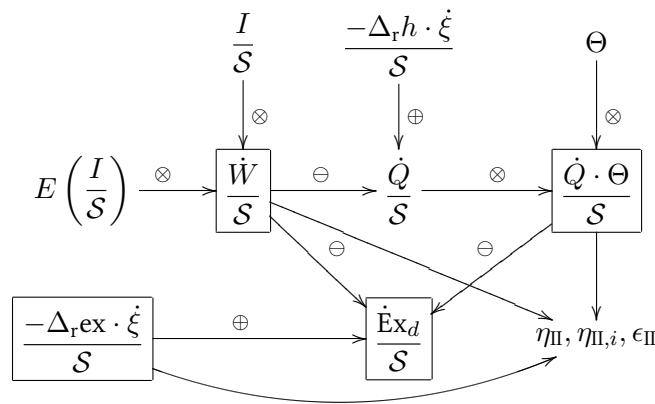
et le rendement exergetique s'écrit finalement :

$$\epsilon_{\Pi} = \frac{w + q \cdot \Theta}{-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T)} = 1 - \frac{ex_d}{-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T)}$$

Comme nous l'avons fait lorsque nous avons analysé la pile irréversible à l'aide du formalisme thermodynamique classique énergie/entropie, nous allons maintenant appliquer les définitions que nous venons d'obtenir à deux exemples concrets de piles à combustible réelles.

Applications à quelques piles réelles

Nous allons maintenant appliquer les calculs exergetiques que nous venons de présenter sur les deux cas de piles à combustible réelles dont nous avons déjà parlé au §2.4. Comme précédemment, nous allons ramener toutes les grandeurs calculées à la surface de réaction notée \mathcal{S} . Les différents résultats seront obtenus grâce à la méthode présentée par le schéma ci-dessous.



Reprenant tout d'abord les données thermodynamiques propres à la pile PEMFC *Helion* [100], on peut calculer l'exergie de réaction à la température de fonctionnement, en supposant que la température ambiante était de 20°C lors des essais :

$$\Delta_r ex = \underbrace{\begin{Bmatrix} -284,403 \\ -242,273 \end{Bmatrix}}_{\Delta_r h} - 293,15 \times \underbrace{\begin{Bmatrix} -160,331 \\ -37,590 \end{Bmatrix}}_{\Delta_r s} \simeq \begin{Bmatrix} -237,402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ liq} \\ -231,250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ vap} \end{Bmatrix}$$

contrairement à ce qui se passait lors de l'utilisation de l'enthalpie libre, l'exergie de réaction dépend de la phase de l'eau produite. Ceci induit l'existence de deux séries d'efficacité et de rendement. Concernant la pile SOFC *HTCeramik*, on a :

$$\Delta_{r,ex} = -248,012 - 293,15 \times (-61,919) \simeq -229,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les différents résultats relatifs à ces deux piles sont présentés dans le tableau 2.1, les intensités choisies correspondent toujours aux puissances électriques maximales produites. On constate dans un premier temps que les

Grandeurs	Unité	PEMFC		SOFC
		liq.	vap.	
\mathcal{S}	cm^2	800		50
i_{\max}	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	419		864
$E(i_{\max})$	V	0,716		0,688
Θ	–	0,146		0,703
$-\Delta_r h \cdot \dot{\xi} / \mathcal{S}$	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	617,0	526,0	1110,0
\dot{Q} / \mathcal{S}	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	317,0	226,0	516,0
$-\Delta_{r,ex} \cdot \dot{\xi} / \mathcal{S}$	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	515,0	502,0	1029,0
$\dot{W}_{\max} / \mathcal{S}$	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	300,0	300,0	594,0
$\dot{Q} \cdot \Theta / \mathcal{S}$	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	46,3	33,0	363,0
$\dot{E}_{x,d} / \mathcal{S}$	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	168,0	169,0	72,0
η_I		48,6%	57,0%	53,5%
η_{II}		58,3%	59,8%	57,7%
$\eta_{II,i}$		64,0%	64,0%	89,2%
ϵ_{II}		67,2%	66,3%	93,0%

TABLE 2.1 – Bilans et performances exergetiques des piles *Helion* et *HTCeramik* fonctionnant à puissances maximales.

performances exergetiques de la pile PEM sont proches l'une de l'autre si l'on suppose que l'eau produite l'est sous forme liquide ou vapeur. On note ensuite que le facteur de CARNOT élevé de la pile SOFC joue un grand rôle dans les performances impressionnantes de celle-ci. En effet, même à quantités égales d'énergies dégradées, celle perdue par la pile haute température est beaucoup plus facilement valorisable, ce qui se traduit par un flux d'exergie thermique rejeté beaucoup plus important. Ainsi, un fonctionnement avec valorisation ultérieure de la chaleur produite est mieux représenté par les termes $\eta_{II,i}$ et ϵ_{II} . Néanmoins, si la pile à combustible est sensée être utilisée seule, sans valorisation de la chaleur produite, l'efficacité exergetique η_{II} est alors le critère pertinent et la pile fonctionnant à haute température semble moins intéressante que son homologue à basse température. Nous avons représenté sur les figures 2.22a, 2.22b et 2.22c les pourcentages de l'exergie chimique $\Delta_{r,ex}$ apportées aux différentes piles qui sont convertis en travail, exergie thermique et exergie détruite.

2.6 Conclusion du chapitre

Nous avons consacré ce chapitre à une analyse thermodynamique très détaillée de la pile à combustible seule. L'étude du cas réversible, dans lequel la tension de pile est toujours égale à la tension maximale, nous a permis d'aborder des problèmes délicats, comme celui de la définition de l'efficacité énergétique ou celui d'une température maximale de fonctionnement, dite autotherme. Ce dernier point en particulier nous a permis d'introduire progressivement le rôle et l'importance des organes auxiliaires, échangeurs de chaleur en l'occurrence. L'étude de la pile réversible s'est conclue par une démonstration d'équivalence formelle avec une machine de CARNOT fonctionnant entre la température de la pile et une température haute appelée ici *température entropique*.

Nous inspirant de travaux similaires appliqués à la machine thermique [51, 66, 148], nous avons décidé ensuite d'insérer une conductance thermique finie entre la pile réversible et son milieu, afin de définir une *pile à combustible endoréversible*. Celle-ci a permis de souligner que l'importance des échangeurs de chaleur de la pile

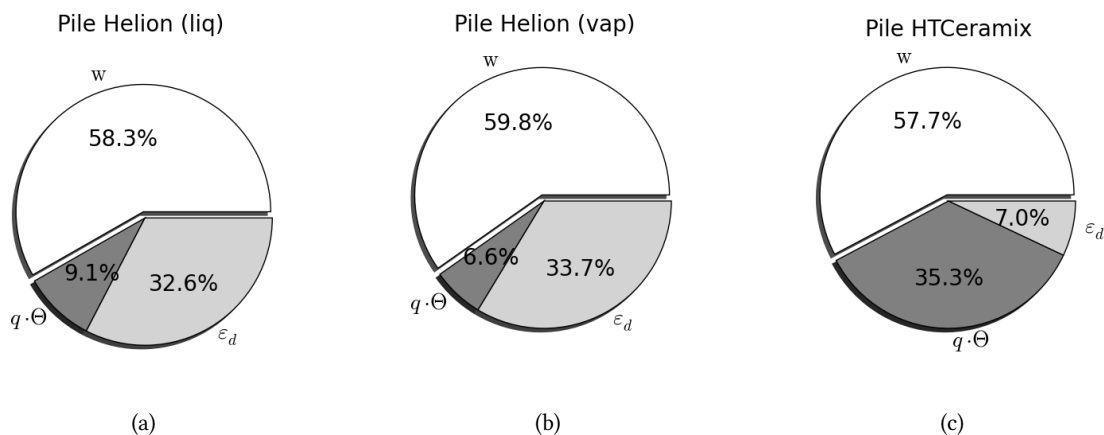


FIGURE 2.22 – Pourcentages de l'exergie chimique apportée à la pile qui sont respectivement convertit en travail w et exergie thermique $q \cdot \Theta$ et détruite ϵ_d pour la pile *Héliion* produisant (a) de l'eau liquide, (b) de la vapeur d'eau et (c) pour la pile *HTCeramix*.

dépasse le seul besoin de la maintenir à une température de fonctionnement nominale, et qu'ils conditionnent aussi les performances de celle-ci.

L'étude de la pile irréversible et l'application pratique de calculs d'efficacités à des piles réelles a par ailleurs montré que les seuls paramètres nécessaires à cette tâche sont :

- la température de fonctionnement de la pile ;
- sa pression de fonctionnement ;
- les facteurs d'utilisation des différents réactifs ;
- la courbe de polarisation de la pile qui contient toutes les informations sur les irréversibilités que celle-ci héberge.

Néanmoins, il est important de noter que toutes les méthodes exposées précédemment ne sont appliquées ici qu'aux processus réactionnels simples dans lesquels un seul carburant est utilisé. Si la pile étudiée est alimentée par un carburant complexe, comme ceux produits par un réformeur d'hydrocarbures, la détermination de la tension réversible devient très problématique et les méthodes décrites ici pratiquement inopérantes.

Enfin, nous avons traduit toutes ces informations en langage exergétique et montré à quel point ce formalisme est pertinent non seulement dans l'étude de la pile seule, mais surtout lors de l'analyse du système dans son ensemble. L'effet de la chaleur sensible consommée par le chauffage des réactifs apparaît ainsi de manière tout à fait naturel dans le bilan exergétique, sans que ne se pose le problème de la signification physique des différents termes. Nous allons consacrer maintenant le chapitre qui vient à la description exergétique de ces organes auxiliaires.

Organes auxiliaires du système pile à combustible

Le travail d'analyse thermodynamique effectué sur la pile à combustible au chapitre précédent est ici appliqué à deux de ses principaux organes auxiliaires. Des études exergétiques en dimensions finies sont ainsi utilisées pour représenter successivement les échangeurs de chaleur et l'humidificateur d'air couramment utilisés par les piles échangeuses de protons.

3.1 Le système pile à combustible

Nous avons abordé à plusieurs reprises le *système pile à combustible*, en le différenciant de la pile à combustible seule, mais sans pour autant en définir clairement les contours. Nous appellerons donc dans la suite *système pile à combustible* l'union de la pile et de certains de ses organes auxiliaires principaux, notamment le système de contrôle thermique (échangeurs de chaleur), de soufflage et éventuellement d'humidification de l'air, comme présenté sur le schéma ci-dessous pour une pile de type PEMFC. Un système pile haute température de type SOFC

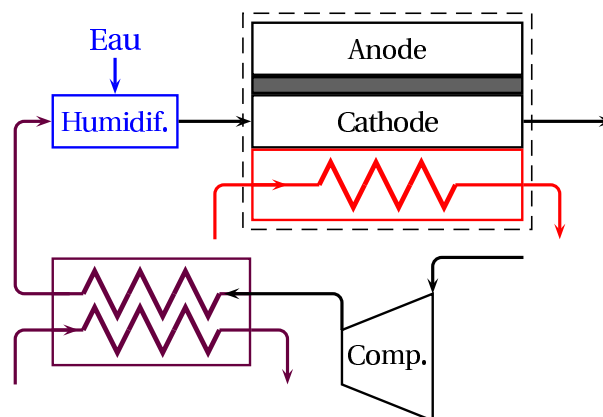


FIGURE 3.1 – Représentation simplifiée d'un système pile à combustible PEMFC.

se représente d'une manière similaire, à ceci près que l'humidificateur n'est plus nécessaire. Dans la suite, notre système sera donc composé, outre la pile elle-même, de :

- un système de soufflage de l'air, représenté ici par un compresseur ;
- plusieurs échangeurs, dont un servant au contrôle thermique de la pile (et que nous avons représenté collé à celle-ci sur le schéma 3.1) et un à l'échauffement de l'air avant que ce dernier n'entre dans le *stack* ;
- dans le cas d'une pile PEMFC, on ajoute un système d'humidification, que nous n'avons représenté ici que pour l'air entrant à la cathode.

Nous pouvons noter par ailleurs que les différentes entrées et sorties des fluides n'ont pas été connectées entre elles, plusieurs configurations pouvant être envisagées ; que les organes auxiliaires de traitement de la puissance électrique produite par la pile ne sont là encore pas inclus dans notre analyse ; et qu'aucun organe de traitement du carburant n'est dessiné, ceux-ci se présentant sous une forme proche de ceux de traitement de l'air (échangeurs, humidificateurs).

La suite de ce chapitre est constituée par l'analyse exergetique de deux des organes auxiliaires : l'échangeur de chaleur et l'humidificateur d'air. Le système de soufflage aurait lui aussi mérité une telle analyse qui n'a pu être effectuée par manque de temps.

3.2 Les échangeurs de chaleur

Le premier système auxiliaire que nous allons étudier dans ce chapitre est l'échangeur de chaleur. Nous rappellerons dans un premier temps son rôle dans le cadre du système pile à combustible puis reviendrons sur les spécificités des piles fonctionnant à hautes et basses températures. Finalement, nous illustrerons les différents concepts à l'aide d'un exemple concret de dimensionnement d'échangeur de chaleur pour une pile fonctionnant à basse température ¹. Un rappel des principales notions et grandeurs importantes dans l'étude des échangeurs de chaleur est présenté dans l'annexe C page 205.

3.2.1 Gestion thermique de la pile à combustible

Généralités

Nous avons vu au cours du chapitre précédent les origines de la production de chaleur par la pile à combustible. La première de celles-ci est issue du processus chimique seul et subsiste même pour un fonctionnement idéal (réversible d'un point de vue thermodynamique) de la pile. La seconde est le fruit des phénomènes irréversibles au cœur de cette dernière, qui dégradent en chaleur une part de l'énergie chimique apportée au système par son couple carburant/comburant. Maintenant que nous savons comment la pile produit de la chaleur, nous devons nous intéresser à la manière dont elle peut l'évacuer à l'extérieur, c'est-à-dire à sa *gestion thermique* [43, 81, 110].

Une pile à combustible a deux moyens principaux pour évacuer la chaleur qu'elle produit :

1. le premier effet d'échange de chaleur est dû à la circulation des fluides réactifs et produits dans les plaques distributrices. En effet, les réactifs sont le plus souvent fournis à la pile à une température inférieure à la sienne ². Les différents gaz s'échauffent ainsi lors de la traversée des canaux de distributions et sortent de la pile dans un état de quasi équilibre thermique avec celle-ci. La différence entre la somme des enthalpies des réactifs entrants et celle des enthalpies des produits rejetés représente alors une puissance thermique évacuée ³ ;
2. le deuxième effet, le plus important, est celui d'évacuation de la chaleur à l'extérieur de la pile par un dispositif de gestion thermique spécifique (échangeur, ventilateur, ailettes, *etc.*) adapté à la puissance et à la température de fonctionnement de celle-ci.

Il existe un troisième phénomène d'échange thermique entre une pile et son milieu extérieur, beaucoup plus marginal que les précédents, et qui ne concerne que les piles fonctionnant à hautes températures et alimentées directement en hydrocarbures. Ces carburants sont alors réformés « en interne » à l'anode de la pile afin d'extraire l'hydrogène qu'ils contiennent et de l'utiliser pour produire du courant. Si, comme c'est souvent le cas dans la pratique, la réaction de réformage en question est de type *vaporéformage* (voir page 26), la nature endothermique de cette dernière va participer à l'évacuation d'une fraction de la chaleur produite par la pile.

Nous allons nous intéresser dans la suite de ce paragraphe au principal processus d'échange de chaleur, celui permettant à la pile de réguler sa propre température à l'aide de dispositifs spécialement dédiés. Si l'on se focalise sur la seule gestion thermique de la pile à combustible, la valeur du flux de chaleur \dot{Q} que celle-ci évacue n'est à première vue fonction que de trois grandeurs et peut s'écrire sous la forme :

$$\dot{Q} = \phi(\dot{C}, T, T_\infty) \quad (3.1)$$

1. Les piles hautes températures seront abordées quant à elles plus en détails lors des paragraphes 4.2 et 4.3 du chapitre suivant, consacrés au récupérateur de chaleur et au cycle combiné pile SOFC/machine thermique.

2. Alimenter la pile avec des gaz plus chauds qu'elle-même nécessite de disposer d'une source de chaleur à une température plus élevée, situation qui ne se présente que très rarement dans la pratique hors des conditions d'essais en laboratoires.

3. Nous effectuerons le calcul de la puissance thermique ainsi évacuée lors de l'analyse du cycle combiné pile SOFC/machine thermique (§4.3).

avec T et T_∞ les températures respectives de la pile et de son milieu ambiant et \dot{C} la grandeur caractérisant le dispositif d'échange de chaleur, qui dépend entre autres des différentes surfaces d'échanges. Nous avons vu au chapitre précédent que la fonction ϕ de la relation (3.1) peut prendre une forme relativement simple lorsque la différence de température est suffisamment réduite : $\dot{Q} = \dot{C} \cdot (T - T_\infty)$ et \dot{C} est alors la conductance thermique globale qui désigne le lien de proportionnalité entre le flux de chaleur échangé et la différence de températures entre la pile et l'ambiance. Les piles fonctionnant à hautes températures rejettent la chaleur principalement par effets radiatifs, les températures étant alors élevées à la puissance quatrième dans la fonction ϕ .

Nous avons vu aussi qu'une pile réelle doit évacuer une quantité de chaleur variable et directement dépendante, par l'intermédiaire de son efficacité énergétique, de la quantité de puissance utile \dot{W} qu'elle produit. Cette dernière pouvant varier en fonction des besoins du moment, le flux de chaleur \dot{Q} peut lui aussi être fortement variable selon les circonstances. La température de la pile étant limitée pour des raisons technologiques dans une plage de variation parfois étroite, son dispositif de contrôle thermique doit pouvoir présenter des valeurs variables et adaptées de la conductance globale \dot{C} . C'est souvent par l'intermédiaire d'échangeurs de chaleur qu'une telle adaptation doit se faire, comme nous le verrons dans l'exemple présenté dans la suite de ce paragraphe (page 98). Avant de pousser plus loin la réflexion, une présentation des technologies usuelles de contrôle thermique de piles peut s'avérer enrichissante. Nous traiterons dans un premier temps des piles fonctionnant à températures modérées (de type PEM notamment) puis dans la suite du cas particulier des piles opérant à des températures beaucoup plus élevées.

Piles fonctionnant à basses températures

Tout comme les processus physiques mis en jeu lors des échanges de chaleur entre une pile en son milieu ambiant, les solutions technologiques utilisables varient elles aussi en fonction de l'intensité du flux thermique et de la température à laquelle celui-ci est rejeté :

- les piles de faibles puissances (jusqu'à quelques centaines de watts) peuvent parfois n'être refroidies que par l'écoulement dans la cathode de l'air servant à l'apport de comburant. On retrouve ainsi le premier des mécanismes d'échange thermique dont nous venons de parler. Dans le cas de pile dites « respirantes », c'est-à-dire fonctionnant avec une circulation naturelle de l'air à la cathode, la chaleur produite ne peut alors être évacuée que par la surface extérieure de la pile, nécessitant parfois l'adjonction d'ailettes de refroidissement (comme présenté par exemple sur la photographie 3.2a). À noter que l'on néglige ici la chaleur évacuée par le débit présent à l'anode du fait que cette dernière ne fonctionne que rarement en mode dit « ouvert », dans lequel un débit de carburant transite en continu par la pile. Le plus souvent, l'anode fonctionne en mode dit « bouché », le carburant étant successivement injecté et évacué de manière régulière en fonction de sa quantité consommée ;
- l'utilisation du seul flux d'air à la cathode peut très vite montrer ses limites si la puissance thermique à évacuer augmente. En effet, il est alors nécessaire d'augmenter le débit d'air ce qui non seulement induit une consommation d'électricité plus importante de la part de la soufflante, mais risque aussi d'assécher la membrane de la pile. La solution suivante consiste à inclure dans le stack de la pile des circuits de circulation d'air, qui peuvent fonctionner en convection naturelle ou forcée selon le cas. Le système Nexa fabriqué par *Ballard* (présenté sur les photographies 3.2b et 3.6⁴) et produisant 1 kW électrique utilise ce principe ;
- lorsque la convection naturelle ne suffit pas, des ventilateurs peuvent être utilisés pour forcer l'écoulement de l'air au travers du stack de la pile. Le déclenchement de ces ventilateurs est alors le plus souvent commandé par l'échauffement du stack au delà d'une température de consigne. Le système Nexa mais aussi le Mobixane de la société *Axane* fonctionnent de cette manière (photographie 3.2c et 1.23a) ;
- au delà de quelques kilowatts, l'utilisation d'un circuit de refroidissement à eau liquide doit être envisagé. Cette solution implique bien entendu des complications technologiques relatives aux plaques bipolaires qui doivent être munies de canaux de refroidissement, ainsi qu'aux pompes, échangeurs de chaleur et systèmes de régulation attenants. À noter aussi que comme dans d'autres cas de systèmes de refroidissement, un composant antigel peut être ajouté à l'eau de refroidissement le cas échéant.

Autre aspect important de la gestion thermique des piles consommant de l'hydrogène et fonctionnant à basses températures concerne la gestion de l'eau produite qui peut le cas échéant, par effet de chaleur latente, influencer

4. La photographie 3.6 de la page 105 montre bien les canaux de circulation de l'air composants le *stack* de la pile (en haut à droite).

fortement sur le comportement thermique de l'ensemble du système. Nous reviendrons plus spécifiquement sur ce point lors de l'étude de l'humidificateur d'air (§3.3).

Piles fonctionnant à hautes températures

Indépendamment de la puissance thermique que doit évacuer une pile à combustible, la température à laquelle celle-ci doit l'être influence fortement la technologie choisie pour cela. Selon que l'on cherche à évacuer le flux \dot{Q} à 100°C ou à 1000°C, le fluide utilisé, la géométrie et les matériaux constituant les échangeurs seront de natures très différentes.

À ces températures, seul un gaz peut être utilisé comme fluide de refroidissement. La solution la plus couramment admise est d'utiliser l'air d'alimentation que l'on fait transiter par un premier échangeur en contact avec le corps de la pile. C'est notamment le cas des piles tubulaires développées par *Westinghouse* [102]. Dans ces systèmes, la chaleur rejetée à l'extérieur est limitée au minimum (environ 2% de la chaleur produite par la pile [102]) et la température de l'air d'entrée est ajustée à une valeur permettant, connaissant le débit par le facteur d'utilisation du comburant, d'évacuer la puissance thermique produite par la pile. L'endroit où se déroule la production de courant est alors supposé maintenu à température quasi-constante du fait des échanges de chaleur très intenses, en partie dus à des phénomènes radiatifs, avec l'air d'alimentation. D'autres systèmes SOFC, comme l'APU *Delphi* (page 30) par exemple, consacrent une fraction du débit d'air traité par le système de soufflage au contrôle thermique du *stack*. Nous verrons dans la suite que du point de vue des performances exergetiques, ces solutions sont loins d'être les plus pertinentes même si elles posent sans doute en pratique moins de difficultés techniques que celles que nous proposerons par la suite.

Conditionnement thermique des réactifs

La deuxième utilisation des échangeurs de chaleur dans le système pile concerne le conditionnement thermique des fluides consommés. Nous avons montré au cours du chapitre précédent que la différence de températures entre la pile et les réactifs qu'elle consomme a un effet direct sur ses performances, effet négligeable pour les piles fonctionnant à basses températures mais prépondérant lorsque celles-ci opèrent à des niveaux de températures élevés. Les carburants et comburants de la pile sont alors souvent préchauffés au sein d'échangeurs de chaleur afin que leur température soit la plus proche possible de celle de la pile à leur entrée dans celle-ci [42]. Lorsque le système pile en question consomme initialement des hydrocarbures qu'il réforme afin d'en tirer l'hydrogène, deux solutions peuvent être envisagées :

- une fraction de ces hydrocarbures peut servir à alimenter un brûleur que l'on utilise pour préchauffer les réactifs ;

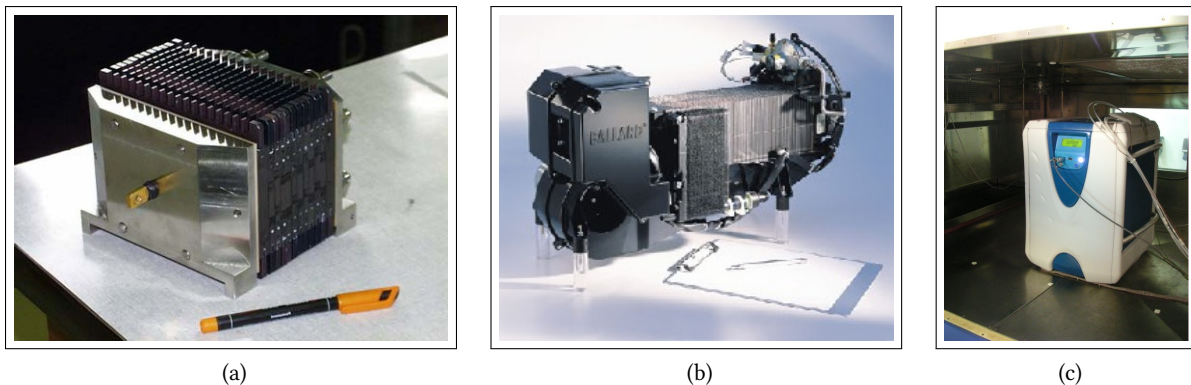


FIGURE 3.2 – (a) Pile PEM de 300W dotée d'ailettes sur sa surface extérieure (CEA) [46]. (b) Système Nexa de *Ballard* ($\dot{W} = 1$ kW). (c) Système Mobixane d'*Axane* ($\dot{W} = 2,5$ kW) lors d'une campagne d'essais climatiques effectués en 2007 au sein de l'institut FCLAB.

- selon la technologie choisie pour le réformage du carburant primaire (*oxydation partielle* ou *réformage autotherme*), il peut être possible d'utiliser le réformeur directement comme une source chaude servant à préchauffer ces réactifs.

Si l'on ne dispose pas de carburants brûlables facilement en amont de la pile, on doit alors faire appel à un récupérateur de chaleur tel que celui que nous étudierons au chapitre suivant (§4.2). Passons maintenant aux aspects plus spécifiques des échangeurs de chaleur eux-mêmes.

3.2.2 Exemple de dimensionnement d'échangeur pour une pile PEMFC

Afin d'illustrer les raisonnements précédents et d'unifier les problématiques relatives à la pile à combustible et aux échangeurs de chaleur, considérons un exemple simple de dimensionnement de l'échangeur servant au contrôle thermique d'une pile combustible.

Supposons ainsi que l'on dispose d'une pile PEMFC, telle que la pile *Helion* du §1.3.2 dont la température de fonctionnement doit être maintenue à $T_p \simeq 70^\circ\text{C}$. Cette pile est dotée de canaux de refroidissement situés dans ses plaques bipolaires et à l'intérieur desquels le fluide caloporteur utilisé est de l'eau liquide. Sortant de la pile, cette eau entre dans un échangeur dont le fluide froid est un écoulement d'air pris à la température ambiante⁵ T_∞ . L'ensemble du système est représenté sur le schéma de la figure 3.3a.

Comme dans n'importe quelle démarche de ce type, les dimensions du système auxiliaire en question — en l'occurrence l'échangeur de contrôle thermique de la pile — doivent être calculées sur la base des conditions de fonctionnement les plus défavorables. On supposera ainsi que l'ambiance peut atteindre une température maximale $T_{\infty,\text{max}} = 40^\circ\text{C}$. D'après les résultats numériques présentés dans le tableau 2.1 du deuxième chapitre, le *stack Helion* en question produit une puissance thermique totale maximale⁶ $\dot{Q}_{p,\text{max}} = (317 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}) \times (800 \text{ cm}^2) \times (90 \text{ cellules}) \simeq 22,82 \text{ kW}$. Dans les conditions les plus défavorables ($T_\infty = T_{\infty,\text{max}}$) et en négligeant le flux de chaleur évacué par les échanges de réactifs/produits entre la pile et son milieu extérieur, le système de refroidissement devra donc présenter une conductance thermique globale :

$$\dot{C}_{\text{globale}} = \frac{\dot{Q}_{p,\text{max}}}{T_p - T_{\infty,\text{max}}} = \frac{22,82 \cdot 10^3}{70 - 40} \simeq 760,8 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$$

Soit, en première (et fautive) approximation, un débit thermique équivalent à un débit massique d'eau de $\dot{m}_{\text{eau}} = \dot{m}_c \simeq 111 \cdot \text{min}^{-1}$. En réalité, du fait de l'utilisation d'un échangeur de chaleur de surface d'échange limitée, le débit d'eau nécessaire au refroidissement de la pile sera supérieur à cette valeur. On suppose dans un premier temps que l'échangeur en question est de type contre-courant, comme représenté sur la figure 3.3a. On suppose aussi, afin de se conformer aux usages courants dans les expérimentations réelles, que la température de l'eau à la sortie de la pile est égale à la température de la pile elle-même. Cette hypothèse, que l'on traduit dans le langage des échangeurs par un pincement nul dans un échangeur isotherme chaud (la partie isotherme est plus chaude que le fluide qui échange la chaleur), est en fait imposée par l'impossibilité récurrente de mesurer une seule et vraie température moyenne de la pile⁷. La solution la plus simple lorsque l'on ne dispose pas de mesures de températures dans les plaques elles-mêmes, consiste à identifier la température de la pile à celle de son liquide de refroidissement en sortie du *stack*. On aura ainsi dans la suite $T_{c,e} = T_p$. La température d'entrée du fluide froid, en l'occurrence de l'air, est par ailleurs égale à la température ambiante $T_{f,e} = T_\infty$.

La dernière condition imposée par le fonctionnement de notre pile est relative à la valeur de la température d'entrée dans le *stack* de l'eau froide de refroidissement (notée $T_{c,s}$ sur la figure 3.3a) et que l'on appelle vulgairement « température de retour ». En effet, nos piles à combustible sont toutes supposées fonctionner de manière

5. Ces conditions de fonctionnement diffèrent notablement de celles mises en places lors des essais sur la pile réelle photographiée sur la figure 1.22b. Le circuit de refroidissement de la pile en question échangeait alors avec le circuit d'« eau de ville » du bâtiment.

6. C'est-à-dire en supposant que l'eau synthétisée ne l'est que sous forme liquide.

7. En dépit de toutes nos hypothèses simplificatrices précédentes, une pile à combustible réelle n'est jamais, à l'échelle locale en tout cas, un système réellement isotherme. Selon l'endroit où une mesure de température est effectuée, le résultat renvoyé peut être très variable, même pour une pile fonctionnant à basse température. Il est alors souvent indispensable d'effectuer un choix arbitraire sur ce que l'on considère comme étant la température de la pile.

isotherme, ce qui est physiquement impossible puisque, comme l'avons de nombreuses fois précisé, elles ne pourraient pas dans ce cas rejeter la chaleur qu'elle produisent au travers d'une surface d'échange finie. L'évacuation du flux \dot{Q}_p implique donc que $T_{c,s} < T_{c,e}$. Cependant, comme notre pile est supposée fonctionner de manière quasi-isotherme, la différence de températures subie par le fluide chaud devra être limitée à $\Delta T_{c,max}$, valeur fixée dans la pratique aux environs de 10°C . Ceci nous permet dans le cas de la pile *Helion* de calculer la valeur du débit d'eau de refroidissement :

$$\dot{C}_c = \frac{\dot{Q}_{p,max}}{\Delta T_{c,max}} = \frac{22,82 \cdot 10^3}{10} \simeq 2,282 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \Rightarrow \dot{m}_c = \frac{\dot{C}_c}{C_{p,c}} \simeq 0,545 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \simeq 32,71 \cdot \text{min}^{-1}$$

Si ce débit d'eau est maintenu constant et que le flux de chaleur produit par la pile est inférieur à sa valeur maximale, la température de retour $T_{c,s}$ évoluera toujours dans la plage de valeurs fixée *a priori*.

Le débit d'air quant à lui devra être supérieur à une valeur minimale correspondante à un échangeur de longueur infinie, c'est-à-dire pour lequel la température de sortie de l'air est égale à la température d'entrée de l'eau (pincement nul) :

$$\dot{C}_f \geq \frac{\dot{Q}_p}{T_p - T_\infty} \quad (3.2)$$

si la pile produit sa puissance thermique maximale, on aura bien entendu $\dot{C}_{f,min} = \dot{C}_{globale}$ et :

$$\dot{m}_f \geq \frac{\dot{C}_{globale}}{C_{p,f}} = \frac{760,8}{997} \simeq 0,763 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \simeq 644,71 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}$$

ce qui constitue déjà un chiffre très important. Dans la réalité, le débit d'air sera supérieur à la valeur précédente du fait de la surface d'échange limitée de l'échangeur. Ainsi, pour une valeur quelconque du débit d'air et toujours un flux de chaleur transféré maximum, on a :

$$T_{f,s} = T_{\infty,max} + \frac{\dot{Q}_{p,max}}{\dot{C}_f} \Rightarrow \Delta T_{pinc} = T_{c,e} - T_{f,s} = T_p - T_{\infty,max} - \frac{\dot{Q}_{p,max}}{\dot{C}_f} \quad (3.3)$$

De l'autre côté de l'échangeur et dans les mêmes conditions de fonctionnement, on a la différence :

$$T_{c,s} - T_{f,e} = T_p - \Delta T_{c,max} - T_{\infty,max} \quad (3.4)$$

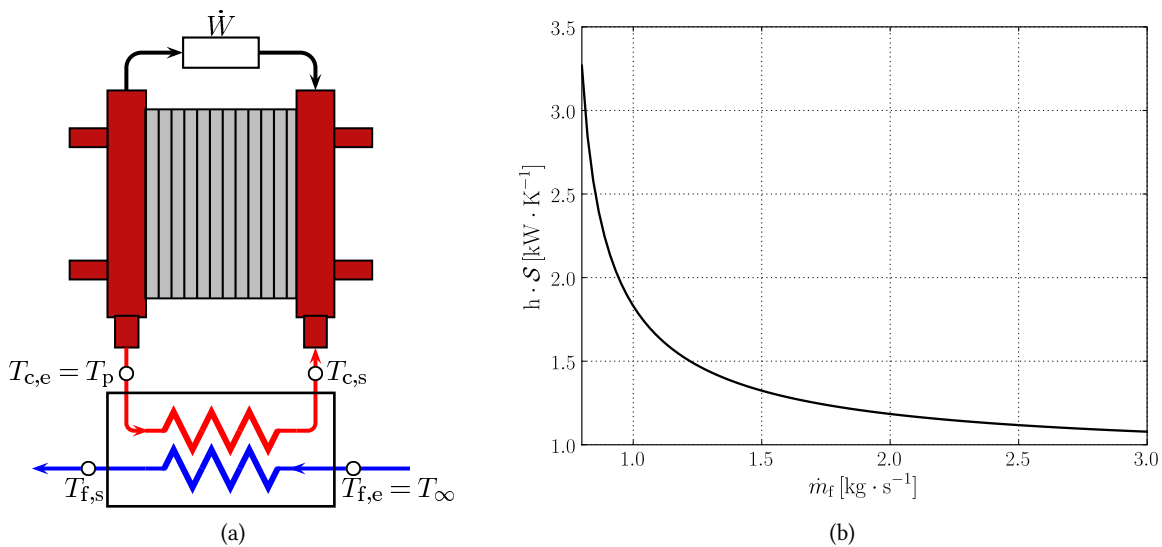


FIGURE 3.3 – (a) Échangeur de chaleur contre-courant servant au refroidissement d'une pile à combustible. (b) Évolution du produit $h \cdot S$ de l'échangeur servant au contrôle de température de la pile *Helion* en fonction du débit massique d'air de refroidissement dans les conditions de fonctionnement les plus contraignantes (chaleur rejetée et température ambiante toutes les deux maximales).

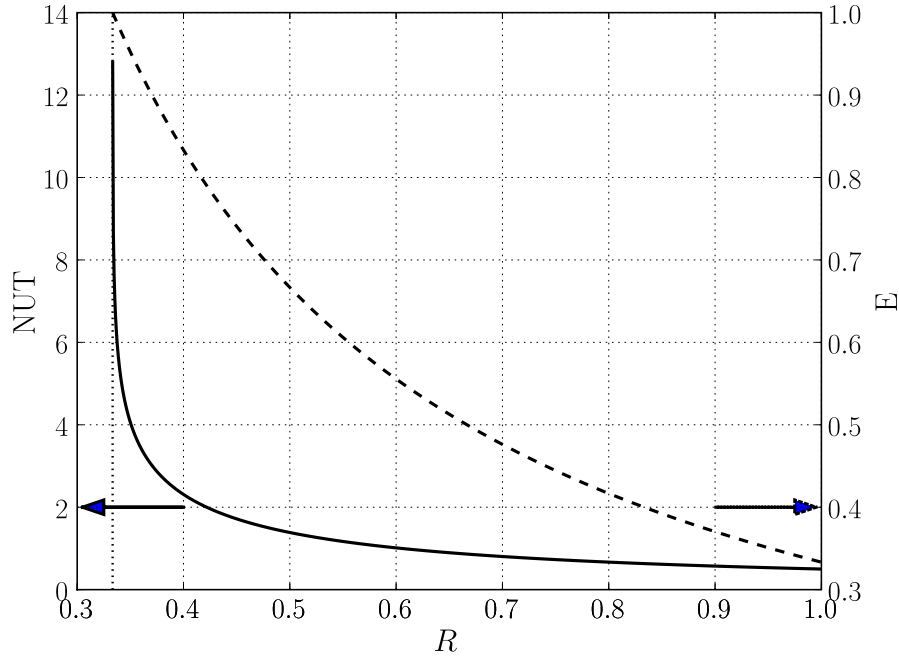


FIGURE 3.4 – Évolutions du nombre d'unités de transfert de chaleur et de l'efficacité de l'échangeur de chaleur dans les conditions de fonctionnement les plus contraignantes.

et la différence de températures moyenne logarithmique (DTML) peut s'écrire :

$$\Delta\check{T} = \frac{((T_p - T_{\infty, \max}) - \Delta T_{c, \max}) - ((T_p - T_{\infty, \max}) - \frac{\dot{Q}_{p, \max}}{\dot{C}_f})}{\ln \left(\frac{((T_p - T_{\infty, \max}) - \Delta T_{c, \max})}{((T_p - T_{\infty, \max}) - \frac{\dot{Q}_{p, \max}}{\dot{C}_f})} \right)} = \frac{\dot{Q}_{p, \max} / \dot{C}_f - \Delta T_{c, \max}}{\ln \left(\frac{((T_p - T_{\infty, \max}) - \Delta T_{c, \max})}{((T_p - T_{\infty, \max}) - \frac{\dot{Q}_{p, \max}}{\dot{C}_f})} \right)} \quad (3.5)$$

Le produit $h \cdot S$ permettant le transfert de la puissance thermique maximale dans les conditions les plus défavorables peut alors être directement tiré de la formule de HAUSBRAND (C.15) :

$$h \cdot S = \frac{\dot{Q}_{p, \max}}{\Delta\check{T}} = \frac{1}{\frac{1}{\dot{C}_f} - \frac{\Delta T_{c, \max}}{\dot{Q}_{p, \max}}} \cdot \ln \left(\frac{((T_p - T_{\infty, \max}) - \Delta T_{c, \max})}{((T_p - T_{\infty, \max}) - \frac{\dot{Q}_{p, \max}}{\dot{C}_f})} \right) \quad (3.6)$$

Trois des quatre températures étant connues dans le cas le plus défavorable (flux de chaleur rejeté et température ambiante tous les deux maximums), nous avons pu déduire simplement à l'aide de la formule de HAUSBRAND la valeur du produit $h \cdot S$ en fonction du débit d'air de refroidissement \dot{m}_f . La courbe reliant ces deux grandeurs dans ces conditions extrêmes est présentée sur la figure 3.3b. Traduit dans le formalisme utilisant les notions d'efficacité et nombres d'unités de transfert de chaleur, ce même résultat est exposé sur le graphique de la figure 3.4. On voit sur ce graphique que la diminution du rapport $R \propto \dot{m}_f$ nécessite logiquement, pour une même puissance thermique transférée, une surface d'échange plus importante. Cette augmentation du NUT être traduite, comme nous l'avons déjà vu, par une augmentation de l'efficacité \mathcal{E} de l'échangeur.

L'étape suivante du travail de dimensionnement, plus technique, consiste alors à dimensionner conjointement l'échangeur et les organes de circulation de l'air (soufflante notamment) responsables du débit, afin de respecter la condition représentée par la relation précédente. Une diminution du débit d'air de refroidissement, bénéfique du point de vue de la consommation énergétique nécessaire à celui-ci se traduit par une augmentation de la surface d'échange, et réciproquement. On imagine facilement que là encore, un optimum de fonctionnement ne peut être trouvé qu'en introduisant des pondérations, par exemple économiques, dans chaque des paramètres R (coût d'achat ou de fonctionnement de la soufflante) et NUT (coût de l'échangeur).

3.2.3 Synthèse sur les échangeurs de chaleur

Comme tout autre système dont la pile à combustible, un échangeur thermique peut aussi être l'objet d'une analyse exergetique. Aux critères de performances déjà connus, efficacité et rendement exergetique notés respectivement η_{II} et ϵ_{II} , s'ajoute dans ce cas un indice de performances spécifique : la COUEx (défini page 219).

Quels que soient le type et le mode de fonctionnement de l'échangeur en question, nous avons vu que ces critères de performances ne pouvaient être augmentés arbitrairement sans que les surfaces d'échanges de chaleur en conséquence n'augmentent elles aussi de manière déraisonnable. Le dimensionnement véritablement optimal (d'un point de vue thermodynamique) d'un échangeur de chaleur ou d'un assemblage d'échangeurs ne peut ainsi être mené à bien que si des « poids », par exemple de natures économiques, viennent pondérer des paramètres tels que la surface d'échange S .

À ces considérations très générales, le cas spécifique de la pile à combustible adjoint un certain nombre de contraintes qui lui sont propres, dont notamment la nécessité de travailler de manière quasi-isotherme. Ceci induit dans le cas de la pile vue précédemment, et fonctionnant à basse température, une valeur minimale du débit du circuit de refroidissement, telle que la température dite « de retour » soit toujours supérieure à une consigne fixée par avance.

Outre la démarche de dimensionnement présentée précédemment, une analyse complète du système formé par la pile et par son échangeur de contrôle thermique devra prendre en compte un certain nombre de questions que nous n'avons fait que survoler ici :

- Quelle technologie d'échangeur convient à chaque type de pile ? L'exemple précédent de la pile PEMFC refroidie par un circuit d'eau liquide peut orienter ce choix par exemple vers un échangeur à plaques dont la grande compacité est bien adaptée aux échanges de types liquide \leftrightarrow gaz. Mais qu'en est-il si cette même pile est intégrée dans une installation industrielle au sein de laquelle des circuits d'eau froide sont disponibles ? Si elle est utilisée par exemple dans une application de cogénération de chaleur pour de l'eau chaude domestique, quel échangeur est le plus adapté ? Au delà des piles fonctionnant à basses températures, qu'en est-il des systèmes de contrôle thermiques de piles MCFC ou SOFC pour lesquelles les fluides caloporteurs sont forcément des gaz ? Nous apporterons quelques éléments de réponses à ces dernières questions au cours du dernier chapitre.
- Quelles seront les performances exergetiques globales du système complet ? Tenant compte du fait que minimiser la destruction d'exergie ($R \rightarrow 1$) dans l'échangeur peut induire une augmentation importante du débit du fluide froid, qui elle-même entraînera une consommation plus importante d'exergie de la part du système produisant ce débit, où se trouve l'optimum ? Comment introduire les pondérations thermo-économiques dont nous avons parlé précédemment ?

Le traitement pertinent de toutes ces questions constitue une tâche qui dépasse sans doute le cadre d'une seule thèse, mais nous allons chercher par la suite à peaufiner certains des outils qui peuvent permettre d'y répondre.

3.3 L'humidificateur d'air

Le second système auxiliaire que nous allons étudier dans cette thèse est un peu atypique puisqu'il s'agit d'un échangeur de matière, en l'occurrence d'eau : l'humidificateur de gaz utilisé dans la majorité des systèmes basés sur des piles à combustible échangeuses de protons.

3.3.1 Rôle de l'humidificateur dans un système pile à combustible PEMFC

Lors de la présentation de la pile échangeuse de protons à hydrogène (PEMFC) au premier chapitre (§1.3.2), nous avons vu que celle-ci nécessite pour fonctionner dans des conditions optimales, que l'on humidifie l'un ou l'autre de ses gaz réactifs (carburant ou comburant). Il se trouve en effet que dans le type de matériaux utilisés pour constituer la membrane électrolyte, la conductivité protonique est intimement liée à l'humidité de celle-ci. Plus cette membrane est gorgée d'eau et plus sa conductivité est élevée. Il est courant de dire que celle-ci varie d'un facteur dix entre l'état sec et l'état saturé en eau [130, 146]. Or, une baisse de cette conductivité entraîne une hausse des pertes ohmiques, une production d'entropie plus importante et au final une baisse de la puissance électrique fournie en sortie de pile. Par ailleurs, la hausse de la résistance au passage des ions peut provoquer l'apparition de

« points chauds » qui risquent de détériorer la membrane, diminuant ainsi fortement sa durée de vie. La solution la plus couramment choisie pour conserver une quantité d'eau suffisante dans la pile est d'humidifier les gaz qui y entrent. Si ceux-ci y arrivent secs, ils peuvent se charger en humidité au contact de la membrane et l'assécher très rapidement [149].

Au delà de la quantité totale d'eau contenue dans pile, la répartition de celle-ci du côté de l'une ou l'autre des électrodes peut conditionner le choix du ou des gaz à humidifier. On rappelle que dans une pile de ce type, l'eau est formée à la cathode de la pile lors de la réaction (1.4) page 7 de réduction du dioxygène. Un fois synthétisée à cet endroit, elle peut subir deux phénomènes de transports issus de deux causes physiques différentes :

- du fait de la production d'eau par la cathode, la membrane électrolyte est logiquement plus humide du côté de cette électrode que du côté de l'anode et l'eau a tendance à diffuser, par simple différence de concentration ⁸, dans le sens cathode → anode, c'est-à-dire opposé au sens de transfert des protons. Ce phénomène est appelé parfois *contre-diffusion* [130] ;
- le deuxième phénomène important ayant un effet sur le transfert d'eau est l'*électro-osmose* qui désigne l'entraînement d'un certain nombre de molécules d'eau par chaque proton traversant la membrane. Ce phénomène induit donc un transfert d'eau dans le sens inverse de celui de la contre-diffusion, c'est-à-dire de l'anode vers la cathode. La quantité d'eau transférée par électro-osmose est généralement considérée comme proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans la membrane et augmente avec l'intensité électrique produite [220].

Ainsi, selon que le flux d'eau par contre-diffusion est plus ou moins important que le flux par électro-osmose, le risque d'assèchement de la membrane guette soit la cathode, soit l'anode de la pile. C'est bien entendu en fonction de cette donnée que l'on choisit d'humidifier l'air, le dihydrogène ou les deux à la fois [130].

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux cas dans lesquels on humidifie l'air alimentant la cathode de la pile.

3.3.2 Technologies d'humidificateurs pour piles PEMFC

Voyons maintenant quelles technologies sont utilisables en pratique pour humidifier l'air d'alimentation d'une pile PEMFC.

Humidificateurs à contacts directs

La première méthode qui vient à l'esprit pour humidifier un écoulement d'air est la mise en contact direct de celui-ci avec une certaine quantité d'eau sous forme liquide ou vapeur.

Il existe plusieurs systèmes basés sur ce principe, dont le premier, peut-être le plus rudimentaire, est le « bulleur » (appelé aussi parfois « système à barbotage » [130]). Le fonctionnement de ce système est basé sur l'injection de l'air, sous forme de bulles, à la base d'un certain volume d'eau liquide, et sur sa récupération à la sortie, en haut du volume en question [91]. À la condition que les bulles soient assez petites ⁹ et que la colonne d'eau soit assez haute, l'humidité de l'air en sortie de ce système est fonction de la température de l'eau et de sa pression de sortie. Ce bulleur, très simple dans son principe de fonctionnement, pose un certain nombre de problèmes pratiques comme celui de devoir conserver en permanence, y compris à basse température, de l'eau à l'état liquide. Il nécessite de plus en permanence la consommation d'une certaine quantité d'énergie thermique pour maintenir l'eau liquide à la température de consigne. On peut par contre remarquer qu'il jouit d'une grande stabilité de fonctionnement, due à l'inertie thermique de la masse d'eau, ce qui peut en faire un choix technique intéressant dans le cadre de systèmes sédentaires de production d'électricité.

Certains modèles d'humidificateurs basés sur ce principe sont commercialisés, comme ceux de la société *Fideris* ¹⁰ ou de la société *Arbin* ¹¹ qui sont spécialement dédiés aux applications piles à combustible de fortes puissances.

Lorsque l'air est mélangé à de l'eau sous forme vapeur et non plus liquide, on parle d'humidificateur à *pulvérisation* ou à *atomisation*. Dans ces systèmes, l'eau liquide est envoyée avec une pression élevée dans un injecteur à

8. Cette diffusion par différence de concentration est généralement modélisée par la loi dite de FICK [89].

9. L'utilisation d'un matériau poreux est alors conseillée pour la génération de bulles suffisamment petites.

10. fideris.com/

11. fuelcelltestingsystem.com/Products/DPH/DPH.htm/

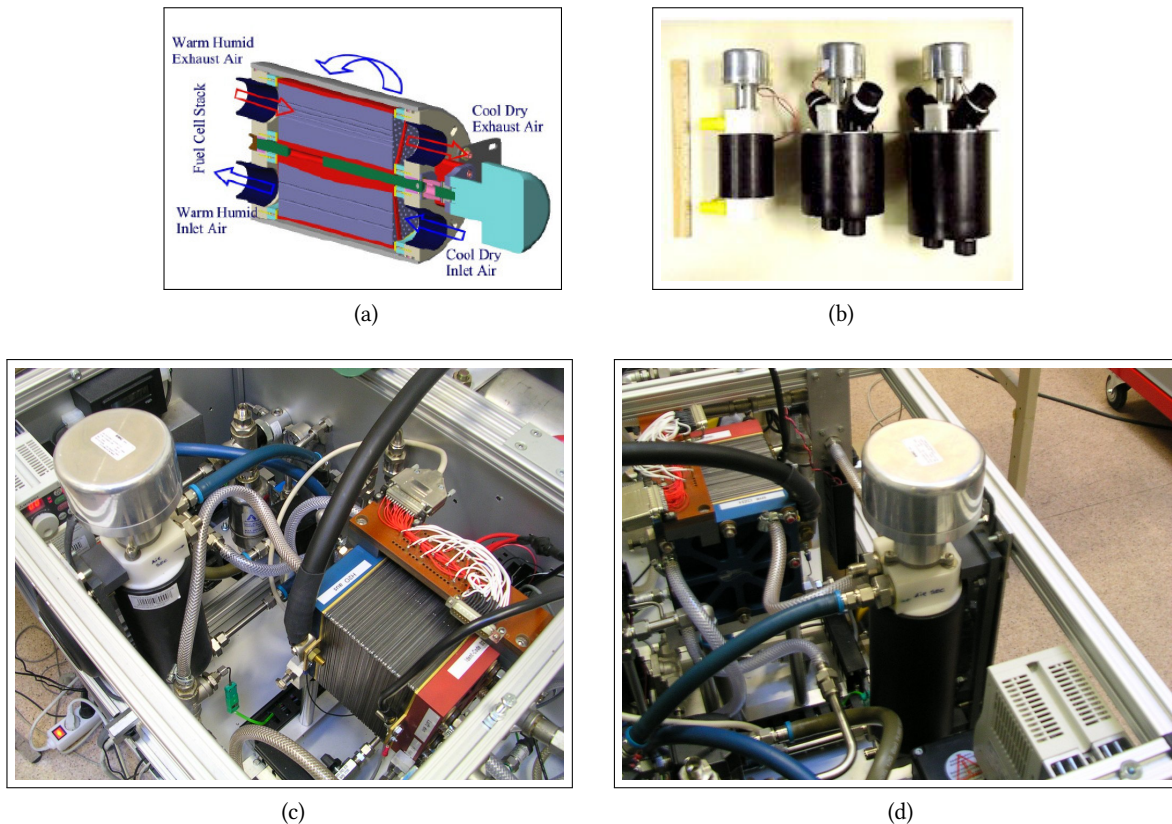


FIGURE 3.5 – (a) & (b) Roues enthalpiques destinées aux applications piles à combustible et commercialisées par la firme *Humidicore*. (c) & (d) Humidificateur à roue enthalpique *Humidicore* installé sur le banc « bi-piles » de l'institut FCLAB.

la sortie duquel elle se vaporise et se mélange avec le flux d'air à humidifier. À la fois très simple et très compact, ce type de système nécessite néanmoins de disposer d'eau liquide à pression élevée, situation qui est loin d'être accessible à tous les systèmes piles à combustible [107].

Roues enthalpiques

Un deuxième type de système d'humidification utilisable pour l'alimentation d'une pile PEM est basé sur le principe de la *roue enthalpique*. Ce système, initialement destiné à la climatisation de bâtiments [16, 180, 181] s'est peu à peu miniaturisé afin de pouvoir être placé au sein de dispositifs de tailles plus réduites. Des modèles d'humidificateurs à roues enthalpiques destinés entre autres aux piles à combustible existent sur le marché et présentent des performances plutôt convaincantes, notamment en termes de pertes de charge. Le modèle le plus courant étant celui du constructeur *humidicore*¹², dont nous présentons sur les figures 3.5a et 3.5b une vue schématique et une photographie de quelques modèles, le tout extrait du site internet de cette société. Un système de ce type est par ailleurs photographié sur les figures 3.5c et 3.5d, tel qu'il est installé et utilisé sur un des bancs de test de l'institut FCLAB, le banc « bi-piles ».

L'avantage principal des humidificateurs à roue enthalpique est, outre une perte de charge faible, le fait de pouvoir agir à tout moment sur la vitesse de rotation de la roue, vitesse qui conditionne la quantité d'eau transférée à l'écoulement. On peut ainsi imaginer inclure l'humidificateur dans une boucle de régulation qui ferait varier la vitesse de rotation de la roue enthalpique en fonction de la demande de la pile. Tout ceci à condition que le comportement dynamique de cet humidificateur convienne à un tel processus.

En pratique, le contrôle de l'humidité fournie par une roue enthalpique est une tâche très complexe et les constructeurs utilisant ce type de système préfèrent généralement fixer la vitesse de rotation de celle-ci sur un point de fonctionnement empirique de la pile. À noter que l'eau utilisée par un tel humidificateur est extraite de celle contenue dans un autre écoulement de gaz humide. Seul un écoulement purement liquide pouvant être utilisé

12. humidicore.com/

pour cela, un condenseur doit être placé entre la sortie de la cathode de la pile et l'humidificateur en question. Enfin il est important de remarquer que du point de vue économique, un tel système, composé notamment de pièces en rotation, d'un moteur électrique, *etc.* pâtira d'un coût d'utilisation et de maintenance plus élevé que d'autres systèmes basés sur des composants plus simples et statiques les uns par rapport aux autres.

Humidificateurs à membranes

Généralités Parmi tous les types de systèmes d'humidification actuellement utilisés au sein de systèmes piles à combustible, ceux basés sur les membranes d'échanges possèdent peut-être les atouts techniques et économiques les plus avantageux :

- À la différence d'autres systèmes comme la roue enthalpique notamment, les humidificateurs à membranes sont de constructions simples, avec peu de composants internes et pas de pièces en mouvement. Cette caractéristique est non seulement un gage de robustesse et de simplicité de conception, mais constitue aussi un atout économique notable. Cette architecture rigide induit malheureusement en contrepartie une plus grande difficulté de dimensionnement si la puissance électrique produite par la pile — et le débit d'alimentation en air — varie pendant l'utilisation du système ;
- la seconde qualité importante de ces systèmes est le type d'énergie qu'ils consomment. La roue enthalpique a besoin de puissance électrique — prélevée sur la puissance produite par la pile — pour fonctionner. Le système à atomisation nécessite quant à lui une différence de pression importante aux bornes d'un injecteur, différence qui ne peut être fournie que par une surpression assurée par le compresseur. Celui-ci consommant aussi de l'électricité, la puissance fournie par la pile est encore une fois mise à contribution, impactant de façon négative le rendement global du système. Ces deux systèmes consomment donc de l'« exergie pure » (du travail) pour fonctionner. Dans un humidificateur à membrane au contraire, l'évaporation s'effectue grâce un apport d'énergie thermique. L'énergie consommée par celui-ci est donc en partie composée d'anergie. Nous reviendrons un peu en détails sur ces aspects par la suite.

En raison justement de la manière avec laquelle un système de ce type utilise l'énergie thermique, il peut être directement assemblé dans le stack de la pile qu'il alimente [56, 85, 182] Dans d'autre cas, il peut être physiquement dissocié du stack de la pile comme dans le cas du système breveté par *Ballard* en 2002 [201]. Les membranes utilisées par ces systèmes sont de type Nafion[®] (tout comme certaines membranes de pile) ce qui, étant donné le coup élevé de ce matériau, peut entraîner un coup d'achat important. L'humidificateur à membrane utilisé par le système Nexa de *Ballard* est photographié sur la figure 3.6. Il se présente dans ce cas comme un organe physiquement dissocié du *stack* de la pile.

Mode de fonctionnement On peut résumer rapidement le principe de fonctionnement d'un humidificateur à membranes en disant qu'il s'agit d'un échangeur simultané de matière et de chaleur. Ainsi, représentons nous un échangeur de chaleur classique tels que ceux vus précédemment au paragraphe (§3.2). Les fluides chaud et froid entrent dans le système à deux températures différentes et échangent entre eux de la chaleur à travers une paroi thermiquement conductrice mais étanche. Le fluide le plus chaud va alors céder de la chaleur au fluide le plus froid, voyant ainsi sa propre température baisser pendant que celle de son homologue monte. L'humidificateur à membrane fonctionne de manière analogue, à ceci près que c'est l'eau que nous cherchons à échanger, en plus de la chaleur. Ainsi, si l'on fait circuler de part et d'autre de notre membrane deux écoulements de gaz à des humidités (et éventuellement des températures) différentes, le gaz le plus humide va céder, à travers la membrane, de l'eau au gaz le plus sec. Il va progressivement s'assécher alors que son homologue va au contraire s'humidifier. Le couplage avec le phénomène de transfert de chaleur est du à la consommation de chaleur nécessaire à l'évaporation. En effet, que le changement de phase soit le résultat d'un phénomène d'ébullition ou d'évaporation, il ne peut se faire sans la consommation d'une certaine quantité de chaleur : la chaleur latente de changement de phase liquide/vapeur L_v . Ainsi, l'écoulement que l'on cherche à humidifier va devoir céder une partie de sa chaleur sensible afin de l'échanger contre de la chaleur latente d'évaporation. Il va donc simultanément se refroidir et s'humidifier. Par ce même effet, plus le gaz sec entre chaud dans l'humidificateur et plus il dispose de chaleur sensible à monnayer contre de la chaleur latente, intensifiant d'autant le transfert d'eau. L'échange de chaleur en question utilisant comme support un phénomène convectif entre l'écoulement et la membrane. À ces deux effets s'ajoute celui de

la variation de pression due à la perte de charge dans le canal. Le fonctionnement du système que nous venons de décrire, représenté par ailleurs sur le schéma de la figure 3.7, se base sur l'utilisation d'un débit d'air humide, par exemple celui sortant de la cathode de la pile. On peut aussi imaginer la situation dans laquelle l'écoulement qui sert à apporter de l'humidité est constitué d'eau liquide, par exemple issue d'une condensation préalable de la vapeur d'eau contenue dans ce même flux d'air [204]. Les performances en termes d'humidification d'une telle configuration seront différentes de celles dans lesquelles on ne dispose que d'écoulements gazeux, sans en changer fondamentalement le mode de fonctionnement. Enfin, il est important de ne pas oublier que la chaleur latente de changement de phase que nous avons perdue lors de l'évaporation peut être partiellement récupérée lors de l'effet inverse, c'est-à-dire la condensation de l'eau contenue dans le débit de sortie de la cathode. On aura donc tout intérêt à se diriger vers une solution technique « tout en un » concentrée sur un seul organe utilisant le flux diphasique en sortie de pile pour humidifier et chauffer celui qui y entre.

Nous reviendrons dans la suite sur tous ces aspects, mais avant cela, nous allons établir le bilan exergetique d'un humidificateur de gaz, quel qu'en soit le type.

3.3.3 Analyse exergetique

En tant qu'organe auxiliaire à part entière du système pile à combustible, l'humidificateur d'air a droit lui aussi à un bilan exergetique et à la définition de critères de performances spécifiques. Tout comme la pile elle-même, il sera considéré dans la suite comme un système ouvert mais dont l'objectif n'est pas de produire du travail utile ou de ne transférer que de la chaleur, mais de mélanger deux gaz de natures différentes. Avant de détailler les liens entre exergetique, et humidification, nous devons effectuer un court rappel des notations et grandeurs propres à l'air humide, qui diffèrent parfois notablement de celles utilisées en chimie sur lesquelles nous avons basé beaucoup de nos calculs précédents.

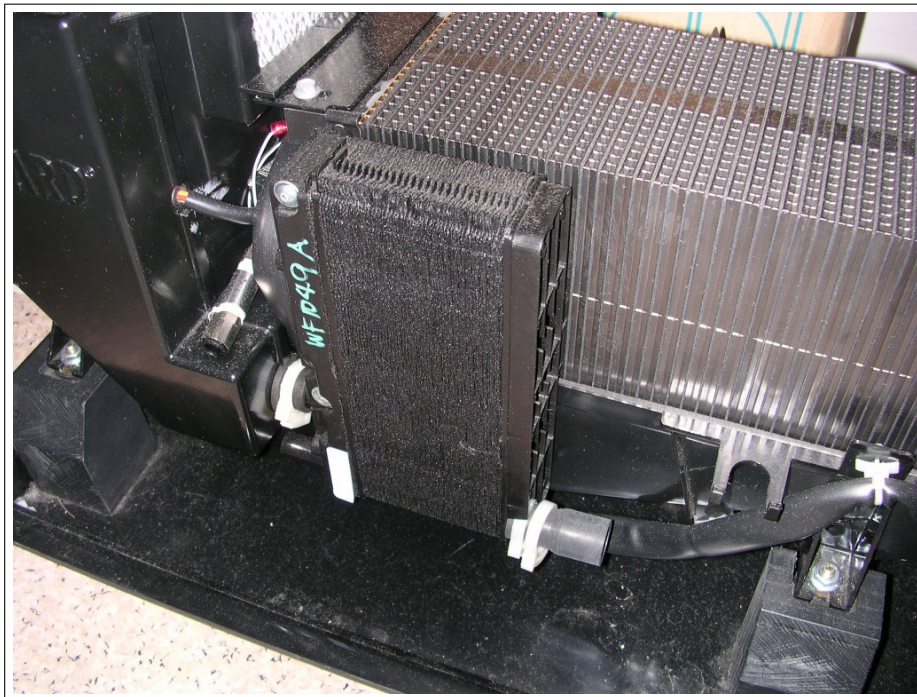


FIGURE 3.6 – Photographie, prise à FCLAB, d'une partie du système pile PEM Nexa produit par la société Ballard. Le *stack* de la pile doté de canaux de circulation d'air occupe la partie supérieure droite de l'image. Le boîtier au premier plan est l'humidificateur à membrane utilisé par ce système.

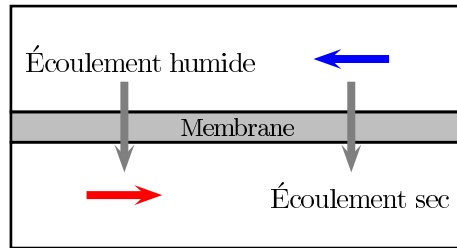


FIGURE 3.7 – Représentation schématique du fonctionnement d'un humidificateur à membrane.

Rappels sur l'air humide

Les conventions utilisées couramment pour décrire les processus de traitement de l'air humide diffèrent quelque peu de celles vues jusqu'à maintenant. Contrairement aux notations chimiques molaires précédemment utilisées pour quantifier les échanges de matière de la pile avec son milieu ambiant, les différentes grandeurs (énergies notamment) seront dans la suite de nature « massique ». Comme précédemment néanmoins, tous les gaz étudiés ici sont supposés se comporter comme des gaz parfaits.

Humidité spécifique Nous appelons ici « air humide » l'air que l'on cherche à humidifier, que celui-ci soit pris à l'entrée ou à la sortie de l'humidificateur. Ainsi, on supposera qu'une certaine quantité (masse) d'air humide est toujours formée d'un mélange d'air sec (79% d'azote et 21% d'oxygène en proportions molaires) et de vapeur d'eau :

$$m_{ah} = m_{as} + m_v \quad [\text{kg}]$$

la proportion de vapeur d'eau par rapport à celle de l'air sec avec lequel elle est mélangée sera dans la suite quantifiée par l'*humidité spécifique*, notée ω [78] :

$$\omega = \frac{m_v}{m_{as}} \quad (3.7)$$

ce qui nous permet d'exprimer la masse du mélange gazeux sous la forme du produit :

$$m_{ah} = m_{as} \cdot (1 + \omega)$$

et de la même manière, les débits massiques utilisés par la suite s'écriront :

$$\dot{m}_{ah} = \dot{m}_{as} \cdot (1 + \omega) \quad [\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$$

L'utilisation de l'humidité spécifique en lieu et place de par exemple la fraction molaire est la première spécificité des notations propres à l'air humide. Ce formalisme particulier se justifie si l'on considère le fonctionnement et l'objectif visé par l'humidificateur. Celui-ci doit en effet mélanger une certaine quantité d'eau sous forme de vapeur à un débit d'air sec donné mais constant. Ce dernier joue ainsi le rôle d'invariant dans notre problème puisqu'il se conserve entre l'entrée et la sortie de l'humidificateur et ce, quelle que soit la quantité d'eau avec laquelle on le mélange. Au final, comme ce fut le cas de la vitesse réactionnelle ξ lors de l'étude de la pile à combustible, le débit massique de gaz sec \dot{m}_{as} sera la grandeur à laquelle nous rapporterons les différentes énergies et exergies calculées dans la suite.

Si l'on note dorénavant à l'aide des indices « e » et « s », l'entrée et la sortie de l'humidificateur (tout comme nous l'avons fait précédemment pour les températures des échangeurs de chaleur), on peut exprimer le débit d'eau évaporé sous la forme d'un autre produit :

$$\begin{aligned} \Delta \dot{m}_v &= \dot{m}_{ah,s} - \dot{m}_{ah,e} = \dot{m}_{as} \cdot ((1 + \omega_s) - (1 + \omega_e)) = \dot{m}_{as} \cdot (\omega_s - \omega_e) \\ &= \dot{m}_{as} \cdot \Delta\omega \end{aligned} \quad (3.8)$$

avec $\Delta\omega = \omega_s - \omega_e$ la différence d'humidités spécifiques entre la sortie et l'entrée de l'humidificateur. La connaissance des humidités spécifiques des mélanges gazeux consommés et rejetés par l'humidificateur nous permet d'accéder à celle de la quantité d'eau évaporée, et réciproquement.

À noter qu'il existe d'autres moyens pratiques de quantifier l'humidité d'un gaz dont la plus connue est sans doute l'*humidité relative*, ou *hygrométrie*, définie comme le rapport de la valeur courante de la pression partielle de vapeur à sa valeur maximale (dépendante uniquement de la température) appelée *pression de saturation* :

$$\varphi = \frac{p_v}{p_{\text{sat}}(T)} \quad (3.9)$$

Même si elle est très couramment utilisée, l'humidité relative est assez délicate à manipuler du fait de sa dépendance simultanée à la température et à la pression. En pratique, son principal intérêt vient de l'information qu'elle donne sur la proximité entre l'état courant de l'air humide et son état de saturation correspondant au commencement du phénomène de condensation de la vapeur en eau liquide.

Énergies et entropies massiques Moyennant la connaissance des enthalpies massique de l'air sec et de la vapeur d'eau, notées respectivement h_{as} et h_v , on peut exprimer l'*enthalpie massique spécifique* de l'air humide sous la forme :

$$\dot{m}_{\text{ah}} \cdot h_{\text{ah}} = \dot{m}_{\text{as}} \cdot h_{\text{as}} + \dot{m}_v \cdot h_v = \dot{m}_{\text{as}} \cdot \underbrace{(h_{\text{as}} + \omega \cdot h_v)}_{=h_{\text{ah}}} \quad [\text{W}] \quad (3.10)$$

Comme l'humidité spécifique l'est pour la masse d'eau, l'enthalpie spécifique est rapportée à la masse de gaz sec. Ceci permet par exemple d'exprimer le flux d'enthalpie porté par un écoulement d'air humide en remplaçant dans ce cas la masse d'air sec par le débit massique correspondant. Bien entendu, notre notation est valable tout autant pour l'entropie que pour l'enthalpie. Reste maintenant à exprimer les enthalpies et entropies massiques des deux composants de l'air humide, air sec et vapeur d'eau.

Nous allons commencer par le cas le plus simple, celui du gaz sec. Quel que soit le gaz parfait considéré, l'enthalpie est toujours définie par rapport à une température de référence. Si l'on conserve l'hypothèse utilisée précédemment d'invariance des différentes capacités thermiques¹³, on peut exprimer l'enthalpie massique de l'air sec grâce à la conséquence directe de la loi de KIRCHHOFF :

$$h_{\text{as}}(T) = \overline{C_{p,\text{as}}} \cdot (T - T_{\text{ref}}) \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

avec T_{ref} la température de référence par rapport à laquelle est définie notre enthalpie massique. Dans le domaine de l'air humide, cette référence est généralement fixée par convention à 0°C [78] mais nous allons voir très bientôt que cet usage est difficilement compatible avec la notation exergetique et qu'une autre référence sera utilisée par la suite. L'entropie de ce même gaz s'exprimera d'une manière analogue mais avec un terme supplémentaire traduisant l'effet de la pression :

$$s_{\text{as}}(p_{\text{as}}, T) = \overline{C_{p,\text{as}}} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right) - r_{\text{as}} \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{as}}}{p_{\text{ref}}}\right) \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (3.11)$$

avec p_{as} la pression partielle de l'air sec et r_{as} la constante massique du gaz en question, définie comme le rapport de la constante universelle des gaz parfaits R à sa propre masse molaire¹⁴. Tout comme pour la température, la question du choix de la pression de référence va se poser très prochainement.

La détermination des enthalpies et entropies molaires de la vapeur d'eau est un peu plus complexe, du fait du changement de phase éventuel que celle-ci peut subir. En effet, si l'on suppose que l'eau servant à l'humidification du débit de gaz est fournie au système sous forme liquide et que ce système fonctionne de manière globalement adiabatique, le fait de négliger la perte de charge à l'intérieur de celui-ci nous permet d'écrire le bilan d'énergies suivant :

$$\dot{m}_{v,s} \cdot h_{v,s} - \dot{m}_{v,e} \cdot h_{v,e} = -\dot{m}_{\text{liq}} \cdot L_v$$

13. Hypothèse qui est confortée dans cette partie de l'étude, les plages de températures en question étant très réduites car typique des piles échangeuses de protons : $T \leq 80^\circ\text{C}$.

14. Pour l'air sec et la vapeur d'eau, on aura ainsi respectivement :

$$r_{\text{as}} = \frac{R}{\mathcal{M}_{\text{as}}} = \frac{8,3144486}{28,9638 \times 10^{-3}} \simeq 287,063 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad r_v = \frac{R}{\mathcal{M}_v} = \frac{8,3144486}{18,0153 \times 10^{-3}} \simeq 461,526 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et la différence entre les flux d'enthalpie portés par la vapeur en sortie et en entrée de l'humidificateur est bien égale au flux de chaleur échangé, lié quant à lui à la quantité d'eau liquide évaporée par la chaleur latente d'évaporation L_v . Le débit d'eau liquide évaporé \dot{m}_{liq} étant bien entendu égal au débit de vapeur $\Delta\dot{m}_v$ mélangé à l'écoulement de gaz sec, on écrit :

$$\dot{m}_{v,s} \cdot h_{v,s} - \dot{m}_{v,e} \cdot h_{v,e} = -(\dot{m}_{v,s} - \dot{m}_{v,e}) \cdot L_v \Rightarrow \dot{m}_{v,s} \cdot (h_{v,s} + L_v) = \dot{m}_{v,e} \cdot (h_{v,e} + L_v)$$

et la fonction d'état de nature massique qui se conserve lors d'une transformation adiabatique de la vapeur d'eau est l'enthalpie définie précédemment pour l'air sec, à laquelle on ajoute la chaleur latente de vaporisation. Ceci nous donne :

$$h_v(T) = \overline{C_{p,v}} \cdot (T - T_{ref}) + L_v \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (3.12)$$

L'entropie sera logiquement définie d'une manière similaire [195] :

$$s_v(p_v, T) = \overline{C_{p,v}} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) - r_v \cdot \ln\left(\frac{p_v}{p_{ref}}\right) + \frac{L_v}{T} \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (3.13)$$

Au final, on obtient l'enthalpie spécifique de l'air humide sous la forme :

$$\underline{h}_{ah} = h_{as} + \omega \cdot h_v = (\overline{C_{p,as}} + \omega \cdot \overline{C_{p,v}}) \cdot (T - T_{ref}) + \omega \cdot L_v \quad (3.14)$$

L'entropie spécifique de l'air humide est définie de façon identique [195] :

$$\underline{s}_{ah} = s_{as} + \omega \cdot s_v = (\overline{C_{p,as}} + \omega \cdot \overline{C_{p,v}}) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) - r_{as} \cdot \ln\left(\frac{p_{as}}{p_{ref}}\right) - \omega \cdot r_v \cdot \ln\left(\frac{p_v}{p_{ref}}\right) + \frac{\omega \cdot L_v}{T} \quad (3.15)$$

Tout ceci va nous permettre de détailler le bilan exergetique du système.

Bilan exergetique d'un humidificateur

Nous pouvons maintenant utiliser les grandeurs spécifiques que nous venons de définir pour établir les bilans d'énergie et d'entropie de l'humidificateur. Ainsi, on suppose que celui-ci reçoit une puissance utile \dot{W} et échange (reçoit ou rejette) un flux de chaleur \dot{Q} . Son bilan d'énergie pourra alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{ah,e} \cdot h_{ah,e} + \dot{W} \pm \dot{Q} &= \dot{m}_{ah,s} \cdot h_{ah,s} \Rightarrow \dot{m}_{as} \cdot \underline{h}_{ah,e} + \dot{W} \pm \dot{Q} = \dot{m}_{as} \cdot \underline{h}_{ah,s} \\ \Rightarrow \underline{h}_{ah,e} + \frac{\dot{W}}{\dot{m}_{as}} \pm \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{as}} &= \underline{h}_{ah,s} \Rightarrow \underline{h}_{ah,e} + \underline{w} \pm \underline{q} = \underline{h}_{ah,s} \end{aligned} \quad (3.16)$$

avec \underline{w} et \underline{q} les puissances utile et thermique échangées par l'humidificateur et rapportées au débit d'air sec alimentant celui-ci. On parle comme précédemment de travail et de chaleur spécifique. Le bilan d'entropie est construit exactement de la même manière :

$$\dot{m}_{ah,s} \cdot s_{ah,e} + \Delta_i \dot{S} \pm \frac{\dot{Q}}{T} = \dot{m}_{ah,s} \cdot s_{ah,s} \Rightarrow \underline{s}_{ah,e} + \Delta_i \underline{s} \pm \frac{\underline{q}}{T} = \underline{s}_{ah,s} \quad (3.17)$$

avec $\Delta_i \underline{s} = \Delta_i \dot{S} / \dot{m}_{as}$ la production interne spécifique d'entropie, c'est-à-dire rapportée au débit massique d'air sec. De là, on tire très logiquement le bilan d'exergie de l'humidificateur (3.16) - $T_\infty \cdot$ (3.17) :

$$\underbrace{(h_{ah,e} - T_\infty \cdot s_{ah,e})}_{= \underline{ex}_{ah,e}} - \underbrace{(h_{ah,s} - T_\infty \cdot s_{ah,s})}_{= \underline{ex}_{ah,s}} + \underline{w} \pm \underline{q} \cdot \Theta - \underbrace{T_\infty \cdot \Delta_i \underline{s}}_{= \underline{ex}_d} = 0 \quad (3.18)$$

avec les \underline{ex} qui désignent les exergies spécifiques en entrée et sortie de l'humidificateur et Θ qui est bien entendu le facteur de CARNOT correspondant à la température moyenne du système, notée ici T . Il ne nous reste plus alors qu'à fixer les valeurs des références en pression et température avant de passer à une exploitation plus complète de toutes ces expressions.

Points de références Nous avons vu précédemment que les enthalpies et entropies des différents gaz mis en jeu étaient toutes définies par rapport à une pression et une température de référence, notées respectivement p_{ref} et T_{ref} . Dans les conventions utilisées pour le traitement de l'air humide par exemple, la température de référence est fixée à 0°C [78]. Notre approche exergetique va cependant nous amener à modifier ces références.

En effet, nous avons vu lors de la présentation du formalisme exergetique que l'exergie était nulle par définition dans le milieu ambiant. Dans le cas de l'exergie thermique, ceci se traduit par un facteur de CARNOT nul lui aussi dans ce cas. Puis lors de l'étude de l'exergie en temps fini (voir page 199), nous avons là encore imposé une valeur nulle à l'exergie molaire lorsque $T = T_\infty$. Étant donnée l'allure des expressions précédentes d'enthalpies et d'entropies, il nous paraît judicieux – pour ne pas dire indispensable – de fixer la référence en température à $T_{\text{ref}} = T_\infty$. De la même manière, les références pour les différentes pressions partielles seront elles aussi celles relatives à l'air ambiant.

Exergie spécifique Partant de ces nouvelles références, l'exergie spécifique peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \underline{\text{ex}}_{\text{ah}} &= \underline{h}_{\text{ah}} - T_\infty \cdot \underline{s}_{\text{ah}} = (h_{\text{as}} + \omega \cdot h_{\text{v}}) - T_\infty \cdot (s_{\text{as}} + \omega \cdot s_{\text{v}}) = (h_{\text{as}} - T_\infty \cdot s_{\text{as}}) + \omega \cdot (h_{\text{v}} - T_\infty \cdot s_{\text{v}}) \\ &= \text{ex}_{\text{as}} + \omega \cdot \text{ex}_{\text{v}} \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}] \end{aligned} \quad (3.19)$$

avec les ex qui ne sont plus des exergies spécifiques, mais de simples exergies massiques. On peut d'ailleurs en détailler les expressions, en tenant compte des références que nous venons de fixer. Dans le cas du gaz sec on aura [24] :

$$\begin{aligned} \text{ex}_{\text{as}} &= h_{\text{as}} - T_\infty \cdot s_{\text{as}} = \overline{C}_{p,\text{as}} \cdot (T - T_\infty) - T_\infty \cdot \left(\overline{C}_{p,\text{as}} \cdot \ln \left(\frac{T}{T_\infty} \right) \right) + T_\infty \cdot r_{\text{as}} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{as}}}{p_{\text{as},\infty}} \right) \\ &= \underbrace{\overline{C}_{p,\text{as}} \cdot (T - T_\infty) \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_\infty} \right)}_{=\check{\Theta}_\infty}}_{\text{Exergie thermique}} + T_\infty \cdot r_{\text{as}} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{as}}}{p_{\text{as},\infty}} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

avec \check{T}_∞ la température moyenne logarithmique de T_∞ et T et $p_{\text{as},\infty}$ la pression partielle d'air sec dans l'ambiance. La première partie de l'expression précédente est en fait l'exergie thermique en temps fini (définition (B.12) page 199) dont nous avons très souvent fait usage jusqu'à maintenant et qui s'annule si $T = T_\infty$. Le reste est un terme dont nous allons tout de suite détailler la signification mais qui combine des effets mécaniques et chimiques¹⁵ et qui ne s'annule que si la proportion (représentée ici par une pression partielle) d'air sec est la même que dans le milieu ambiant. Si l'on s'intéresse maintenant à la vapeur d'eau, on peut écrire [24] :

$$\begin{aligned} \text{ex}_{\text{v}} &= h_{\text{v}} - T_\infty \cdot s_{\text{v}} = [\overline{C}_{p,\text{v}} \cdot (T - T_\infty) + L_{\text{v}}] - T_\infty \cdot \left[\overline{C}_{p,\text{v}} \cdot \ln \left(\frac{T}{T_\infty} \right) - r_{\text{v}} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{v}}}{p_{\text{v},\infty}} \right) + \frac{L_{\text{v}}}{T} \right] \\ &= \overline{C}_{p,\text{v}} \cdot (T - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_\infty + T_\infty \cdot r_{\text{v}} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{v}}}{p_{\text{v},\infty}} \right) + L_{\text{v}} \cdot \Theta \end{aligned} \quad (3.21)$$

Avant de rassembler les différentes expressions, nous pouvons revenir à la définition de l'humidité spécifique ω , en prenant en compte l'hypothèse du gaz parfait :

$$\omega = \frac{m_{\text{v}}}{m_{\text{as}}} = \frac{\rho_{\text{v}}}{\rho_{\text{as}}} = \frac{p_{\text{v}}}{r_{\text{v}} \cdot \mathcal{X}} \cdot \frac{r_{\text{as}} \cdot \mathcal{X}}{p_{\text{as}}} = \frac{r_{\text{as}}}{r_{\text{v}}} \cdot \frac{p_{\text{v}}}{p - p_{\text{v}}} \quad (3.22)$$

ce qui nous permet d'exprimer la pression partielle de vapeur d'eau en fonction de ω :

$$\frac{p_{\text{v}}}{p} = \frac{\omega}{\omega + r_{\text{as}}/r_{\text{v}}} \quad (3.23)$$

15. Sans forcément être le résultat d'une réaction chimique, l'exergie chimique d'un composant est non nulle si son potentiel chimique est différent de celui de l'ambiance [24, 27].

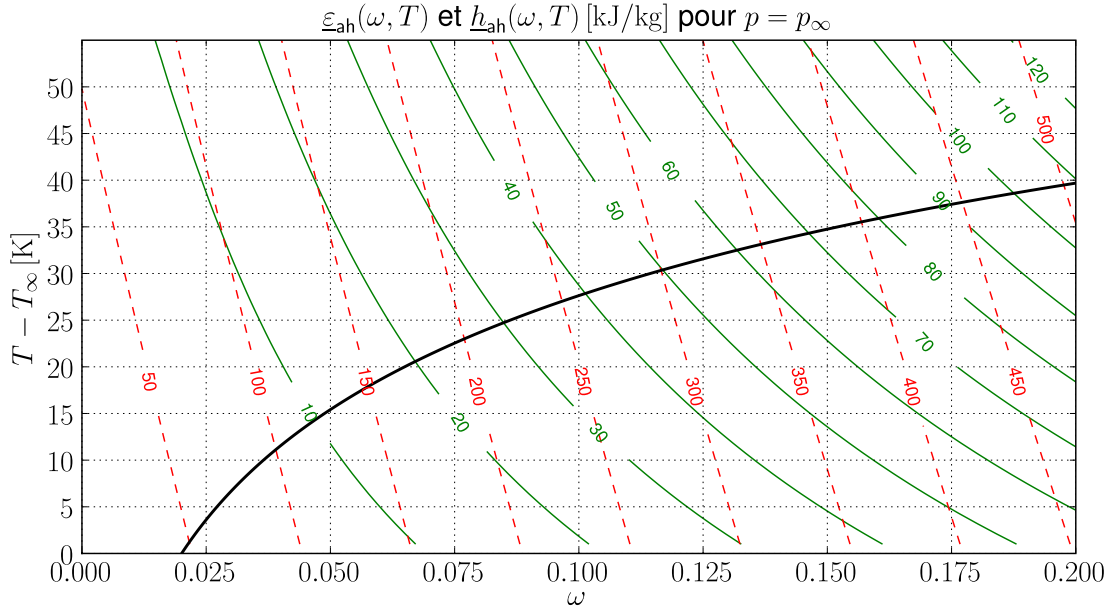


FIGURE 3.8 – Évolution de l'exergie spécifique $\underline{ex}_{\text{ah}}$ (en lignes pleines) et de l'enthalpie spécifique h_{ah} (en lignes pointillées) de l'air humide en kJ/kg, en fonction de l'humidité spécifique ω et de la température du gaz en question. La pression est ici égale à la pression ambiante et $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$. La courbe traversant le diagramme est la courbe de saturation en dessous de laquelle l'eau est en phase liquide.

On considère ensuite les transformations suivantes :

$$\ln\left(\frac{p_v}{p_{v,\infty}}\right) = \ln\left(\frac{p_v}{p} \cdot \frac{p}{p_{\infty}} \cdot \frac{p_{\infty}}{p_{v,\infty}}\right) = \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) + \ln\left(\frac{p_v}{p}\right) - \ln\left(\frac{p_{v,\infty}}{p_{\infty}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p_{\text{as}}}{p_{\text{as},\infty}}\right) = \ln\left(\frac{p_{\text{as}}}{p} \cdot \frac{p}{p_{\infty}} \cdot \frac{p_{\infty}}{p_{\text{as},\infty}}\right) = \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) + \ln\left(1 - \frac{p_v}{p}\right) - \ln\left(1 - \frac{p_{v,\infty}}{p_{\infty}}\right)$$

qui nous permettent finalement d'exprimer l'exergie spécifique du gaz humide sous la forme [24] :

$$\underline{ex}_{\text{ah}} = \underbrace{(\overline{C}_{p,\text{as}} + \omega \cdot \overline{C}_{p,v}) \cdot (T - T_{\infty}) \cdot \check{\Theta}_{\infty}}_{\text{Exergie thermique}} + \underbrace{T_{\infty} \cdot (r_{\text{as}} + \omega \cdot r_v) \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right)}_{\text{Exergie mécanique}} \quad (3.24)$$

$$+ \underbrace{T_{\infty} \cdot \left((r_{\text{as}} + \omega \cdot r_v) \cdot \ln\left(\frac{\omega_{\infty} + r_{\text{as}}/r_v}{\omega + r_{\text{as}}/r_v}\right) + \omega \cdot r_v \cdot \ln\left(\frac{\omega}{\omega_{\infty}}\right) \right)}_{\text{Exergie chimique}} + \omega \cdot \Theta \cdot L_v$$

Et l'on voit bien ici apparaître les significations respectives des trois parties constituant cette exergie. La première désigne l'exergie thermique dont nous avons déjà longuement parlé. La deuxième est de nature strictement mécanique puisqu'elle représente le travail utile minimale récupérable lors de la détente isotherme de l'air humide de la pression p à la pression¹⁶ p_{∞} . Le dernier terme est de nature chimique puisqu'il représente l'exergie chimique maximale récupérable lors du retour à l'équilibre de l'air humide par rapport à l'air ambiant.

La multiplication de l'exergie spécifique (3.24) par le débit de gaz sec nous donne le flux d'exergie apporté par l'écoulement. En guise d'illustration, nous avons tracé sur la figure 3.8 l'évolution de l'exergie et de l'enthalpie spécifiques de l'air humide pour $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$, $T_{\infty} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$ et pour $\omega \leq 0,2$. La pression est ici supposée égale à la pression atmosphérique. La courbe en trait plein qui coupe le bas du diagramme est la courbe de saturation, en dessous de laquelle l'eau n'est présente qu'en phase condensée. On voit sur ce graphique que l'exergie spécifique

16. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer cette expression à celle du travail de compression isotherme d'un gaz quelconque, présentée au §2.2.1.

croît avec la température (exergie thermique) et l'humidité (exergie chimique). Elle est cependant beaucoup plus sensible à la variation de la seconde que de la première. Voyons maintenant quel sens donner à toutes ces relations dans le cas particulier de l'humidificateur pour piles à combustible.

Application à la pile PEMFC

Nous disposons maintenant de toutes les grandeurs nécessaires à l'analyse exergetique d'un humidificateur de gaz destiné à l'alimentation d'une pile à combustible PEMFC. L'usage pertinent de ce formalisme passe néanmoins par un retour sur les objectifs exacts d'un tel système.

Problématique Le but de l'humidificateur est de mélanger à un débit d'air entrant une certaine quantité de vapeur d'eau. Ceci se traduit par l'augmentation de l'humidité spécifique ω du mélange gazeux résultant : $\Delta\omega > 0$. Ainsi, sur le pseudo diagramme d'air humide de la figure 3.8, du point d'entrée du système repéré par un couple (ω_e, T_e) , on va chercher à se déplacer vers la droite jusqu'à un point d'abscisse $\omega_s > \omega_e$. Par ailleurs, l'air utilisé comme comburant est tiré de l'ambiance à une température T_∞ inférieure à celle de la pile. Le débit en question doit donc être en plus chauffé de la température ambiante à une température proche de celle de la pile. Tous ces écoulements induisent logiquement des pertes de charges et pour arriver dans la pile à la pression requise supérieure à la pression atmosphérique, un système de soufflage doit être prévu. On passe ainsi de la coordonnée $(\omega_\infty, T_\infty, p_\infty)$ pour l'entrée de l'humidificateur à $(\omega > \omega_\infty, T > T_\infty, p > p_\infty)$ pour sa sortie. L'énergie nécessaire pour passer de l'un à l'autre, rapportée au débit d'air sec correspondant, est par définition la différence d'enthalpies spécifiques $\Delta h_{ah} = h_{ah,s} - h_{ah,e}$. Comme dans le cas de l'exergie thermique pour un échangeur de chaleur simple, le passage de l'état de départ à l'état d'arrivée de l'air humide va induire une variation d'exergies spécifiques $\Delta ex_{ah} = ex_{ah,s} - ex_{ah,e}$ fournie par le système d'humidification. Le meilleur humidificateur possible sera donc celui qui, à variation d'enthalpie et d'exergie spécifiques données (fixées par les températures, humidités et pressions en chacun de ces points), nécessitera une consommation d'exergie (sous forme de travail ou de chaleur) minimale. Cette consommation minimale d'exergie se traduit bien entendu par une destruction d'exergie minimale elle aussi.

Les différentes technologies d'humidificateurs que nous venons de présenter utiliseront des chemins différents entre l'état de départ et l'état d'arrivée de l'air humide. L'humidificateur à membrane aura ainsi besoin de chauffer l'air préalablement à son humidification. Ceci afin que l'air en question dispose de suffisamment de chaleur sensible à échanger contre de la chaleur latente lors de son passage au contact de la membrane d'échange.

Exemple Supposons que le système d'alimentation en air d'une pile PEM donnée doive consommer un air ambiant à la température $T_\infty = 25^\circ\text{C}$ et à l'hygrométrie $\varphi_\infty = 50\%$, et le conditionner en température et humidité afin d'avoir en entrée de pile $T = 60^\circ\text{C}$ et $\varphi = 90\%$. On suppose ici que le processus complet se déroule à une pression égale à la pression atmosphérique $p_\infty = 101\,300\text{ Pa}$. On commence par calculer les valeurs des humidités spécifiques correspondantes à ces deux états :

$$\begin{aligned} p_{\text{sat}}(T_\infty) &\simeq 3\,194\text{ Pa} \Rightarrow p_{v,\infty} = \varphi_\infty \cdot p_{\text{sat}}(T_\infty) = 0,5 \times 3\,194 \simeq 1\,597\text{ Pa} \\ \Rightarrow \omega_\infty &= \frac{r_{\text{as}}}{r_v} \cdot \frac{p_{v,\infty}}{p_\infty - p_{v,\infty}} = 0,621\,987 \times \frac{1\,597}{101\,300 - 1\,597} \simeq 0,010 \\ p_{\text{sat}}(T) &\simeq 20\,306\text{ Pa} \Rightarrow p_v = \varphi \cdot p_{\text{sat}}(T) = 0,9 \times 20\,306 \simeq 18\,276\text{ Pa} \\ \Rightarrow \omega &= \frac{r_{\text{as}}}{r_v} \cdot \frac{p_v}{p_\infty - p_v} = 0,621\,987 \times \frac{18\,276}{101\,300 - 18\,276} \simeq 0,137 \end{aligned}$$

À l'aide des relations vues précédemment, on calcule ensuite les valeurs des enthalpies et exergies spécifiques :

$$\begin{aligned} h_{ah,\infty} &= 22,48\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, h_{ah} = 352,13\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \Rightarrow \Delta h_{ah} = 329,66\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ ex_{ah,\infty} &\equiv 0,00\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, ex_{ah} = 65,12\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \Rightarrow \Delta ex_{ah} = 65,12\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

et chaque gramme d'air nécessitera un apport d'énergie d'environ 330 J ainsi qu'un apport d'exergie suffisant pour augmenter son exergie spécifique d'à peu près 65 J.

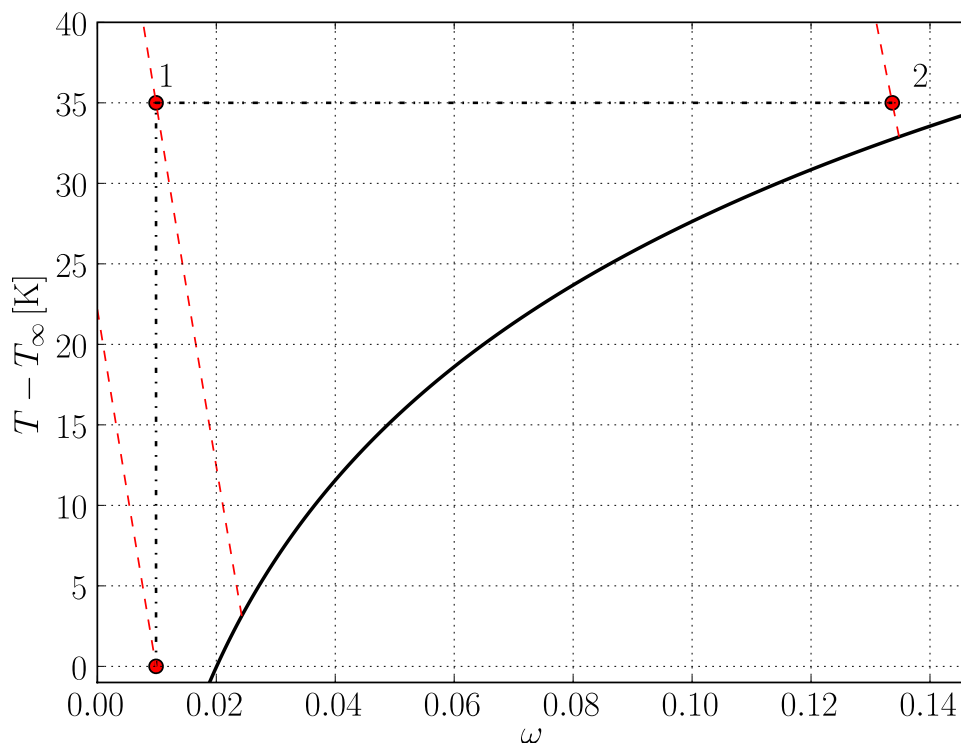


FIGURE 3.9 – Représentation, dans un pseudo diagramme d'air humide, de la transformation subie par de l'air sec lors de son humidification par un ensemble échangeur (\rightarrow 1) + hypothétique humidificateur isotherme (1 \rightarrow 2) ne consommant qu'un travail spécifique \underline{w} . Le point de départ correspond à une hygrométrie de 50% à 25°C et le point d'arrivée, dont les caractéristiques sont imposées par les conditions de fonctionnement de la pile, à une hygrométrie de 90% à 60°C. Les courbes en traits discontinus sont ici des isenthalpes de l'air humide.

Supposons maintenant que le processus d'humidification en question soit composé d'une phase de chauffage à l'intérieur d'un échangeur de chaleur isotherme, puis d'une hypothétique phase d'humidification isotherme¹⁷. Le parcours correspondant dans un diagramme $(\omega, \theta = T - T_\infty)$ est présenté sur le schéma 3.9, l'état de l'air ambiant étant représenté par le point en bas à gauche les deux états suivants (sortie de l'échangeur et sortie de l'humidificateur) par les points notés 1 et 2. La première phase, jusqu'au point 1 nécessite un chauffage de T_∞ à $T_1 = T$ avec ω constant, ce qui implique un apport d'énergie thermique :

$$\underline{q}' = h_{ah,1} - h_{ah,\infty} = (\overline{C}_{p,as} + \omega_\infty \cdot \overline{C}_{p,v}) \cdot (T_1 - T_\infty) \simeq 35,71 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3.25)$$

En supposant que cette chaleur soit apportée par un échangeur isotherme de surface d'échange infinie, nous avons vu au début de ce chapitre que l'exergie thermique minimale nécessaire pouvait s'écrire dans ce cas :

$$\underline{q}' \cdot \Theta_1 = \underline{q}' \times \left(1 - \frac{T_\infty}{T_1}\right) = 35,71 \times 0,105 \simeq 3,751 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Valeur que l'on peut comparer à la variation d'exergie thermique spécifiquement imposée à l'air :

$$\Delta \underline{\text{ex}}_{ah,\infty \rightarrow 1} = \underline{q}' \cdot \check{\Theta}_{\infty,1} = \underline{q}' \times \left(1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_{\infty,1}}\right) = 35,71 \times 0,054 \simeq 1,928 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ce qui aboutit aux critères de performances suivants pour l'échangeur de chaleur (voir §C.2.3 page 219) :

$$\text{COUEx} = \Theta_1 - \check{\Theta}_{\infty,1} = 0,105 - 0,054 \simeq 0,051 \quad \eta_{\text{III}} = \frac{\check{\Theta}_{\infty,1}}{\Theta_1} = \frac{0,054}{0,105} \simeq 51,8\%$$

17. Cette phase est qualifiée ici d'« hypothétique », car du fait de l'existence de la chaleur latente L_v , il est extrêmement difficile d'humidifier un gaz de manière isotherme. Nous utiliserons tout de même cette idéalisation afin de simplifier les explications.

Et l'écoulement d'air ne reçoit en réalité qu'un peu plus de la moitié de la quantité d'exergie thermique que lui fournit l'échangeur. La phase suivante du processus, l'humidification isotherme (1 → 2) nécessite, d'après le bilan d'énergies (3.16), l'apport d'une quantité de travail spécifique :

$$\underline{w} = h_{\text{ah},2} - h_{\text{ah},1} = 352,90 - 58,18 \simeq 294,71 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

On suppose ici que l'humidificateur utilisé est adiabatique ($\underline{q} = 0$). Le travail étant par définition une forme pure d'exergie, \underline{w} va se retrouver intégralement dans le bilan exergetique de l'humidificateur (relation (3.18)), ce qui induit par ailleurs une destruction d'exergie totale :

$$\underline{\text{ex}}_d = \underline{w} + \underline{q}' \cdot \Theta_1 + \underline{\text{ex}}_{\text{ah},\infty} - \underline{\text{ex}}_{\text{ah},2} = 294,71 + 3,751 - 65,12 \simeq 233,34 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3.26)$$

Et au final, si l'on définit l'efficacité exergetique η_{II} du processus¹⁸ comme le rapport de la variation d'exergie spécifique de l'air humide à la somme des exergies spécifiques consommées (échangeur de chaleur et humidificateur isotherme), on obtient :

$$\eta_{\text{II}} = \frac{\Delta \underline{\text{ex}}_{\text{ah}}}{\sum \underline{\text{ex}}} = \frac{\Delta \underline{\text{ex}}_{\text{ah},\infty \rightarrow 2}}{\underline{q}' \cdot \Theta_1 + \underline{w}} = \frac{65,12}{3,751 + 294,71} \simeq 21,8\% \quad (3.27)$$

Ce chiffre, relativement faible, est obtenu en considérant un échangeur de surface de transfert infinie (NUT → ∞) et diminuerait encore avec l'utilisation d'un échangeur réel.

Néanmoins, même en imaginant un échangeur de surface d'échange telle que NUT = 1, on aurait une efficacité d'échangeur $\mathcal{E} \simeq 0,63$ et une exergie consommée par celui-ci¹⁹ $\underline{q}'' \cdot \Theta_1 = \underline{q}'/\mathcal{E} \cdot \Theta_1 \simeq 5,95 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ce qui ne diminue au final l'efficacité exergetique du processus que de 0,7%. Il est bien visible dans le calcul précédent que l'utilisation d'un travail (exergie pure) pour assurer la tâche de mélange diminue dramatiquement l'efficacité exergetique de l'ensemble.

De plus, le procédé dans son ensemble s'accompagnera dans la réalité de pertes de charge qui entraîneront à leur tour une consommation d'exergie supplémentaire et une réduction de l'efficacité précédente. Nous avons présenté sur le graphe de la figure 3.10a l'évolution de cette même efficacité en faisant varier l'hygrométrie et la température du point d'arrivée. On remarque la plus grande sensibilité de cette efficacité à la température finale qu'à l'humidité relative, essentiellement du fait de la variation relativement réduite de cette dernière, autour de valeurs élevées ($80\% < \varphi < 100\%$).

Reprenons quelques instants l'exemple précédent et remplaçons le travail spécifique apporté à l'humidificateur par une quantité de chaleur, en imaginant que l'humidification est assurée par un autre système ne consommant que de l'énergie thermique. Le travail \underline{w} est maintenant remplacé par une chaleur spécifique de même valeur ($\underline{q} = \underline{w}$) mais contenant une fraction anergétique $1 - \Theta$ non nulle. L'efficacité η_{II} précédente comptera à son dénominateur une exergie inférieure $\underline{q} \cdot \Theta < \underline{w}$, et sera donc augmentée. À effets égaux, il vaut donc mieux utiliser une énergie thermique qu'une énergie mécanique pour humidifier l'air d'alimentation de la pile.

On peut par ailleurs calculer le rendement exergetique de l'ensemble :

$$\epsilon_{\text{II}} = \frac{\underline{\text{ex}}_{\text{ah},2}}{\underline{q}' \cdot \Theta_1 + \underline{w} + \underline{\text{ex}}_{\text{ah},\infty}} = \eta_{\text{II}} \quad (3.28)$$

qui est égal à l'efficacité vue précédemment du fait de l'exergie nulle par définition de l'air ambiant entrant dans le système ($\underline{\text{ex}}_{\text{ah},\infty} = 0$).

Au final, par rapport aux échangeurs de chaleur du paragraphe précédent, les humidificateurs traités ici voient leurs échanges d'exergies dépendre non plus d'une seule, mais de deux grandeurs physiques : la température et l'humidité du gaz à traiter²⁰. Cette dimension supplémentaire de laquelle va dépendre les valeurs des énergies et exergies échangées, va logiquement compliquer l'établissement de critères de performances pour les humidificateurs d'air.

18. Nous allons revenir tout de suite sur la forme générale de cette définition.

19. Voir les explications page 217.

20. Grandeurs auxquelles nous pouvons ajouter dans les deux cas la pression, même si ce paramètre n'a pas été pris en compte jusqu'à maintenant.

3.3.4 Critères de performances

Comme pour l'échangeur de chaleur du paragraphe précédent, nous venons de voir avec cet exemple simple que les performances d'un humidificateur peuvent être exprimées à partir d'un savant mélange d'énergies et d'exergies. Nous allons donc étendre les définitions des deux critères principaux de performances de échangeurs thermiques aux humidificateurs.

Adaptation des critères de performances des échangeurs de chaleur Les performances exergetiques d'un échangeur de chaleur sont donc la plupart du temps représentées par deux critères distincts, l'efficacité exergetique η_{II} et la consommation opératoire unitaire d'exergie (voir §C.2.3 page 219). Le premier de ceux-ci est défini comme la fraction de l'exergie délivrée par le fluide chaud qui est effectivement captée par le fluide froid. Ainsi, pour faire augmenter l'*exergie thermique* (massique ou molaire) d'un fluide de Δex_f , le système chargé de cette tâche devra fournir une *exergie* de même nature mais égale à :

$$\Delta ex_c = \frac{\Delta ex_f}{\eta_{II}}$$

avec $\eta_{II} < 1$.

La COUEx est définie d'une manière tout à fait similaire, à ceci près que l'on rapporte cette fois l'apport d'exergie, ou plus précisément l'exergie détruite, à l'énergie thermique apportée. Ainsi, pour augmenter l'*exergie thermique* d'un fluide de Δex_f , il faudra lui apporter une quantité d'*énergie thermique* q :

$$q = \frac{\Delta ex_f}{\check{\theta}_f}$$

avec $\check{\theta}_f < 1$ que nous avons défini de nombreuses fois auparavant. La variation Δex_f ne peut être apportée au fluide froid par un fluide chaud subissant quant à lui une variation Δex_c , une quantité d'exergie étant détruite au passage :

$$q = \frac{\Delta ex_c - ex_d}{\check{\theta}_f} \Rightarrow ex_d = \Delta ex_c - q \cdot \check{\theta}_f = q \cdot (\check{\theta}_c - \check{\theta}_f) = q \cdot \text{COUEx}$$

Et la COUEx désigne la quantité telle que :

$$q = \frac{\Delta ex_f}{\check{\theta}_c - \text{COUEx}} \Rightarrow \text{COUEx} = \frac{\Delta ex_f}{q} \cdot \left(\frac{1}{\eta_{II}} - 1 \right) \quad (3.29)$$

Si l'on revient maintenant à l'humidificateur et que l'on identifie les énergies et exergies thermiques molaires ou massiques à des enthalpies et exergies spécifiques de l'air humide, les critères précédents sont facilement transposables.

Ainsi, comme dans l'exemple numérique précédent, pour faire varier l'exergie spécifique (c'est-à-dire rapportée à la masse d'air sec) d'un air humide d'une valeur Δex , on doit lui apporter une quantité d'exergie $\Delta ex / \eta_{II}$ avec η_{II} l'efficacité exergetique d'un humidificateur, définie par :

$$\eta_{II} = \frac{\Delta ex_{gh}}{\sum_i ex_i} \quad (3.30)$$

avec les i exergies entrantes dans le système. La relation (3.27) est quant à elle issue du cas particulier du processus d'humidification représenté sur le diagramme 3.9. Comme dans l'échangeur, cet apport d'exergie passe par un apport d'enthalpie spécifique Δh et ne peut être réalisé sans qu'au passage une certaine quantité d'exergie ex_d soit détruite. Relier ces grandeurs les unes aux autres nous permet de définir la COUEx de l'humidificateur :

$$\text{COUEx} = \frac{ex_d}{\Delta h} = \frac{\Delta ex}{\Delta h} \cdot \left(\frac{1}{\eta_{II}} - 1 \right) \quad (3.31)$$

À noter avant de passer à la suite, que dans le cas du processus d'humidification étudié précédemment, l'application d'un tel critère donne :

$$\text{COUEx} = \frac{\text{ex}_d}{\Delta h_{\text{ah}}} = \frac{233,34}{329,66} \simeq 0,708$$

soit une valeur aussi élevée que celle de l'efficacité exergetique était faible. Dans les mêmes conditions que pour l'efficacité exergetique, nous avons tracé sur la figure 3.10b l'évolution de la COUEx de notre processus d'humidification. L'influence de l'hygrométrie souhaitée en sortie du système est beaucoup plus nette sur ce dernier critère que sur le précédent. On remarquera aussi une dépendance forte à la valeur de la température de sortie, un air humide sortant de plus en plus chaud améliorant les performances du processus (augmentation de η_{II} : graphique 3.10a et diminution de la COUEx : graphique 3.10b). On peut facilement expliquer ce phénomène en rappelant que plus l'air sortant est à une température élevée et plus la variation d'enthalpie spécifique est due à un apport de chaleur, venant en l'occurrence de l'échangeur. Parallèlement, si la part d'énergie thermique servant au conditionnement de l'air humide augmente, l'exergie thermique apportée occupera une plus grande place dans la variation d'exergie spécifique du mélange gazeux. Pour une même valeur de la variation d'exergie spécifique subie par l'air, la part due à l'exergie thermique sera plus importante et les performances de l'ensemble améliorées.

3.3.5 Synthèse sur l'humidificateur

Conservant la même approche que depuis le début de ce mémoire, nous avons appliqué l'analyse exergetique à l'humidificateur d'air, organe auxiliaire couramment utilisé dans les systèmes pile à combustible basés sur des PEMFC. Les deux critères principaux issus de l'analyse des échangeurs de chaleur, efficacité exergetique et consommation opératoire unitaire d'exergie, ont été ici adaptés au cas très particulier de cet échangeur de matière. La principale différence avec un échangeur de chaleur classique est l'apparition d'un terme exergetique de nature chimique représentant l'énergie utile récupérable lors de la mise en équilibre en humidité du mélange gazeux traité avec l'atmosphère ambiante. Ceci implique une dépendance simultanée de l'exergie de l'air humide à la température et à l'humidité (représentée ici par l'humidité spécifique ω (3.7)), en plus de celle, de nature mécanique, née de la différence de pression entre le gaz et l'ambiance.

Notons qu'à la différence des échangeurs de chaleur, les humidificateurs de gaz peuvent être basés sur des technologies très différentes les unes des autres et que les critères de performances mis en évidence ici sont utilisables pour chacun d'entre eux. Nous reviendrons à la fin de cette thèse sur un exemple plus concret d'humidificateur, utilisant une technologie membranaire.

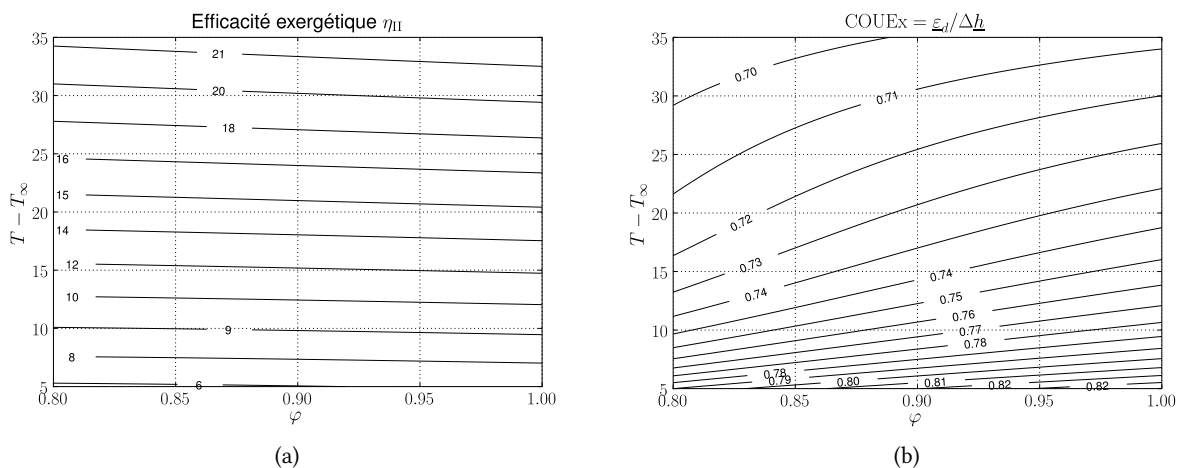


FIGURE 3.10 – (a) Efficacité exergetique ($100 \times \eta_{II}$) d'un processus d'humidification tel que celui que nous venons d'étudier, en fonction de l'hygrométrie et de la température de sortie du système. (b) Consommation opératoire unitaire d'exergie (COUEx) du même processus d'humidification fonctionnant dans les mêmes conditions.

3.4 Conclusion du chapitre

Nous avons consacré le troisième chapitre de cette thèse à l'analyse exergetique en dimensions finies de deux des organes auxiliaires principaux utilisés dans les systèmes piles à combustible. Le premier, d'un usage universel dans beaucoup de systèmes autres qu'une pile, est l'échangeur de chaleur. Le second, plus spécifique à la pile et à un type particulier de pile, la PEMFC (§1.3.2), est l'humidificateur d'air.

Le bilan exergetique de l'échangeur de chaleur a permis de mettre en évidence deux critères de performances intéressants, l'efficacité exergetique notée comme précédemment η_{II} et la consommation opératoire unitaire d'exergie, la COUEX [168]. Ces deux indicateurs, facilement calculables à l'aide des débits et des températures d'entrée/sortie des deux fluides, donnent une image pertinente des performances d'un échangeur de chaleur quelconque.

Après avoir exprimé l'exergie d'un air humide, composé d'une part de nature thermique due à une différence de températures avec l'ambiance, d'une part de nature mécanique due à une différence de pressions et d'une dernière de nature chimique due à une différence de concentration d'eau, nous avons établi le bilan exergetique d'un tel système. Par une transposition directe du formalisme propre aux échangeurs de chaleur, nous avons défini l'efficacité exergetique de l'humidificateur comme le rapport de l'exergie effectivement reçue par l'air humide que l'on traite à la somme de celles fournies au système pour cela. Le rapport de l'exergie détruite lors de ce phénomène à la variation d'enthalpie du mélange gazeux en question nous a par ailleurs permis de définir la COUEX de notre humidificateur. D'une façon très générale, nous sommes donc capable moyennant la connaissance des températures, pressions et éventuellement humidités des différents fluides, de calculer deux indicateurs de performances exergetiques pour un échangeur de chaleur et pour un humidificateur d'air. L'obtention de ces critères n'a d'ailleurs aucun lien avec la technologie sur laquelle est basée le système en question.

Nous insisterons ici sur la différence fondamentale entre l'efficacité \mathcal{E} d'un échangeur, critère permettant de dimensionner celui-ci, et l'efficacité exergetique η_{II} qui est un indicateur de la *qualité thermodynamique* du phénomène ayant lieu au sein du système. Concernant l'humidificateur, seule l'efficacité exergetique η_{II} a pour l'instant été définie, la notion d'efficacité telle que \mathcal{E} pour les échangeurs thermiques ne pouvant être exprimée de manière unique étant donnés les technologies très différentes utilisées par ces systèmes. Concernant les seuls humidificateurs à membranes dont nous venons de parler, nous reviendrons à la fin de cette sur une efficacité permettant le dimensionnement d'un tel système.

La dernière étape de ce travail de thèse va maintenant consister à mettre à profit les différentes notions présentées jusqu'à maintenant afin d'étudier les performances de systèmes piles à combustible typiques c'est-à-dire composés par la pile elle-même à laquelle sont associés un ou plusieurs de ses organes auxiliaires.

Applications à quelques exemples de systèmes piles à combustible

Le formalisme exergetique développé au cours des deux précédents chapitres va maintenant être appliqué à quelques cas intéressants d'interactions entre la pile à combustible et certains de ses organes auxiliaires. Sans chercher à construire un modèle complet de système pile à combustible, l'objectif visé est ici la mise en lumière de la pertinence de l'approche exergetique dans l'étude de certains aspects des relations entre la pile et ses auxiliaires.

4.1 Introduction

Nous avons eu l'occasion de montrer au cours des trois chapitres précédents à quel point le formalisme exergetique est polyvalent. Il s'applique en effet avec une très grande cohérence à des systèmes de toutes natures dont la pile à combustible et certains des organes auxiliaires qui l'accompagnent. La construction d'un modèle exergetique global permettant la description des différents flux d'exergie au sein du système pile à combustible est donc un objectif séduisant, qui ne fut cependant pas le nôtre. Nous avons en effet préféré concentrer nos efforts sur l'étude de quelques cas intéressants d'interactions entre la pile et ses auxiliaires. L'objectif principal est ici la mise en évidence de la facilité avec laquelle des problèmes *a priori* complexes peuvent être modélisés et résolus ; la plupart du temps sans avoir recours à des démarches calculatoires laborieuses. Poursuivant un des objectifs déjà clairement affichés de ce travail, nous allons en effet continuer à détailler à l'aide de calculs simples relatifs à des situations réelles (ou plus prosaïquement « réalistes »), la démarche sur laquelle pourrait se baser un travail de conception et de dimensionnement de certains des systèmes auxiliaires.

Le premier des cas étudiés est en lien direct avec la notion de température *autotherme* que nous avons abordée au cours du deuxième chapitre. Nous avons vu en effet que pour fonctionner de manière quasi isotherme, la pile à combustible doit pouvoir disposer de ses réactifs à une température proche de la sienne. Ceci implique l'utilisation de dispositifs spécifiques tels que des échangeurs de chaleur, afin de chauffer ces réactifs de leurs températures initiales à celle de la pile. Pour cela, il est possible de recourir à un système couramment usité dans certaines turbines à gaz : le récupérateur de chaleur. Le but d'un tel système est l'utilisation de la chaleur contenue dans les gaz d'échappement de la pile afin de chauffer ses gaz « d'admission ». Ce problème du préchauffage des gaz étant particulièrement criant pour des piles fonctionnant à températures élevées, nous axerons nos réflexions principalement sur la pile SOFC.

Nous verrons qu'une fois la chaleur des gaz d'échappement utilisée pour chauffer les gaz d'admissions, le reste de la puissance thermique produite par la pile est encore disponible, et dans le cas de ces mêmes piles SOFC, peut être partiellement valorisée en puissance utile à l'aide d'une machine thermique fonctionnant en *cycle combiné*. Loin de nous lancer dans une revue des très nombreux types de cycles combinés incluant des piles à combustible, nous nous contenterons d'alimenter à l'aide d'une de celles-ci une machine thermique de technologie pour le moment indéterminée, telle que celles que nous avons étudiée au cours du deuxième chapitre.

Enfin, nous étudierons le cas de l'interaction entre une pile PEMFC et son humidificateur d'air à membrane, problématique très différente des précédentes mais tout aussi importante et intéressante. Là encore, l'objectif principal sera l'analyse globale des interactions exergetiques entre la pile et son humidificateur, l'étude du comportement détaillé de ce dernier n'étant que partiellement abordée.

Nous cherchons dans la suite à montrer que quelques calculs simples, basés sur un nombre au final assez restreint de paramètres spécifiques, peuvent permettre une estimation rapide des performances globales d'associations supposées trop complexes pour être abordées de cette manière. Ces applications doivent donc plus être lues comme des propositions de démarches de dimensionnement que comme des analyses de performances de systèmes clairement identifiés et définis.

4.2 Gestion thermique du système et récupération de chaleur

4.2.1 Problématique

Au cours de cette thèse, nous avons abordé à plusieurs reprises le problème de la gestion thermique de la pile, lié au nécessaire conditionnement en température de ses réactifs. Ceci nous a permis dans le deuxième chapitre de revenir sur la notion de *température autotherme*, c'est-à-dire de température maximale à laquelle la pile peut fonctionner sans avoir recours, notamment pour préchauffer ses réactifs, à une source de chaleur autre qu'elle-même. Nous avons par ailleurs déjà parlé de la possibilité d'utiliser la chaleur portée par les gaz d'échappement pour préchauffer les gaz d'admission. Cette tâche est généralement dévolue à un échangeur de chaleur spécifique, appelé

récupérateur [32]. Nous allons consacrer la suite de ce paragraphe à l'analyse exergetique du couple pile à combustible/récupérateur et à celle de l'influence du second sur les performances de l'ensemble [198]. L'importance de préchauffer les gaz d'entrée étant nettement liée à la température de fonctionnement de la pile, nous nous concentrerons dans la suite de ce paragraphe sur les technologies fonctionnant à hautes températures comme les piles SOFC. Avant d'entrer plus en détails dans l'analyse exergetique, nous allons nous attarder un moment sur les aspects plus technologiques de cet échangeur de chaleur particulier.

4.2.2 Point de vue technologique

Lors de la présentation des différents types d'échangeurs de chaleur au chapitre précédent, nous n'avons pas insisté sur les niveaux de températures auxquels ceux-ci peuvent fonctionner. On imagine cependant aisément qu'entre la régulation par un circuit d'eau de la température d'un *stack* PEMFC ($T \simeq 70^\circ\text{C}$) et la récupération de chaleur sur un échappement de pile SOFC ($T \simeq 700^\circ\text{C}$), les technologies utilisables risquent de différer notablement.

Généralités

Les récupérateurs de chaleur utilisant des gaz d'échappement font partie des échangeurs à hautes températures, c'est-à-dire traitant des écoulements à des températures supérieures à 650°C [8]. Ils sont couramment utilisés au sein de turbines à gaz [33], dans des centrales thermiques consommant des carburant dont la température de combustion est élevée (charbons, bitumes, *etc.*) ou à l'intérieur de centrales nucléaires [48]. Les contraintes couramment appliquées à ces types d'échangeur sont extrêmement fortes :

- ils doivent disposer de surfaces d'échanges importantes leur donnant accès à des efficacités très élevées ($\mathcal{E} \sim 90\%$) [138] ;
- ils doivent être constitués de matériaux résistants à ces hauts niveaux de températures et aux dynamiques qui les accompagnent (démarrages ou arrêts répétés du système complet) ;
- étant donné leur intégration au sein de systèmes de tailles et de puissances très diverses, ils doivent parfois disposer de compacités¹ élevées ($\beta > 800 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ [33]) ;
- les pressions de fonctionnement et surtout les différences entre les pressions des écoulements chauds et froids peuvent être elles aussi très importantes, comme dans le cas d'une turbine à gaz ($\delta = \max(p)/\min(p) \simeq 30$ [8]).

Pour toutes ces raisons, les récupérateurs de chaleur forment une catégorie très particulière d'échangeurs de chaleur.

1. Compacité d'un échangeur, définit précédemment à la page 206.

Architectures

L'efficacité étant un critère fondamental de ce type d'échangeur, la configuration contre-courant est généralement privilégiée, mais au sein de structures plus complexes que les simples échangeurs à courant parallèles vus au chapitre précédent. Les récupérateurs les plus couramment rencontrés sont ceux qui équipent les turbines à gaz et qui utilisent une fraction de la chaleur contenue dans les fumées sortant de la turbine pour chauffer l'air qui sort du compresseur avant que celui-ci ne soit injecté dans la chambre de combustion. Cette combustion s'effectue alors sur la base d'un comburant déjà chauffé, augmentant ainsi la part de l'enthalpie de réaction convertie en travail utile [24]. Le récupérateur de chaleur, bien que prenant place dans un contexte très différent de celui d'une pile SOFC, joue en fait exactement le même rôle dans les deux cas. Le principe de fonctionnement d'un tel système est illustré par le schéma de la figure 4.1a. La contrainte due à la différence de pression entre les deux écoulements est ici clairement visible ; le flux froid sort du compresseur à une pression plus élevée que le flux chaud rejeté par la turbine. Comme exemple pratique de récupérateur utilisé dans une turbine à gaz, on peut considérer la turbine AGT 1500 fabriquée par *Honeywell*³, d'une puissance de 1,12 MW et qui équipe actuellement les chars M1 Abrams de l'armée américaine. La constitution interne de la turbine en question est présentée sur la figure 4.1b. Le récupérateur est dans ce cas composé de canaux autour desquels sont embouties des ailettes traversées par les fumées d'échappement, le tout formant un assemblage à contre-courant d'échangeurs à courants croisés [138]. Les contraintes de fonctionnement de ce système imposent une très grande compacité et une très grande robustesse à l'ensemble. D'autres types de récupérateurs peuvent être construits sur la base d'échangeurs à plaques très fines ou de faisceaux de tubes très denses [33]. Cette dernière solution, bien que plus onéreuse présente une excellente résistance à la différence de pressions entre les deux écoulements.

En parallèle avec les structures basées sur des faisceaux de tubes ou des empilements de plaques, d'autres types de récupérateurs se développent, dont la forme est à mi chemin entre les échangeurs à plaques et à blocs. Ceux-ci, appelés couramment échangeurs compacts [8, 48], sont composés de plaques épaisses à l'intérieur desquelles sont creusés des canaux de formes diverses et de tailles réduites (de l'ordre du millimètre). Ces échangeurs présentent d'excellentes dispositions vis-à-vis des températures des gaz et surtout des différences de pressions entre les écoulements chaud et froid.

2. Document *Honeywell*.

3. honeywell.com/sites/aero/Turboprops3_CDF1BA7AE...htm

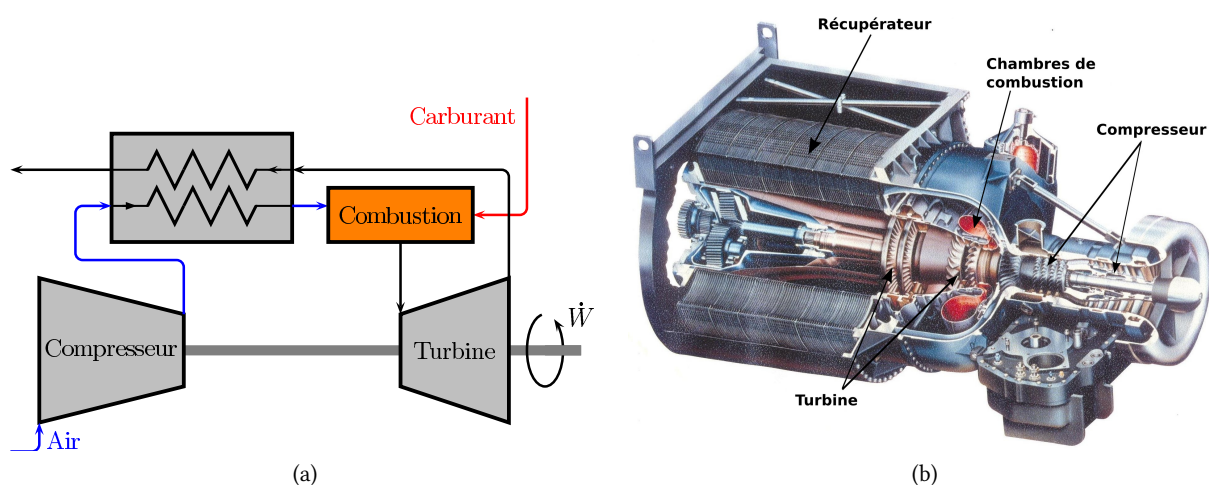


FIGURE 4.1 – (a) Schéma de fonctionnement d'une turbine à gaz avec récupérateur de chaleur [24]. (b) Turbine à gaz AGT 1500² équipant les chars Abrams de l'armée américaine ($\dot{W} = 1120 \text{ kW}$) et dotée d'un récupérateur de chaleur entre les fumées de sortie turbine et l'air transitant entre la sortie du compresseur et l'entrée de la chambre de combustion.

Matériaux

Parallèlement à l'architecture de ces systèmes, leurs conditions de fonctionnement difficiles induisent des choix de matériaux très spécifiques. Étant données les températures élevées de fonctionnement, les métaux les plus souvent utilisés sont des aciers inoxydables austénitiques. L'acier AISI 347 (Fe/ Cr18/Ni10/Nb : 10% de chrome + nickel + niobium) en est un bon exemple, mais ne peut fonctionner que jusqu'à 675°C. Au delà de cette gamme de températures, les alliages à base de nickel sont privilégiés. Le récupérateur de la turbine AGT 1500 (figure 4.1b) d'Honeywell est assemblé à partir de plaques de super-alliage⁴ : l'Inconel[®] 625⁵, composé à 58% de nickel, 20% de chrome, 5% de fer, 10% de molybdène, 3% de niobium, *etc.* Cet alliage, beaucoup plus onéreux que l'AISI 347, est résistant à la corrosion et peut-être utilisé jusqu'à 980°C. Afin de réduire autant que possible les coûts de fabrication de ces échangeurs, il est par ailleurs possible de limiter l'utilisation des alliages les plus coûteux aux zones d'entrée des gaz chauds, c'est-à-dire en pratique aux premières passes de l'échangeur. On parle dans ce cas d'échangeurs « bi-métalliques » [138]. Les échangeurs compacts quant à eux, sont composés essentiellement de super-alliages, Inconel[®] 617⁶ et Haynes[®] 230⁷ notamment [48].

Spécificités de l'application à la pile à combustible

Par rapport à l'utilisation à l'intérieur de turbines à gaz par exemple, l'intégration d'un récupérateur de chaleur dans un système pile à combustible SOFC induit des contraintes moins fortes, notamment du point de vue des différences de pressions entre les deux écoulements. En effet, le flux chaud est issu de l'échappement de la pile et le flux froid est destiné à son alimentation. La différence de pression entre ceux-ci n'est alors que de l'ordre de grandeur de la perte de charge dans le stack de la pile, ce qui autorise *a priori* l'utilisation de simples faisceaux de tubes ou de plaques, constitués cependant de matériaux résistants à ces températures élevées de fonctionnement ($T \geq 700^\circ\text{C}$) comme par exemple les super-alliages que nous venons de voir. Intéressons nous maintenant plus précisément au fonctionnement d'un tel échangeur.

4.2.3 Fonctionnement du récupérateur de chaleur d'une pile SOFC

Généralités

La raison d'être d'un récupérateur de chaleur est donc l'utilisation de toute ou partie de la chaleur contenue dans les gaz d'échappement d'un système donné, pour échauffer ses gaz d'admission. Dans la cas d'une pile SOFC consommant le couple H₂/air, on dispose donc des écoulements de gaz issus de l'anode (mélange de dihydrogène et de vapeur d'eau) et de la cathode (mélange de diazote et de dioxygène) pour chauffer deux autres écoulements, un composé de dihydrogène et l'autre d'air tiré de l'ambiance.

Contrairement aux notations utilisées au cours du chapitre précédent lors de l'étude de l'échangeur de refroidissement de la pile PEMFC (§3.2.2), les différents débits de fluides sont ici reliés à des grandeurs molaires car tous sont dépendants de la réaction chimique à l'origine de la production de courant par la pile. Nous avons représenté sur la figure 4.2, les débits molaires en question, c'est-à-dire échangés par une pile SOFC. On comparera au passage ce schéma avec celui de la page 52, les deux correspondants si l'on considère que chacun des réactifs est fourni en proportions strictement stœchiométriques ($U_{\text{H}_2} = 1$ et $U_{\text{O}_2} = 1$).

On appellera dans la suite T_p la température de fonctionnement de la pile. Les gaz d'échappement du *stack* sont par ailleurs supposés toujours sortir à la même température que celui-ci⁸. L'un ou l'autre des mélanges gazeux rejetés par la pile va donc jouer le rôle de fluide chaud dans le récupérateur, car entrant à la température de la pile $T_{c,e} = T_p$. L'hydrogène et/ou l'air d'alimentation entrent quant à eux dans ce même échangeur à la température ambiante $T_{f,e} = T_\infty$ et sortent à la température $T_{f,s} = T_p - \Delta T$. ΔT est ici la différence entre la température des réactifs et celle de la pile elle-même au moment de leur entrée dans le *stack*.

4. L'appellation de « super-alliage » désigne des alliages contenant de grandes quantités de chrome et de nickel.

5. specialmetals.com/documents/Inconel_20alloy_20625.pdf

6. specialmetals.com/documents/Inconel_20alloy_20617.pdf

7. haynesintl.com/pdf/H3060.pdf

8. Nous conserverons dans la suite cette hypothèse de « pincement nul dans la pile », essentiellement du fait de la faible différence de températures entre l'entrée et la sortie des gaz de celle-ci. Cette supposition peut cependant être mise à mal si les facteurs d'utilisation de l'un ou l'autre des réactifs diminuent de telle manière que les débits de ceux-ci, devenus trop importants, en viennent à refroidir la pile.

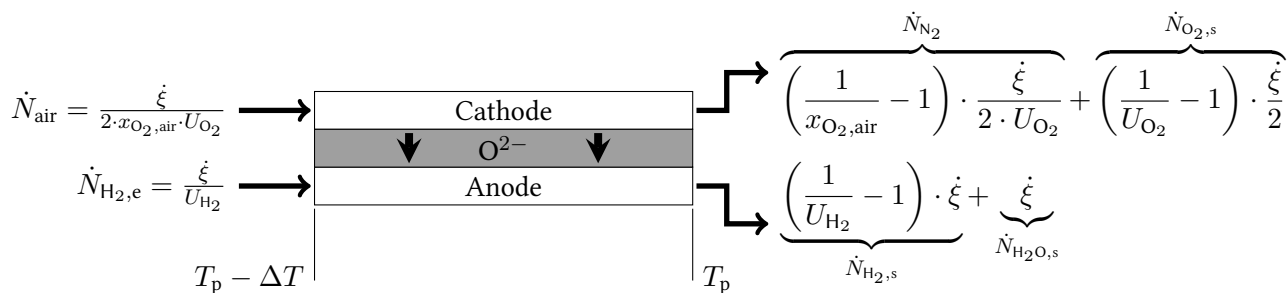


FIGURE 4.2 – Débits molaires transitant par une pile SOFC alimentée en dihydrogène pur.

La pile étant supposée fonctionner de manière isotherme, on cherche en pratique à réduire autant que possible⁹ la valeur de ΔT . Cependant, en supposant que notre récupérateur est un échangeur à contre-courant, deux obstacles vont s’opposer à cet objectif :

- Pour qu’elle soit minimale, la différence $\Delta T = T_{c,e} - T_{f,s}$ doit coïncider avec le point de pincement de l’échangeur. Ceci impose que ce dernier se trouve du côté de l’entrée du fluide chaud, ce qui implique un débit thermique chaud plus important que son homologue froid, c’est-à-dire $\dot{C}_c > \dot{C}_f$ (voir les explications du §3.2 page 211);
- cette condition validée, on ne pourra évidemment pas réduire de manière trop importante la valeur de ce pincement, sous peine d’avoir à augmenter excessivement la surface d’échange \mathcal{S} du récupérateur.

Nous devons donc dans un premier temps examiner les valeurs des débits thermiques des fluides, c’est-à-dire de leurs produits $\dot{N} \cdot C_p$ respectifs.

Débits thermiques

Afin de voir comment utiliser les écoulements chauds afin de chauffer les écoulements froids, nous devons dans un premier temps recenser les différents débits de gaz ainsi que les débits thermiques qui y sont associés. On commence par exemple par les écoulements froids. En considérant que notre pile est alimentée en air avec un facteur d’utilisation $U_{O_2} = \alpha_{O_2}^{-1} \leq 1$, on aura les débits molaires suivants à l’entrée de la cathode (rassemblés en

9. Ce problème est similaire à celui posé par la valeur de la température « de retour » de l’eau de refroidissement d’une pile PEMFC, dont nous avons parlé au cours du chapitre précédent.

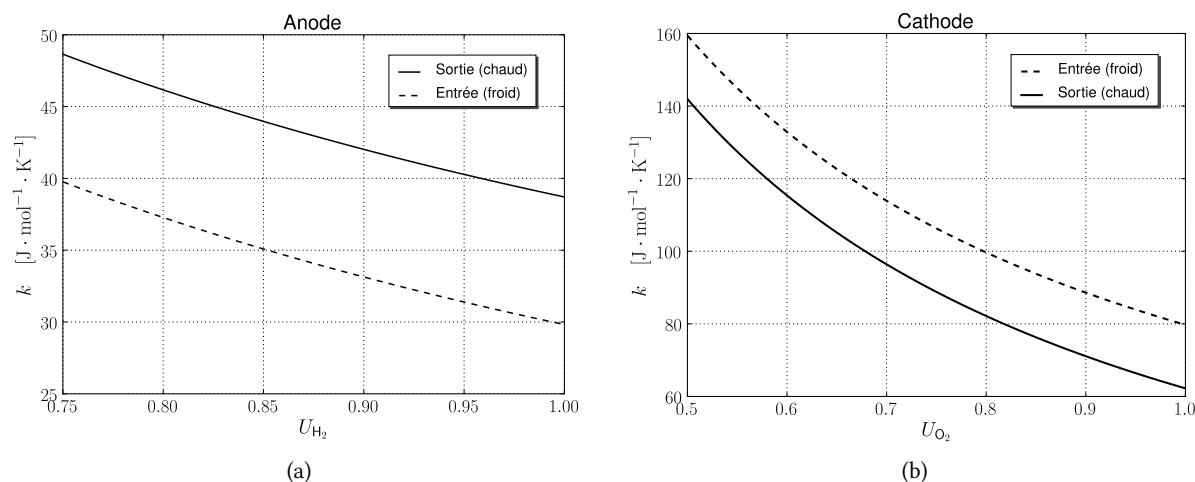


FIGURE 4.3 – (a) Débits thermiques molaires froid et chaud des écoulements gazeux entrant et sortant de l’anode d’une pile SOFC, en fonction du facteur d’utilisation du dihydrogène pur utilisé comme carburant. (b) Débits thermiques molaires froid et chaud des écoulements gazeux entrant et sortant de la cathode d’une pile SOFC, en fonction du facteur d’utilisation du dioxygène.

	Entrée (froid)	Sortie (chaud)
Anode	$k_f = \frac{\overline{C_{p,H_2}}}{U_{H_2}}$	$k_c = \left(\frac{1}{U_{H_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,H_2}} + \overline{C_{p,H_2O}}$
Cathode	$k_f = \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}}$	$k_c = \left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}}$

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des valeurs des débits thermiques molaires $k = \dot{C}/\dot{\xi}$ des différents écoulements transitant par une pile SOFC alimentée en dihydrogène pur.

un seul débit d'air \dot{N}_{air} sur le schéma 4.2) :

$$\dot{N}_{O_2,e} = \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{O_2}} \quad \dot{N}_{N_2} = \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{O_2}}$$

Débits molaires qui nous mènent à un débit thermique froid (admission cathode) :

$$\dot{C}_{f,cath} = \dot{N}_{O_2,e} \cdot \overline{C_{p,O_2}} + \dot{N}_{N_2} \cdot \overline{C_{p,N_2}} = \left(\frac{\overline{C_{p,O_2}}}{U_{O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{U_{O_2}} \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2} \quad (4.1)$$

Les capacités thermiques $\overline{C_p}$ sont ici de nature molaire, exprimées en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et prises en moyennes sur l'intervalle de variation de la température du fluide froid, c'est-à-dire $T \in [T_\infty; T_p - \Delta T]$. Notons que la fraction molaire $x_{O_2,air}$ est égale à 21%, le mélange alimentant la cathode étant l'air ambiant. Du côté du carburant, on aura en entrée de l'anode :

$$\dot{N}_{H_2,e} = \frac{\dot{\xi}}{U_{H_2}} \Rightarrow \dot{C}_{f,anod} = \dot{N}_{H_2,e} \cdot \overline{C_{p,H_2}} = \frac{\overline{C_{p,H_2}}}{U_{H_2}} \cdot \dot{\xi} \quad (4.2)$$

À la sortie de la cathode, le débit de diazote étant constant par définition, seul le débit de dioxygène est modifié et devient (schéma 4.2) :

$$\dot{N}_{O_2,s} = \left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2} \quad (4.3)$$

d'où un débit thermique chaud :

$$\dot{C}_{c,cath} = \dot{N}_{O_2,s} \cdot \overline{C_{p,O_2}} + \dot{N}_{N_2} \cdot \overline{C_{p,N_2}} = \left(\left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{U_{O_2}} \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2}$$

Les capacités thermiques molaires, qui doivent logiquement être prises en moyenne sur l'intervalle de température du fluide chaud (c'est-à-dire entre la température de sortie chaude $T_{c,s}$ du récupérateur et celle de la pile T_p), sont ici calculées en moyenne sur l'intervalle $T \in [T_\infty, T_p]$ afin d'éviter le calcul de cette température de sortie chaude ($T_{c,s}$) et le processus itératif qui en découle. Il ne reste plus alors qu'à traiter la sortie de l'anode :

$$\dot{N}_{H_2,s} = \left(\frac{1}{U_{H_2}} - 1 \right) \cdot \dot{\xi} \quad \dot{N}_{H_2O,s} = \dot{\xi}$$

avec $U_{H_2} \leq 1$ le facteur d'utilisation du carburant. Ce qui nous donne le débit thermique chaud disponible à la sortie de l'anode :

$$\dot{C}_{c,anod} = \left(\left(\frac{1}{U_{H_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,H_2}} + \overline{C_{p,H_2O}} \right) \cdot \dot{\xi} \quad (4.4)$$

Ces quatre débits thermiques sont rassemblés, sous forme molaire ($k = \dot{C}/\dot{\xi}$), dans le tableau 4.1. Nous avons par ailleurs dessiné sur les graphiques 4.3a et 4.3b les évolutions des débits thermiques molaires des écoulements transitant par chacune des électrodes et ce, en fonction des facteurs d'utilisation des gaz concernés. Outre la logique décroissance des valeurs des débits thermiques avec l'augmentation des facteurs d'utilisation des réactifs, on peut remarquer que les quantités de chaleur à dépenser/récupérer sont nettement plus importantes du côté de la cathode que de l'anode. Les débits thermiques chauds et froids peuvent par ailleurs être combinés de différentes façons :

1. Supposant par exemple que le gaz d'échappement de chaque électrode sert à chauffer son gaz d'admission (comme présenté pour la seule cathode sur la figure 4.4a), l'anode bénéficierait d'une situation favorable ($k_{f,anod} < k_{c,anod} \Rightarrow$ point de pincement du côté de l'entrée chaude, c'est-à-dire de la pile), contrairement à la cathode. On pourra ainsi préchauffer le carburant, le comburant nécessitant quant à lui un apport de chaleur supplémentaire.
2. Dans le cas le plus défavorable, celui dans lequel le carburant et le comburant sont tous les deux pris à la température ambiante, le système de récupération de chaleur ne peut pas fonctionner de manière autotherme en conservant un point de pincement de l'ensemble du côté de la pile, en effet, on a :

$$k_{f,cath} + k_{f,anod} < k_{c,cath} + k_{c,anod} \quad [J \cdot mol^{-1}]$$

Les gaz d'échappement d'une pile SOFC ne suffisent donc pas à chauffer ses gaz d'admission de manière à ce que le pincement de l'ensemble des échangeurs utilisés pour cette tâche se trouve du côté de la pile. Nous allons donc devoir utiliser une quantité de chaleur supplémentaire, issue de la pile elle-même et non plus de ses seuls gaz d'échappement, afin d'obtenir un système de récupération de chaleur permettant de diminuer la valeur de la différence de températures ΔT entre les gaz entrant dans la pile et la pile elle-même.

3. Remarquons que dans le cas plus simple dans lequel le carburant est déjà fourni à une température proche de celle de la pile (parce que sortant par exemple d'un réformeur), le mélange des gaz sortant de l'anode et de la cathode permet le chauffage de l'air avec un pincement du côté de la pile ($k_{f,cath} < k_{c,cath} + k_{c,anod}$). Cette configuration est présentée sur la figure 4.4b.

Même en supposant par la suite que le carburant est initialement à température ambiante, nous nous contenterons de mélanger les deux gaz d'échappement afin de chauffer l'air, et de chauffer ce carburant au contact direct de la pile¹⁰ (schéma 4.4b). D'autres configurations peuvent être imaginées, basées par exemple sur l'utilisation d'un écoulement d'air supplémentaire chauffé au contact du *stack*. Celles-ci impliquent néanmoins un nombre plus important d'échangeurs et des calculs de dimensionnement beaucoup plus complexes.

4.2.4 Dimensionnement du récupérateur

Une fois le mode de fonctionnement choisi, reste à déterminer les dimensions du récupérateur dont on rappelle qu'il utilise comme fluide chaud le mélange des deux gaz d'échappement de la pile et comme fluide froid l'air destiné à la l'alimentation de la cathode de cette dernière (figure 4.4b).

Nous avons vu au chapitre précédent que le dimensionnement d'un échangeur thermique, résumé dans le cadre de cette thèse à la détermination d'un nombre d'unités de transfert de chaleur (NUT), peut être directement tiré de la connaissance du rapport R des débits thermiques fluides et de son efficacité \mathcal{E} . Voyons donc comment faire dans le cas du récupérateur.

10. Toutes ces opérations devant bien entendu être conçues pour qu'aucune limite d'explosivité ne soit franchie.

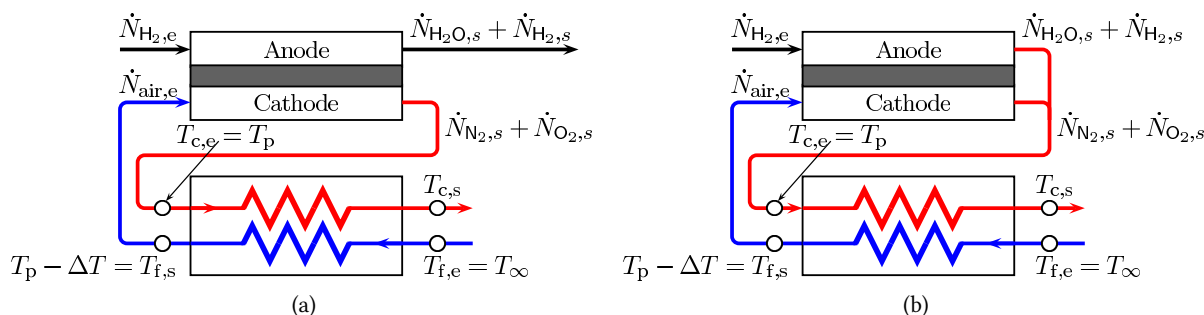


FIGURE 4.4 – (a) Système de récupération de chaleur n'utilisant que le gaz rejeté de la cathode pour préchauffer l'air alimentant cette même électrode. (b) Récupérateur utilisant le mélange des deux gaz d'échappement de la pile pour préchauffer son air d'alimentation.

Rapport des débits thermiques

La valeur du rapport R du récupérateur ne dépend, par définition, que de celles des produits $\dot{N} \cdot C_p$ des fluides chaud et froid. En mélangeant les débits molaires rejetés par la cathode et par l'anode, on arrive au débit thermique molaire chaud :

$$k_c = \underbrace{\left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}}}_{k_{c,cath}} + \underbrace{\left(\frac{1}{U_{H_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,H_2}} + \overline{C_{p,H_2O}}}_{k_{c,anod}} \quad [J \cdot mol^{-1}] \quad (4.5)$$

que l'on sait maintenant être supérieur à $k_{f,cath}$. On arrive ainsi au rapport R :

$$R = \frac{k_{f,cath}}{k_c} = \frac{\frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}}}{\left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \left(\frac{1}{U_{H_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,H_2}} + \overline{C_{p,H_2O}}} \leq 1 \quad (4.6)$$

qui diminue avec l'augmentation de U_{O_2} (réduction du débit du fluide froid) et augmente avec U_{H_2} (réduction du débit du fluide chaud). Notons aussi que ce rapport ne dépend pas de la vitesse réactionnelle ξ et donc pas du courant produit par la pile. Il ne varie qu'en fonction des facteurs d'utilisation du carburant et du comburant $R = f(U_{H_2}, U_{O_2})$.

Nous avons tracé sur le graphique de la figure 4.5a les valeurs de R pour $50\% \leq U_{O_2} \leq 100\%$ et $75\% \leq U_{H_2} \leq 100\%$. On obtient alors $0,7 \leq R \leq 0,86$. La dépendance de R à la température de fonctionnement de la pile est quant à elle représentée sur le graphe de la figure 4.5b. La plage de température est alors comprise entre $100^\circ C$ et $1000^\circ C$, le facteur d'utilisation du carburant est supposé fixé à un et trois valeurs différentes de U_{O_2} sont représentées. La dépendance de R à ce dernier paramètre y apparaît alors beaucoup plus clairement.

D'après ce que nous avons vu au chapitre précédent concernant les performances exergetiques d'un échangeur à contre-courant, celles du récupérateur profiterait d'une augmentation du facteur d'utilisation du carburant et d'une diminution de celui de l'air, l'objectif étant de rapprocher autant que possible le paramètre R de l'unité (minimisation de l'exergie détruite). Notons que cette situation est plutôt favorable d'un point de vue économique (diminution de la quantité de carburant consommée) et n'a d'effet négatif que sur la perte de charge plus importante dans le système qui se reporte sur l'organe auxiliaire de soufflage de l'air. Passons maintenant à la détermination de l'efficacité \mathcal{E} de notre récupérateur.

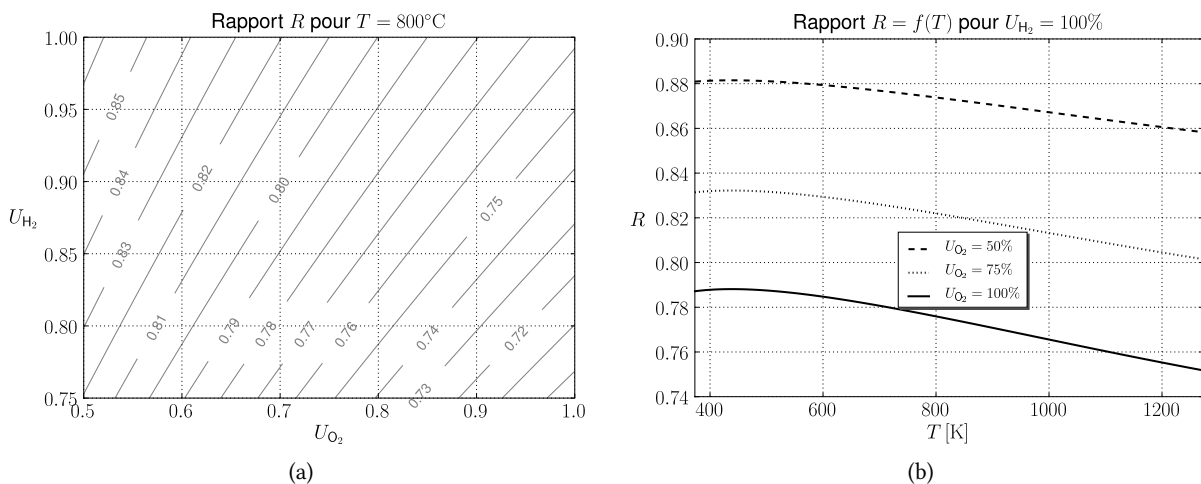


FIGURE 4.5 – (a) Calcul du rapport R des débits thermiques fluides pour un échangeur à contre-courant utilisé comme récupérateur et ce, en fonction des facteurs d'utilisation U_{H_2} et U_{O_2} . Le fluide froid est ici l'air envoyé à la cathode de la pile SOFC et le fluide chaud le mélange des gaz s'échappant des deux électrodes de celle-ci. (b) Évolution de R en fonction de la température de la pile ($100^\circ C \leq T \leq 1000^\circ C$) pour $U_{H_2} = 100\%$ et pour trois valeurs différentes de U_{O_2} .

Efficacité

Le rapport des débits thermiques R étant connu, nous devons encore déterminer l'efficacité de l'échangeur pour en déduire le nombre d'unités de transfert thermique, résultat principal de la démarche de dimensionnement détaillée ici. Pour cela, la seule connaissance des températures imposées ou souhaitées est nécessaire. Ainsi, repartant de la définition de (C.17) l'efficacité de l'échangeur à contre-courant et remplaçant les différentes températures par celles relatives à notre récupérateur, on obtient :

$$\mathcal{E} = \frac{T_{f,s} - T_{f,e}}{T_{c,e} - T_{f,e}} = \frac{(T_p - \Delta T) - T_\infty}{T_p - T_\infty} = 1 - \frac{\Delta T}{T_p - T_\infty} \quad (4.7)$$

et le fait d'imposer une valeur à la différence ΔT nous donne directement l'efficacité correspondante de l'échangeur. Nous avons tracé sur le graphique de la figure 4.6a cette efficacité en fonction de ΔT et de la différence entre la température de la pile et celle de l'ambiance. On remarque que pour des piles de type SOFC ($700 \leq T \leq 1\,000^\circ\text{C}$) les valeurs calculées sont logiquement très élevées si l'on cherche à réduire fortement la valeur de la différence ΔT . En reprenant le chiffre vu précédemment de 90% pour l'efficacité d'un récupérateur, on montre facilement que ΔT vaut dans ce cas 10% de la différence $T_p - T_\infty$. Pour une température ambiante à 20°C et une pile fonctionnant à 750°C , on aura $\Delta T \simeq 73^\circ\text{C}$.

Les valeurs résultantes des nombres d'unités de transfert quant à elles, sont présentées sur la figure 4.6b pour des facteurs d'utilisations H_2/O_2 fixés respectivement à 90% et à 75% ($R \simeq 0,79$). Nous avons ici utilisé la formule (C.26) page 216 liant le NUT à R et à \mathcal{E} pour un échangeur à contre-courant simple. Ces résultats sont eux aussi très élevés si l'on cherche à réduire plus que de raison la valeur de ΔT . Si l'on considère de nouveau le chiffre clé de $\mathcal{E} = 0,9$, on peut tracer l'évolution du nombre d'unités de transfert en fonction des facteurs d'utilisation des réactifs, comme sur le graphique de la figure 4.7. Les valeurs obtenues sont globalement comprises entre 4,3 et 5,9 ce qui correspond peu ou prou aux chiffres publiés concernant les récupérateurs installés sur certaines turbines à gaz [8]. Il paraît donc possible d'adapter aux piles SOFC les technologies de récupérateurs utilisées couramment sur les turbines à gaz. Une étude plus précise et plus spécifique est cependant nécessaire pour étayer cette conclusion partielle.

Il peut être intéressant maintenant de partir de ces données et d'essayer de quantifier l'influence de l'efficacité du récupérateur sur les performances exergetiques de l'ensemble du système.

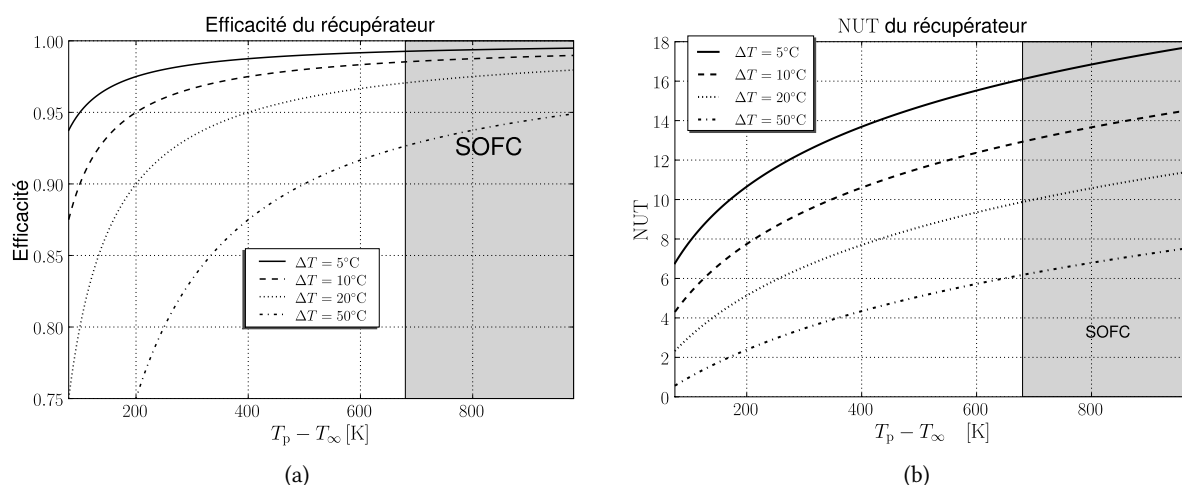


FIGURE 4.6 – (a) Efficacité \mathcal{E} nécessaire pour le récupérateur en fonction de ΔT et de la différence $T_p - T_\infty$. (b) Nombre d'unités de transfert de chaleur du récupérateur pour $U_{\text{H}_2} = 90\%$, $U_{\text{O}_2} = 75\%$ et pour les différentes valeurs de ΔT vues précédemment.

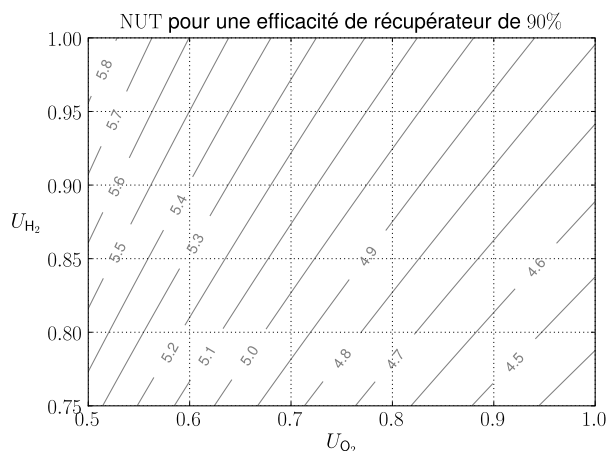


FIGURE 4.7 – Nombre d’unités de transfert de chaleur nécessaire à un récupérateur disposant d’une efficacité de 90% en fonction des facteurs d’utilisation du carburant et du comburant.

4.2.5 Performances exergetiques de l’ensemble

L’analyse que nous venons de mener du récupérateur de chaleur est purement énergétique. Nous avons vu comment lier l’efficacité \mathcal{E} de cet échangeur de chaleur à la différence de températures ΔT entre la pile et les gaz qui l’alimentent au moment de leur entrée. Nous pouvons nous intéresser maintenant aux performances de l’ensemble formé par la pile et par récupérateur en unissant leurs descriptions exergetiques respectives.

Réchauffage des gaz

Si un récupérateur de chaleur est installé dans le système pile à combustible, chacun des gaz alimentant la pile va s’échauffer de la température de départ T_∞ à la température d’arrivée dans la pile notée dorénavant $T_e = T_p - \Delta T$. Ce premier échauffement est assuré par le récupérateur de chaleur. Les réactifs vont ensuite s’échauffer de la température T_e à celle de la pile T_p à l’intérieur de celle-ci. Chacune de ces deux étapes va consommer une quantité de puissance thermique et chacune d’entre elles sera l’occasion d’une destruction d’exergie. Le fonctionnement optimal de l’ensemble correspond donc à la situation dans laquelle, pour des valeurs données des températures T_∞ et T_p , la somme des exergies détruites lors de ces deux échauffements est minimale.

La première de ces exergies détruites est celle due au transfert de chaleur dans le récupérateur. Nous avons vu au

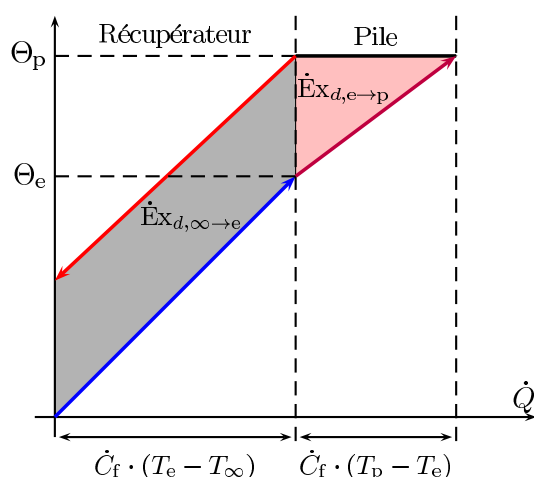


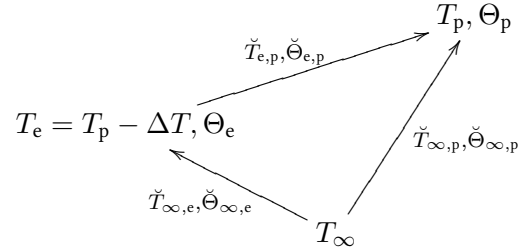
FIGURE 4.8 – Diagramme exergetique représentatif du phénomène d’échauffement de l’air alimentant la pile, de sa température de départ T_∞ à la température de la pile T_p . La partie gauche correspond à l’apport de chaleur dû au récupérateur et celle de droite à celui fourni par la pile elle-même. Les zones colorées représentent ici les exergies détruites, tout comme dans les graphiques C.6a et C.6b.

chapitre précédent qu'elle pouvait s'écrire en puissance sous la forme :

$$\dot{E}x_{d,\infty \rightarrow e} = \dot{Q}_{\infty \rightarrow e} \cdot (\check{\Theta}_c - \check{\Theta}_f) = \dot{C}_f \cdot (T_e - T_\infty) \cdot \underbrace{(\check{\Theta}_e - \check{\Theta}_{\infty,e})}_{=COUEx} \quad [W]$$

avec l'air d'alimentation qui est supposé entrer dans l'échangeur à la température ambiante T_∞ et $\check{\Theta}$ les facteurs de CARNOT relatifs aux températures moyennes logarithmiques des écoulements chaud (\check{T}_c) et froid ($\check{T}_{\infty,e}$) de cet échangeur. Le débit thermique froid est ici celui de la relation (4.1) et peut être écrit plus simplement sous la forme :

$$\begin{aligned} \dot{C}_{f,cath} &= \dot{N}_{air} \cdot \overline{C}_{p,air} = \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot x_{O_2,air} \cdot U_{O_2}} \cdot \overline{C}_{p,air} \\ &= \frac{n \cdot I \cdot \overline{C}_{p,air}}{4 \cdot F \cdot x_{O_2,air} \cdot U_{O_2}} \quad [W \cdot K^{-1}] \end{aligned}$$



n étant ici le nombre de cellules composant la *stack* de la pile.

Le deuxième phénomène de destruction d'exergie est dû au chauffage de ce même écoulement d'air à l'intérieur de la pile. En supposant que celle-ci se comporte thermiquement comme un échangeur isotherme à température T_p , cette exergie détruite s'écrira :

$$\dot{E}x_{d,e \rightarrow p} = \dot{C}_{f,cath} \cdot (T_p - T_e) \cdot (\Theta_p - \check{\Theta}_{e,p}) \quad [W]$$

et le facteur de CARNOT $\check{\Theta}_{e,p}$ est calculé par rapport à la température moyenne logarithmique $\check{T}_{e,p}$ de T_e et T_p (voir le schéma plus haut). Ces deux destructions d'exergie sont représentées schématiquement sur le diagramme exergétique (\dot{Q}, Θ) de la figure 4.8, par l'intermédiaire des deux zones colorées. Au final, l'exergie détruite lors de tout le processus de chauffage de l'air s'écrit :

$$\dot{E}x_{d,\infty \rightarrow p} = \dot{E}x_{d,\infty \rightarrow e} + \dot{E}x_{d,e \rightarrow p} = \dot{C}_{f,cath} \cdot \left[(T_e - T_\infty) \cdot (\check{\Theta}_e - \check{\Theta}_{\infty,e}) + (T_p - T_e) \cdot (\Theta_p - \check{\Theta}_{e,p}) \right] \quad [W]$$

Le dernier phénomène d'irréversibilité est celui qui a lieu au cœur de la pile, du fait de la présence des surtensions électriques (relation (2.43) page 91) :

$$\dot{E}x_{d,pile} = T_\infty \cdot \Delta_i \dot{S} = (1 - \Theta_p) \cdot I \cdot \Pi(I) \quad [W]$$

Ce qui nous donne la valeur de l'exergie détruite dans tout le système :

$$\Sigma \dot{E}x_d = \left(\frac{n \cdot \overline{C}_{p,air}}{4 \cdot F \cdot x_{O_2,air} \cdot U_{O_2}} \cdot \left[(T_e - T_\infty) \cdot (\check{\Theta}_e - \check{\Theta}_{\infty,e}) + (T_p - T_e) \cdot (\Theta_p - \check{\Theta}_{e,p}) \right] + (1 - \Theta_p) \cdot \Pi(I) \right) \cdot I \quad (4.8)$$

Cette expression dépend de plusieurs variables sans que celles-ci ne puissent toutes être ajustées dans le but de minimiser la quantité d'exergie perdue :

- la température ambiante T_∞ , celle de pile $T_p \Rightarrow \Theta_p$ et le facteur d'utilisation U_{O_2} sont imposés par l'environnement pour la première et par les conditions acceptables de fonctionnement de la pile pour les deux suivants ;
- le courant I est imposé par la demande en puissance électrique ;
- il ne reste donc de prime abord que sur la valeur de la température de sortie du récupérateur et d'entrée dans la pile, $T_e \Rightarrow \check{\Theta}_{\infty,e}, \check{\Theta}_{e,p}$ que l'on peut espérer agir afin d'améliorer les performances globales du système.

Influence de la température d'entrée de l'air dans la pile

En s'appuyant sur le schéma 4.8 et sur les performances exergétiques des différents types d'échangeurs de chaleur vues au chapitre précédent, nous pouvons rappeler qu'à flux de chaleur échangé égal, la quantité d'exergie détruite est proportionnelle à la COUEX (voir page 219). Or, toujours pour un même flux transféré, la COUEX d'un

échangeur à contre courant est toujours inférieure à celle d'un échangeur isotherme. Dans notre cas, le deuxième phénomène d'échauffement prenant place dans la pile, se déroule comme dans un échangeur de chaleur isotherme dont la température chaude constante est T_p . Ainsi, pour chaque watt de chaleur échangé au sein des deux systèmes (le récupérateur et la pile), la quantité d'exergie détruite sera toujours plus importante dans la pile. La destruction totale d'exergie est donc minimale si elle n'a lieu que dans l'échangeur de chaleur, ce qui implique $T_e = T_p \Rightarrow \Delta T = 0$. Comme nous l'avons dit au cours des paragraphes précédents, cette situation correspond à une surface d'échangeur de chaleur infinie, ou plus prosaïquement à une surface \mathcal{S} trop importante pour être réaliste. Inversement, une diminution de la valeur de la température T_e en entrée de pile va entraîner, outre un éloignement de la pile d'un fonctionnement isotherme, une augmentation de la quantité d'exergie détruite dans l'ensemble du système.

Finalement, la valeur de la température T_e d'entrée de l'air dans la pile ne sera pas fixée dans le but d'optimiser les seules performances énergétiques du système, mais seulement de respecter les contraintes techniques relatives aux performances de la pile et/ou aux dimensions du récupérateur. On peut bien entendu imaginer pouvoir tout de même mener une démarche d'optimisation, à condition par exemple d'introduire dans l'analyse des pondérations de natures économiques.

Revenant quelques instants encore sur le diagramme exergetique 4.8, nous avons cherché à minimiser l'exergie détruite, c'est-à-dire l'ensemble de la zone colorée sur le graphique, en jouant sur la valeur du facteur de CARNOT Θ_e . Ceci nous a amené à rapprocher cette valeur de celle de Θ_p , ce qui constitue l'application de la méthode dite « du pincement » [114, 168]. Nous avons été alors confrontés à un problème courant lié à cette méthode, la réduction excessive du pincement entraîne une augmentation déraisonnable des surfaces d'échanges nécessaires [168].

Influence du débit de fluide chaud

Bien que la lecture de la relation (4.8) ne le fasse pas apparaître au premier coup d'œil, il existe un moyen de diminuer la quantité d'exergie détruite dans le récupérateur, en jouant sur le débit chaud alimentant ce dernier. En effet, nous avons supposé précédemment que les deux mélanges gazeux d'échappement de la pile étaient mélangés avant d'alimenter le récupérateur et ce, afin d'obtenir la condition $\dot{C}_c > \dot{C}_f$ induisant un point de pincement entre celui-ci et la pile et une réduction de la différence $\Delta T = T_p - T_e$ pour une même efficacité d'échangeur.

Nous avons vu par ailleurs au chapitre précédent qu'à flux thermique transféré égal, un échangeur à contre-courant détruit une quantité minimale d'exergie s'il est équilibré, c'est-à-dire si $\dot{C}_c = \dot{C}_f \Rightarrow R = 1$. On peut donc imaginer une situation dans laquelle une fraction des gaz d'échappement n'est pas envoyée dans le récupérateur, afin de réduire la valeur du débit thermique \dot{C}_c de manière à la rapprocher de celle de \dot{C}_f . Comme présenté sur le schéma de la figure 4.9, la présence d'une vanne d'évent sur le circuit d'échappement de la pile peut permettre l'ajustement de la valeur du débit thermique chaud à $\alpha \cdot \dot{K}_c$ avec $\alpha \leq 1$. Le facteur α est alors ajusté de telle manière que :

$$R = \frac{\dot{C}_f}{\alpha \cdot \dot{C}_c} = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{\dot{C}_f}{\dot{C}_c} \quad (4.9)$$

valeur qui, tout comme R , ne dépend donc pas du courant produit mais seulement des facteurs d'utilisation U_{H_2} et U_{O_2} . La valeur de cette fraction α est en fait égale à celle du rapport R lorsque les deux débits d'échappement étaient simplement mélangés, valeur tracée en fonction des facteurs d'utilisation des deux gaz sur le graphique 4.5a.

Ainsi, en imaginant que la pile SOFC opère dans une installation stationnaire de production d'électricité pour laquelle les facteurs d'utilisation des deux gaz sont fixés, une forme spécifique du conduit d'échappement peut être prévue afin de dériver la fraction $1 - \alpha$ du débit hors de l'entrée du récupérateur. Il va de soi qu'étant données les températures des fluides en question, la conception d'un tel circuit n'est sans doute pas une tâche aisée et que de simples raisons économiques peuvent disqualifier ce genre d'initiatives.

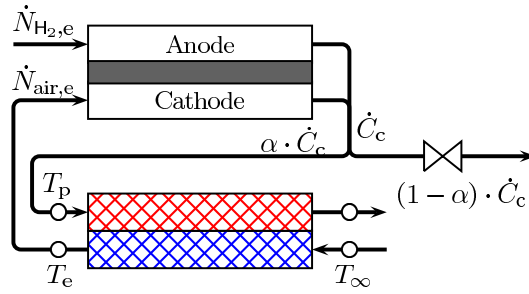


FIGURE 4.9 – Pile SOFC associée à son récupérateur de chaleur et pour laquelle une partie du débit d'échappement est évacuée avant l'entrée dans de dernier. L'objectif est ici d'ajuster la fraction α du débit utiliser afin de rapprocher le fonctionnement de l'échangeur de celle pour laquelle $R = 1$ et pour laquelle l'exergie détruite est minimale.

Performances exergetiques de l'ensemble pile/récupérateur

Exemple avec la pile HTCeramix Il est temps maintenant de quantifier de manière plus concrète l'importance du récupérateur de chaleur sur les performances de l'ensemble du système. Comme depuis le début de cette thèse, nous prendrons appui sur un exemple concret, celui de la pile *HTCeramix* [55] présentée au cours du premier chapitre (1.3.1). Bien que certains des chiffres utilisés ici soient parfois très différents de ceux relatifs à la pile réelle (comme les facteurs d'utilisation des réactifs par exemple), nous rapprocher d'un tel exemple pratique va nous permettre de fixer quelques ordres de grandeurs intéressants.

Nous avons vu au cours du deuxième chapitre que le bilan exergetique de la pile à combustible permettait l'expression du travail molaire électrique produit par la pile sous la forme :

$$w = -\Delta_r \text{ex}(p, T_p) - q \cdot \Theta_p - T_\infty \cdot \Delta_i s \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.10)$$

Les termes composant cette relation, mais exprimés en puissances rapportées à la surface de réaction, ont été présentés pour la pile *HTCeramix* dans le tableau 2.1. La relation précédente n'est en fait valable que si les différents réactifs sont tous disponibles à la température de la pile T_p . Si par exemple l'air est consommé à la température ambiante T_∞ , l'échauffement de celui-ci jusqu'à la température de la pile va nécessiter l'apport d'une quantité d'exergie thermique molaire capable de faire varier la sienne de la différence :

$$\Delta \text{ex}_{\text{air}, \infty \rightarrow p}^f = k_{f, \text{cath}} \cdot (T_p - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty, p} = \frac{\overline{C_{p, \text{air}}}}{2 \cdot x_{\text{O}_2, \text{air}} \cdot U_{\text{O}_2}} \cdot (T_p - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty, p} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Dans le cas de la pile *HTCeramix* et en supposant par exemple que le facteur d'utilisation de l'air est $U_{\text{O}_2} = 75\%$,

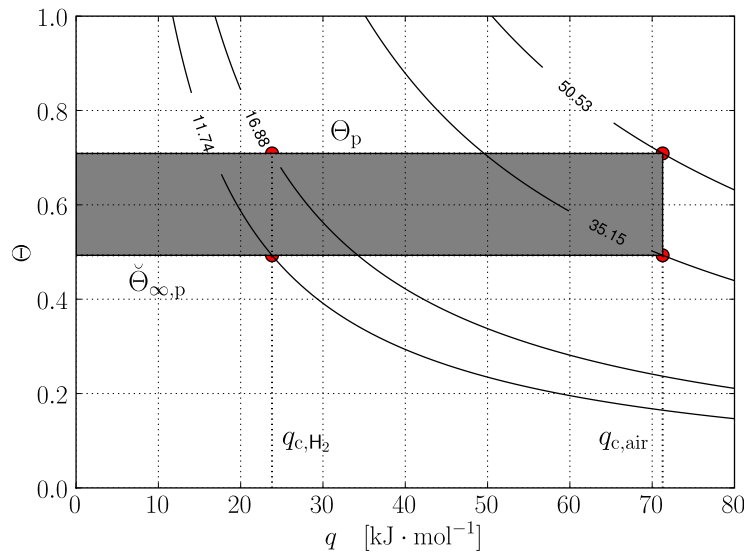


FIGURE 4.10 – Représentation sur un diagramme exergetique (q, Θ) des exergies molaires consommées par le chauffage de l'air et du carburant de la pile *HTCeramix*.

on aura :

$$\Delta \text{ex}_{\text{air},\infty \rightarrow p}^f = \underbrace{\frac{30,97}{2 \times 0,21 \times 0,75} \times (1023,15 - 298,15)}_{=q_{\text{air},\infty \rightarrow p} \simeq 71,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \underbrace{\left(1 - \frac{298,15}{\frac{1023,15 - 298,15}{\ln(1023,15/298,15)}}\right)}_{=\check{\Theta}_{\infty,p} \simeq 0,493} \simeq 35,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit environ 35 kJ pour chaque mole d'air entrante dans la pile. La température ambiante est ici fixée à 25°C. La variation d'exergie thermique du carburant, en l'occurrence du dihydrogène, lors de son échauffement entre les deux mêmes températures nous donne quant à elle :

$$\begin{aligned} \Delta \text{ex}_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p}^f &= k_{f,\text{anod}} \cdot (T_p - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,p} \\ &= \underbrace{\frac{29,56}{0,90} \times (1023,15 - 298,15)}_{=q_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p} \simeq 23,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 0,493 \simeq 11,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Dans la pratique, ces deux gaz ne pourront s'échauffer qu'au contact de corps plus chauds qu'eux. Cette différence va induire une destruction d'exergie et par voie de conséquences un apport d'exergie encore plus grande de la part du système fournissant la chaleur consommée. Ainsi, en s'imaginant que l'air va tirer le flux de chaleur nécessaire à son échauffement de la pile supposée isotherme à la température T_p , l'exergie thermique molaire que celle-ci cédera à cette occasion s'écrit :

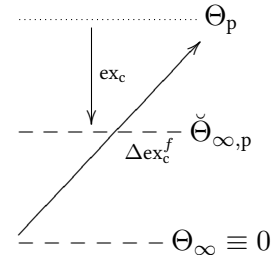
$$\text{ex}_{c,\text{air}} = k_{f,\text{cath}} \cdot (T_p - T_\infty) \cdot \Theta_p \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.11)$$

Soit dans le cas de notre pile, d'abord pour l'air :

$$\text{ex}_{c,\text{air}} = q_{\text{air},\infty \rightarrow p} \cdot \Theta_p = 71,27 \times 0,709 \simeq 50,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

puis pour l'hydrogène :

$$\text{ex}_{c,\text{H}_2} = q_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p} \cdot \Theta_p = 23,81 \times 0,709 \simeq 16,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Si l'on imagine que notre pile *HTCeramix* comportant trois cellules produit un courant électrique de $I = 40$ A (ce qui correspond à un maximum de puissance électrique pour ce système), on peut simplement calculer la vitesse réactionnelle correspondante :

$$\dot{\xi} = \frac{n \cdot I}{2 \cdot F} = \frac{3 \times 40}{2 \times 96485} \simeq 6,22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce qui induit par ailleurs une puissance électrique produite de :

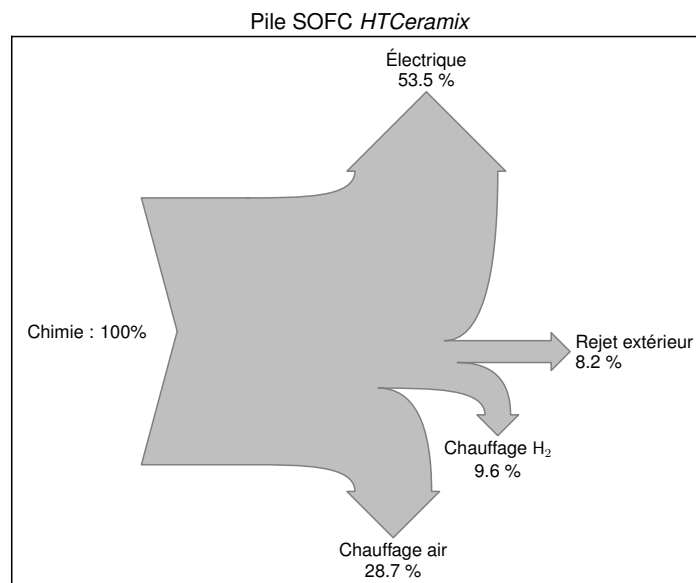
$$\dot{W} = w \cdot \dot{\xi} = 132,67 \times 10^3 \times 6,22 \times 10^{-4} \simeq 82,5 \text{ W}$$

Le travail molaire réel w , issu des résultats présentés dans le tableau 2.1, est par ailleurs rappelé dans le bilan des énergies du tableau 4.2. Dans cette situation les puissances thermiques nécessaires au chauffage des deux réactifs sont :

$$\dot{Q}_{\text{air},\infty \rightarrow p} = q_{\text{air},\infty \rightarrow p} \cdot \dot{\xi} = 71,27 \times 10^3 \times 6,22 \times 10^{-4} \simeq 44,3 \text{ W} \quad \dot{Q}_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p} \simeq 14,8 \text{ W}$$

Les flux d'exergies correspondants deviennent :

$$\dot{\text{Ex}}_{c,\text{air}} = \dot{Q}_{\text{air},\infty \rightarrow p} \cdot \Theta_p \simeq 31,4 \text{ W} \quad \dot{\text{Ex}}_{c,\text{H}_2} = \dot{Q}_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p} \cdot \Theta_p \simeq 10,5 \text{ W}$$


 FIGURE 4.11 – Représentation schématique du bilan d'énergie de la pile SOFC *HTCeramix*.

À la lecture des données consignées dans le tableau 2.1 reportées ici dans le tableau 4.2, on sait que la chaleur molaire totale produite par la pile est $q = 115,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Multipliée par la vitesse réactionnelle correspondante à un courant de 40 A, on obtient une puissance thermique totale :

$$\dot{Q} = q \cdot \dot{\xi} = 115,25 \times 10^3 \times 6,22 \times 10^{-4} \simeq 71,7 \text{ W}$$

Ainsi, l'échauffement des deux réactifs au contact de la pile va consommer plus de 82% de la puissance thermique que celle-ci rejette (voir les détails des résultats dans le tableau 4.2). Par ailleurs, quel que soit le gaz réactif concerné, la COUEx correspondant à son processus d'échauffement s'écrit :

$$\text{COUEx} = \Theta_p - \check{\Theta}_{\infty,p} = 0,709 - 0,493 \simeq 0,216 \quad (4.12)$$

Ainsi, chaque mole d'air alimentant la pile va nécessiter l'apport de $q_{\text{air},\infty \rightarrow p} \simeq 71,27 \text{ kJ}$ de chaleur, ce qui induit une variation d'exergie thermique du fluide de $\Delta \text{ex}_{\text{air},\infty \rightarrow p}^f \simeq 35,14 \text{ kJ}$. La pile assurant cet apport de chaleur depuis une source de chaleur isotherme à sa propre température va dépenser pour cela une quantité d'exergie égale à $\text{ex}_{c,\text{H}_2} \simeq 50,53 \text{ kJ}$.

Pour le carburant, l'apport de chaleur nécessaire $q_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p} \simeq 23,81 \text{ kJ}$ par mole (soit une puissance de 14,8 W pour $I = 40 \text{ A}$) s'accompagne d'une variation d'exergie thermique $\Delta \text{ex}_{\text{H}_2,\infty \rightarrow p}^f \simeq 11,74 \text{ kJ}$ (7,3 W pour $I = 40 \text{ A}$) qui appelle à son tour un apport d'exergie de $\text{ex}_{c,\text{H}_2} \simeq 16,88 \text{ kJ}$ (10,5 W pour $I = 40 \text{ A}$) de la part de la pile. Au final, seule la fraction égale à :

$$\eta_{\text{II,chauff}} = \frac{\check{\Theta}_{\infty,p}}{\Theta_p} = \frac{0,493}{0,709} \simeq 69,5\% \quad (4.13)$$

des exergies thermiques apportées va vraiment être transmise aux fluides, le reste étant détruit. Pour un courant de 40 A produit par la pile, la destruction d'exergie due à ces deux échauffements est :

$$\dot{\text{Ex}}_d = \dot{Q}_{\text{air}+\text{H}_2,\infty \rightarrow p} \cdot \text{COUEx} = (44,33 + 14,81) \times 0,216 \simeq 12,8 \text{ W}$$

Concernant les différentes énergies échangées par le système, les résultats sont consignés dans le tableau 4.2, dont les valeurs sont obtenues par le bilan représenté sur le schéma 4.11. Les résultats relatifs aux exergies sont quant à eux détaillés dans le tableau 4.3 dont les valeurs sont calculées grâce au bilan représenté sur le schéma 4.12. Les exergies consommées lors du chauffage de l'air et du carburant par la pile sont présentées graphiquement sur le diagramme (q, Θ) de la figure 4.10 en valeurs molaires. La zone colorée est représentative de l'exergie molaire détruite lors de ces échauffements. Dans le cas particulier d'une production de courant de 40 A, nous avons dessiné sur le schéma 4.13 une représentation des échanges de flux d'exergies au sein du système.

Énergie	Molaire [kJ · mol ⁻¹]	I = 40 A [W]	Fractions
Chimique	247,91	154,2	100,0%
Électrique	132,67	82,5	53,5% (= $\eta_{I,pile}$)
Thermique	115,24	71,7	46,5%
↔ Chauffage air	71,27	44,3	↔ 61,80% ↘
↔ Chauffage H ₂	23,8	14,8	↔ 20,66% → 82,46%
↔ Rejet ext.	20,16	12,6	↔ 17,54%

TABLE 4.2 – Tableau des énergies et puissances produites et consommées par la pile SOFC *HTCeramic*.

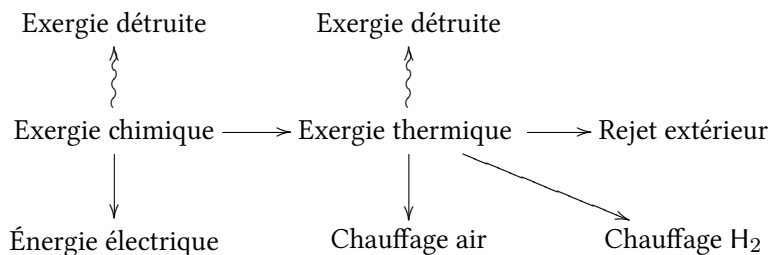


FIGURE 4.12 – Représentation schématique du bilan d'exergie de la pile SOFC *HTCeramic*.

Exergie	Molaire [kJ · mol ⁻¹]	I = 40 A [W]	Fractions
Chimique	229,82	142,9	100,0%
Électrique	132,67	82,5	57,7% (= $\eta_{II,pile}$)
Détruite	16,08	10,0	7,0%
Thermique	81,07	50,4	35,3%
↔ Chauffage air	50,53	31,4	↔ 62,3% ↘
↔ Chauffage H ₂	16,88	10,5	↔ 13,0% → 75,3%
↔ Rejet ext.	13,66	8,5	↔ 24,7%

TABLE 4.3 – Tableau des exergies produites et consommées par la pile SOFC *HTCeramic*.

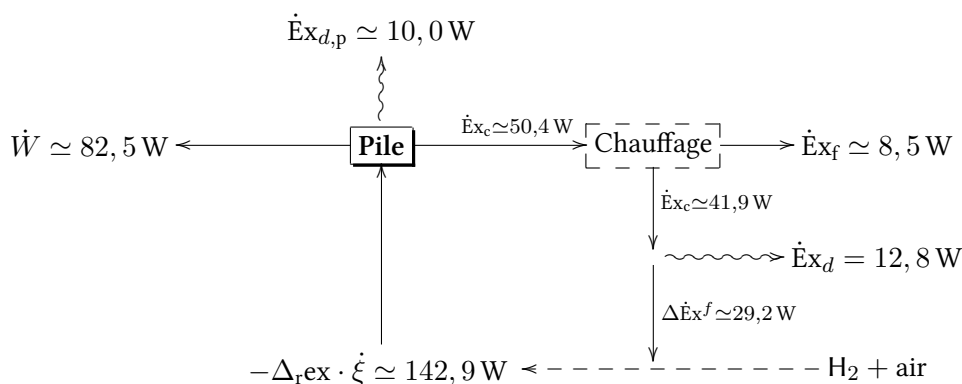


FIGURE 4.13 – Représentation simplifiée des flux d'exergie échangés par la pile *HTCeramic* lorsque l'intensité électrique produite est de 40 A et que celle-ci chauffe toute seule à la fois l'air et le carburant.

Récupérateur Imaginons maintenant qu'au lieu de chauffer l'air par sa seule chaleur, la pile SOFC utilise ses gaz d'échappement (mélangés tels que sur le schéma de la figure 4.4b) par l'intermédiaire d'un récupérateur de chaleur que l'on suppose pour le moment de surface d'échange infinie¹¹ ($NUT \rightarrow \infty \Rightarrow \mathcal{E} = 1$). L'apport de chaleur à l'air froid $q_{\text{air},\infty \rightarrow p}$ est ici toujours le même, et induit un refroidissement des gaz d'échappement :

$$\Delta T_c = T_{c,e} - T_{c,s} = T_p - T_{c,s} = \frac{q_{\text{air},\infty \rightarrow p}}{k_c}$$

avec la débit thermique molaire chaud donné par la relation (4.5) :

$$\begin{aligned} k_c &= \left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \left(\frac{1}{U_{H_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,H_2}} + \overline{C_{p,H_2O}} \\ &= \left(\frac{1}{0,75} - 1 \right) \times \frac{31,75}{2} + \left(\frac{1}{0,21} - 1 \right) \times \frac{30,76}{2 \times 0,75} + \left(\frac{1}{0,9} - 1 \right) \times 29,56 + 37,57 \\ &\simeq 123,29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

et cela en se basant sur un très optimiste facteur d'utilisation du carburant de 90%. On obtient ainsi la température des gaz d'échappement en sortie du récupérateur :

$$\Delta T_c = \frac{q_{\infty \rightarrow p}}{k_c} = \frac{71,27 \cdot 10^3}{123,29} \simeq 578^\circ\text{C} \Rightarrow T_{c,s} \simeq 172^\circ\text{C}$$

On peut remarquer au passage que le gaz chaud en sortie de récupérateur peut aisément, étant donné son niveau de température, être utilisé dans le cadre d'un système de cogénération de chaleur. Les calculs précédents nous donnent la température moyenne logarithmique du fluide chaud :

$$\check{T}_c = \frac{T_p - T_{c,s}}{\ln(T_p/T_{c,s})} = \frac{1023,15 - 445,08}{\ln(1023,15/445,08)} \simeq 694 \text{ K} \Rightarrow \check{\Theta}_c = 1 - \frac{298}{694} \simeq 0,571$$

L'exergie thermique consommée par le chauffage de l'air n'est donc plus que :

$$\text{ex}_{c,\text{air}} = q_{\text{air},\infty \rightarrow p} \cdot \check{\Theta}_c = 71,27 \times 0,571 \simeq 40,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit une baisse de 19,5% par rapport à la valeur précédente. Rapporté à une intensité de 40 A, le résultat précédent devient :

$$\dot{\text{Ex}}_{c,\text{air}} = \text{ex}_{c,\text{air}} \cdot \dot{\xi} = 40,7 \times 10^3 \times 6,22 \times 10^{-4} \simeq 25,3 \text{ W}$$

Les critères de performances du récupérateur sont par ailleurs :

$$\text{COUEx} = 0,571 - 0,493 \simeq 0,078 \quad \eta_{\text{II,recup}} = \frac{0,493}{0,571} \simeq 86,3\%$$

et c'est dorénavant plus de 86,3% de l'exergie thermique apportée par le fluide chaud dans l'échangeur qui est utilisé par le fluide froid, contre 69,5% de la chaleur rejetée par la pile dans le cas précédent.

Même si les résultats n'ont pas évolué de manière notable, il est important de remarquer que le flux d'exergie thermique produit par la pile pour échauffer l'air est maintenant disponible pour une utilisation ultérieure telle qu'une valorisation partielle en travail à l'aide d'une machine thermique fonctionnant en cycle combiné avec notre pile¹². Pour mieux se représenter l'écart qui en découle, on peut calculer la valeur de l'exergie molaire totale rejetée par la pile (travail + exergie thermique) si carburant et comburant sont tous les deux fournis à la température de la pile :

$$w + q \cdot \Theta_p = -\Delta_r \text{ex} - \text{ex}_d \simeq 213,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \epsilon_{\text{II}} = \frac{w + q \cdot \Theta_p}{-\Delta_r \text{ex}} \simeq 93,0\%$$

11. L'hypothèse du récupérateur de surface d'échange infinie elle seule permet d'imaginer un pincement nul et des gaz chauffés jusqu'à la température de la pile T_p .

12. Nous reviendrons sur ce problème dans la suite immédiate de ce chapitre.

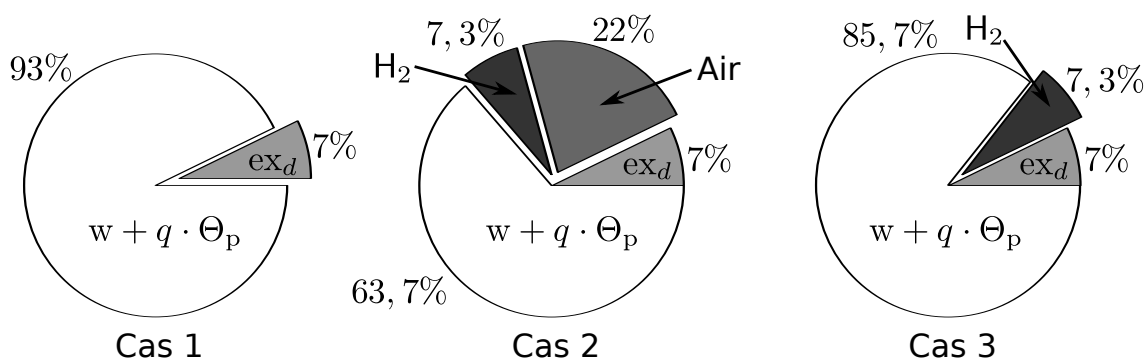


FIGURE 4.14 – Fractions de l'exergie chimique apportée à la pile *HTCeramix* consommées ou détruites. Cas 1 : fonctionnement dans lequel carburant et comburant sont fournis à la température de la pile. Cas 2 : la pile chauffe elle-même l'air et l'hydrogène. Cas 3 : la pile est dotée d'un récupérateur de chaleur permettant le chauffage de l'air.

Ce qui, pour un courant de 40 A, nous donne une puissance :

$$\dot{W} + \dot{Q} \cdot \Theta_p = (w + q \cdot \Theta_p) \cdot \dot{\xi} = 213,74 \times 10^3 \times 6,22 \times 10^{-4} \simeq 133,0 \text{ W}$$

Supposons maintenant que l'on se replace dans la première configuration et que l'on chauffe l'air et le carburant au contact de la pile. En considérant la même quantité d'exergie détruite, la somme des exergies produites n'est plus alors que :

$$w + q \cdot \Theta_p = -\Delta_r ex - ex_d - ex_{c,air} - ex_{c,H_2} \simeq 146,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \epsilon_{II} \simeq 63,7\% \quad (4.14)$$

soit une baisse de 31,5% du rendement exergetique. Notons qu'ici la somme $ex_{c,air} + ex_{c,H_2}$ est la traduction pratique du terme $ex_{\mathcal{R}}$ dont nous avons parlé au chapitre deux et qui est représenté sur la figure 2.21. Traduite sous forme de puissance, on obtient le flux d'exergie :

$$\dot{W} + \dot{Q} \cdot \Theta_p \simeq 91,0 \text{ W}$$

Si le chauffage de l'air est maintenant assuré par un récupérateur, l'exergie thermique $ex_{c,air}$ n'est plus comptée dans les bilans précédents puisque c'est l'exergie thermique contenue dans les gaz d'échappement qui est alors utilisée. Ne prenant plus en compte que l'exergie thermique consommée par le chauffage du carburant, on obtient :

$$w + q \cdot \Theta_p = -\Delta_r ex - ex_d - ex_{c,H_2} \simeq 196,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \epsilon_{II} \simeq 85,6\% \quad (4.15)$$

Soit un gain relatif de 25,6% par rapport à la situation correspondante à un chauffage par la pile des deux réactifs chimiques, carburant et air. Pour $I = 40 \text{ A}$, cela donne :

$$\dot{W} + \dot{Q} \cdot \Theta_p \simeq 122,5 \text{ W}$$

Les différentes exergies que nous venons de calculer sont présentées en pourcentages sur les graphiques de la figure 4.14.

Il est très important de remarquer qu'ici, la valeur de la puissance électrique produite par la pile n'est pas forcément affectée, et que l'utilisation ou non d'un récupérateur de chaleur n'influence *a priori* les performances du système complet que si on cherche à valoriser une partie de l'exergie thermique $q \cdot \Theta_p$ rejetée par la pile. Si on ne s'intéresse qu'à l'exergie pure représentée par l'énergie électrique w , l'utilisation d'un récupérateur de chaleur n'apporte donc rien en termes de performances. Il prendra par compte une importance fondamentale dans la suite de ce chapitre consacrée à l'utilisation d'un cycle combiné pile à combustible/machine thermique.

Extension des résultats Au delà de la seule application à la pile *HTCeramix*, il peut être intéressant de généraliser ces résultats à des paramètres de fonctionnement (températures et efficacités) plus étendus. On suppose ainsi qu'une pile SOFC quelconque, fonctionnant à la température T_p produit du courant en consommant un couple

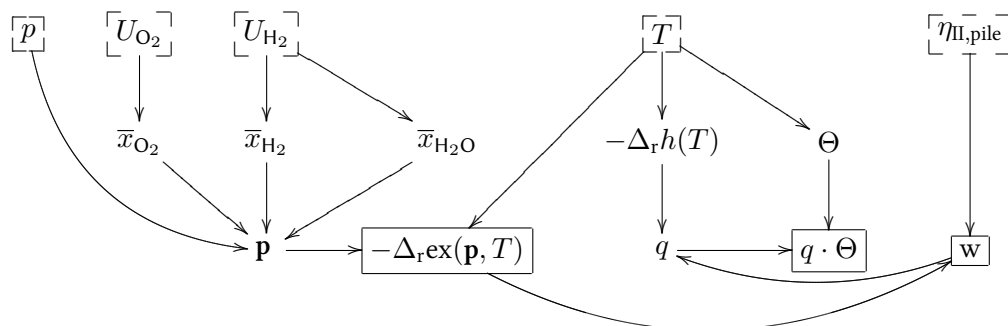


FIGURE 4.15 – Méthode de détermination des différentes exergies (chimique, thermique et électrique) échangées par une pile SOFC, les grandeurs d'entrée du modèle sont ici la pression p , la température T , les facteurs d'utilisation U_{H_2} et U_{O_2} et l'efficacité exergétique de la pile $\eta_{II,pile}$.

H_2 /air. On représente ensuite les performances de cette pile par une valeur donnée de son efficacité exergétique $\eta_{II,pile} = (w / -\Delta_r ex) \in [40\%; 80\%]$ (pour la pile *HTCeramics*, nous avons $\eta_{II,pile} \simeq 57,7\% \rightarrow$ tableau 2.1). Les deux autres paramètres à étudier sont les facteurs d'utilisation des réactifs, qui varient quant à eux dans les mêmes proportions que précédemment : $U_{H_2} \in [75\%; 100\%]$ et $U_{O_2} \in [50\%; 100\%]$.

Nous avons présenté sur la figure 4.15 le schéma de la méthode de détermination des différentes exergies échangées par notre pile SOFC. Une fois ces exergies molaires calculées, on peut analyser par exemple l'évolution de l'exergie totale $w + q \cdot \Theta_p$ produite par la pile elle-même en fonction de sa température de fonctionnement. Ce résultat est présenté sur la figure 4.16a. Les paramètres de fonctionnement ont été ici fixés à $U_{O_2} = 75\%$, $U_{H_2} = 90\%$ et $\eta_{II,pile} = 60\%$. Les trois courbes dessinées correspondent à nos trois cas vus précédemment :

1. Carburant et comburant fournis à la température de la pile.
2. Chauffage du carburant seul par la pile (utilisation d'un récupérateur).
3. Chauffage du carburant et du comburant par la pile.

Les points marqués sur les trois courbes correspondent aux valeurs obtenues dans les calculs détaillés précédemment, l'efficacité exergétique utilisée ici étant légèrement différente. Nous avons par ailleurs tracé sur la figure 4.16b, les évolutions des rendements exergétiques obtenues dans les mêmes conditions. Tous ces résultats montrent logiquement un plus grande puissance utile potentiellement disponible, égale par définition à l'exergie totale produite par la pile, lorsqu'un récupérateur tel que celui de la figure 4.4b est utilisé.

Le rendement exergétique d'une pile fonctionnant sans récupérateur de chaleur, c'est-à-dire en chauffant elle-même son air d'admission, est tracé sur la figure 4.16c en fonction de la température de fonctionnement et du facteur d'utilisation de l'air. Celui-ci chute logiquement de façon dramatique à mesure que l'on augmente la température de fonctionnement de la pile (augmentation simultanée de la quantité de chaleur nécessaire au chauffage et du facteur de CARNOT Θ_p de la pile) et que l'on diminue le facteur d'utilisation U_{O_2} (augmentation du débit d'air à chauffer).

Équipée d'un récupérateur, cette même pile verra ses performances dépendre de sa température de fonctionnement et du facteur d'utilisation de l'hydrogène. Le rendement exergétique résultant est présenté sur le graphique de la figure 4.16d. ϵ_{II} diminue là encore logiquement avec l'augmentation de la température de fonctionnement de la pile et avec la diminution de U_{H_2} , mais dans des proportions bien moindres que dans le cas du chauffage de l'air. Nous avons par ailleurs dessiné sur les figures 4.17a et 4.17b les évolutions des rendements exergétiques des systèmes fonctionnant avec et sans récupérateur de chaleur. Les facteurs d'utilisation sont fixés à leurs valeurs habituelles ($U_{O_2} = 75\%$ et $U_{H_2} = 90\%$) et la seconde coordonnée est maintenant l'efficacité exergétique, comprise ici entre 40% et 80%. Le rendement ϵ_{II} évolue logiquement dans le même sens que l'efficacité $\eta_{II,pile}$ mais de manière différente dans les deux cas.

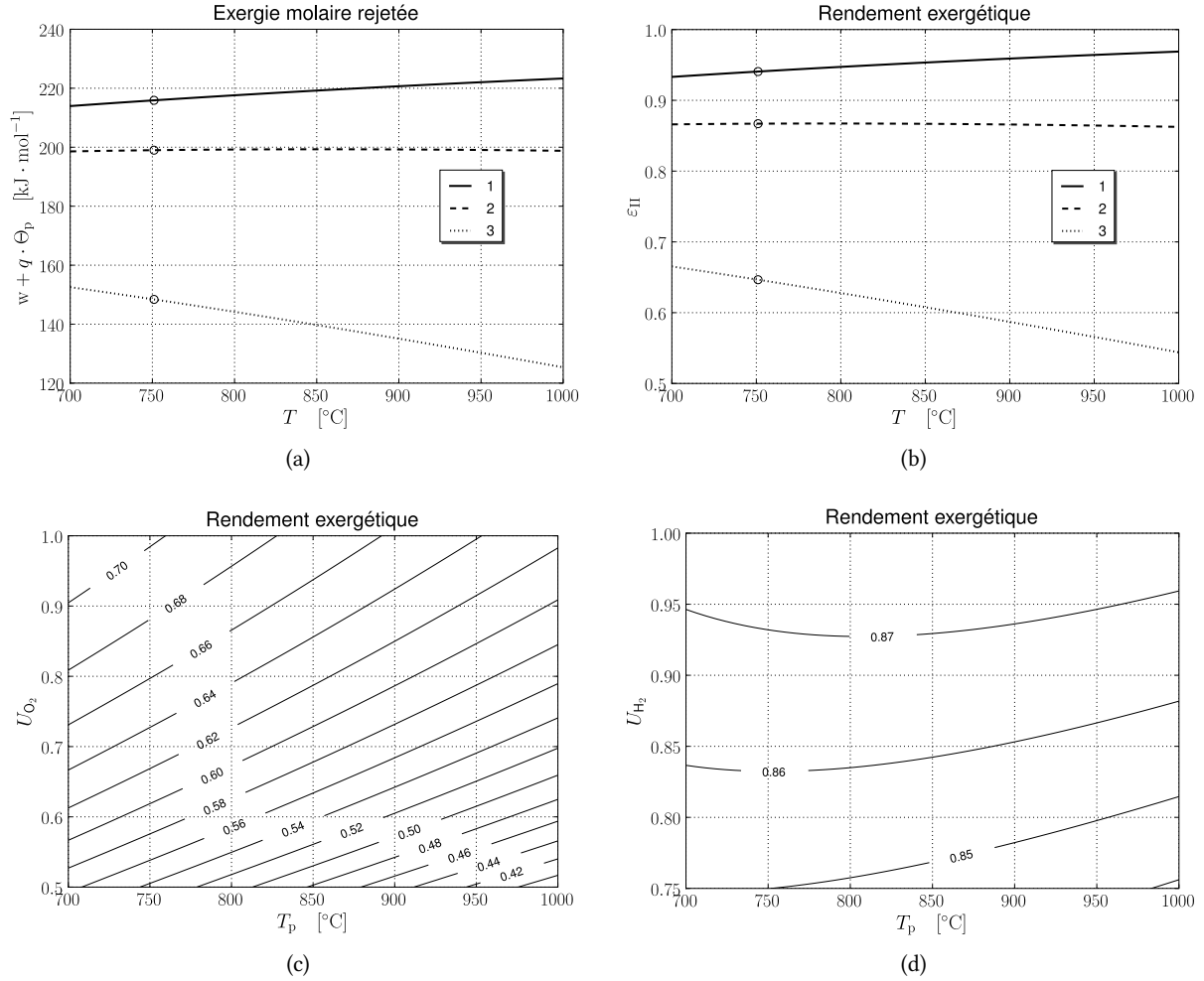


FIGURE 4.16 – (a) Exergie totale rejetée $w + q \cdot \Theta_p$, par une pile SOFC pour laquelle $U_{O_2} = 75\%$, $U_{H_2} = 90\%$ et $\eta_{II,pile} = 60\%$, en fonction de sa température de fonctionnement. Les trois cas présentés correspondent à 1 : carburant et comburant fournis à la température de la pile, 2 : chauffage de l’hydrogène par la pile et 3 : chauffage de l’hydrogène et de l’air par la pile. (b) Rendements exergetiques correspondants aux mêmes conditions de fonctionnement. (c) Rendement exergetique d’une pile SOFC fonctionnant sans récupérateur de chaleur avec $U_{H_2} = 90\%$ et $\eta_{II,pile} = 60\%$. (d) Rendement exergetique de cette même pile utilisant un récupérateur de chaleur avec $U_{O_2} = 75\%$ et $\eta_{II,pile} = 60\%$.

Température autotherme

Le dernier résultat intéressant que nous tirerons de cet exemple concerne la température *autotherme* qui correspond dans notre cas à la situation dans laquelle toute l’exergie thermique que la pile produit est utilisée pour chauffer ses réactifs. Si la pile chauffe à la fois l’air et l’hydrogène, on a :

$$q \cdot \Theta_p = \underbrace{ex_{c,air} + ex_{c,H_2}}_{=ex_{\mathcal{R}}} = (k_{f,cath} + k_{f,anod}) \cdot (T_p - T_\infty) \cdot \Theta_p \Rightarrow q = (k_{f,cath} + k_{f,anod}) \cdot (T_p - T_\infty)$$

ce qui est logiquement équivalent à une consommation intégrale de la chaleur q produite par la pile pour chauffer les deux écoulements. Ceci nous permet d’exprimer cette température extrême sous la forme :

$$T_{max} = T_\infty + \frac{q(\mathbf{p}, T_{max})}{k_{f,cath} + k_{f,anod}} = T_\infty + \frac{-\Delta_r h(T_{max}) - \overbrace{\eta_{II,pile} \cdot (-\Delta_r ex(\mathbf{p}, T_{max}))}^{=w}}{\frac{C_{p,air}}{2 \cdot x_{O_2,air} \cdot U_{O_2}} + \frac{C_{p,H_2}}{U_{H_2}}} \quad (4.16)$$

avec les capacités thermiques molaires des deux gaz qui sont prises en moyenne sur la gamme des températures considérée. On voit dans cette dernière relation que la température autotherme varie en fonction de plusieurs

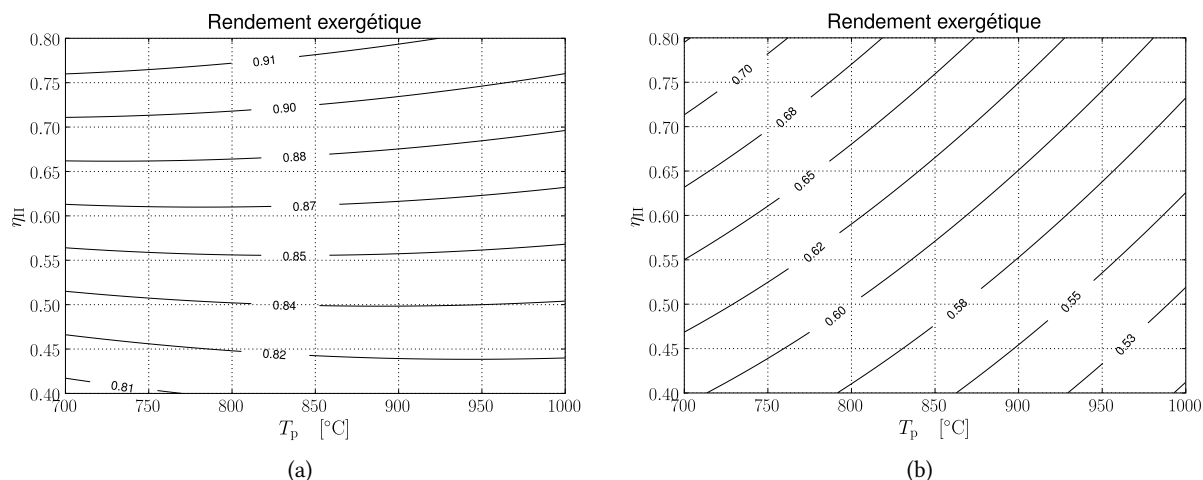


FIGURE 4.17 – (a) Rendement exergetique d'une pile SOFC utilisant un recuperateur de chaleur pour son air d'admission, en fonction de sa temperature de fonctionnement et de son efficacite exergetique $\eta_{II,pile} = w / -\Delta_r \text{ex}$. On a par ailleurs $U_{O_2} = 75\%$ et $U_{H_2} = 90\%$. (b) Rendement exergetique d'une pile SOFC fonctionnant dans les memes conditions mais n'utilisant pas de recuperateur pour chauffer l'air entrant a sa cathode.

parametres de fonctionnement de la pile :

1. Les deux facteurs d'utilisation des reactifs qui, a premiere vue, augmentent dans le meme sens que T_{max} , une diminution des debits a chauffer entrainant une baisse de la quantite de chaleur necessaire pour cela et une hausse de la temperature maximale de fonctionnement. Neanmoins, ceux-ci influencent aussi les valeurs des pressions partielles des differents gaz (representees par le vecteur \mathbf{p}) et ainsi celle de l'exergie chimique $\Delta_r \text{ex}$. Cette influence est par contre beaucoup plus difficile a decrire a partir de la seule lecture de l'expression de T_{max} .
2. L'efficacite exergetique qui est reliee a la quantite de chaleur produite par la pile. Si par exemple $\eta_{II,pile} = 1$, la pile est supposee fonctionner de maniere reversible (voir le §2.2.1) et la quantite de chaleur produite est minimale, ce qui diminue logiquement la valeur de la temperature autotherme. Si au contraire l'efficacite η_{II} diminue, une part de plus en plus importante de l'exergie chimique fournie a la pile sera degradee en chaleur, ce qui augmente les valeurs de q et de T_{max} .
3. Enfin, les valeurs des grandeurs de reaction (enthalpie et exergie) etant directement dependante de celle de la temperature, T_{max} est logiquement presente de chaque cote de la relation precedente, faisant de celle-ci une equation non lineaire.

Les influences de ces differents parametres sur la valeur de T_{max} sont representees sur les courbes des figures 4.18a, 4.18b et 4.18c. Sur ces trois graphiques, le facteur d'utilisation de l'air varie continument de 50% a 100% et quatre valeurs differentes du facteur d'utilisation du carburant sont prises en compte. On constate bel et bien une augmentation de la temperature autotherme avec les deux facteurs d'utilisation des reactifs. Celle-ci augmente aussi logiquement avec la diminution de l'efficacite η_{II} .

On remarquera que pour une pile supposee reversible, c'est-a-dire pour laquelle $\eta_{II} = 1$, les temperatures maximales de fonctionnement sont non seulement tres faibles, mais aussi nettement en deca des temperatures usuelles de fonctionnement des piles SOFC. Par rapport aux valeurs que nous avons calculees au chapitre deux (§??), ces temperatures sont la aussi tres nettement inferieures. On peut expliquer ce fait par la prise en compte de facteurs d'utilisation inferieurs a l' unite, qui induisent non seulement des debits plus importants a chauffer, mais qui entrainent aussi des pressions partielles de reactifs¹³ tres nettement inferieures a celles, supposees standards, utilisees au cours du deuxieme chapitre. La diminution de la quantite de chaleur q ainsi produite entrainant logiquement une baisse de T_{max} .

Si l'efficacite exergetique est proche de celle d'une pile reelle ($\eta_{II} \simeq 60\%$), la temperature autotherme est voisine de la gamme de temperatures operationnelles des piles SOFC, ce qui justifie d'autant plus l'utilisation d'un

13. Voir l'algorithme de calcul de la figure 4.15.

récupérateur de chaleur. En effet, comme dit précédemment, si la pile ne doit chauffer que son carburant et que ses gaz d'échappements se chargent du chauffage de l'air, sa température autotherme est très nettement élevée comme présenté sur le graphique de la figure 4.18d. Nous avons fixé dans ce cas le facteur d'utilisation de l'air à 75%, fait varier celui de l'hydrogène de 75% à 100% et présenté les valeurs de T_{\max} correspondantes à trois efficacités exergetiques différentes. Les résultats obtenus dans ce cas sont, bien entendu, très éloignés des plages de fonctionnement des piles SOFC réelles.

Nous devons cependant tempérer ces derniers résultats en rappelant que le récupérateur considéré ici est supposé de surface d'échange infinie, ce qui implique un équilibre thermique entre les gaz entrant dans la pile et la pile elle-même. Le fait de considérer au contraire un récupérateur de surface d'échange limitée, comme nous le ferons dans la suite lors de l'étude du cycle combiné pile/machine thermique, induira logiquement une différence de température ΔT non nulle en entrée de la pile et une consommation de chaleur supplémentaire pour échauffer les réactifs de $T_e = T_p - \Delta T$ à T_p . Les calculs d'obtention de la température n'en seront logiquement que plus complexes.

4.2.6 Synthèse sur le récupérateur

La problématique du conditionnement thermique des réactifs consommés par une pile à combustible, mise en évidence dès le début de cette thèse, a donné naissance au fil des analyses à quelques questions intéressantes.

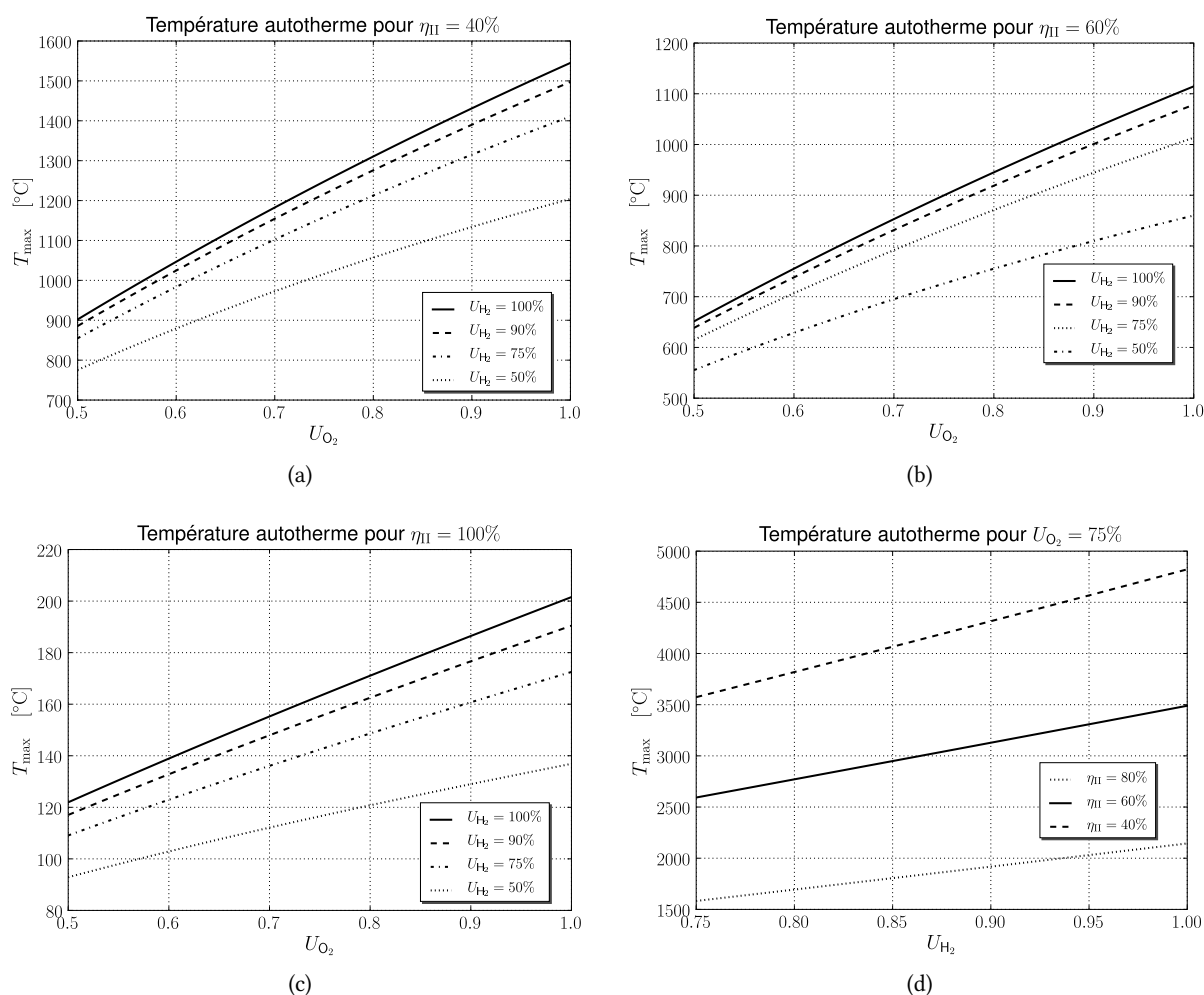


FIGURE 4.18 – Température autotherme telle que calculée par la relation (4.16) pour (a) : $\eta_{II} = 40\%$ et (b) : $\eta_{II} = 60\%$ et (c) : $\eta_{II} = 100\%$ c'est-à-dire pour un fonctionnement réversible. (d) Température autotherme d'une pile SOFC utilisant un récupérateur de chaleur.

La plus appliquée est sans doute celle de la valorisation énergétique (conversion partielle en travail), au sein d'un cycle combiné, de l'exergie thermique rejetée par la pile. La notion de *température autotherme* est elle aussi importante, bien que d'un intérêt peut-être moins criant pour une pile à combustible réelle.

Nous n'avons fait ici que survoler ces deux questions, en insistant sur l'importance et sur la facilité d'utilisation — les calculs simples que nous venons de présenter peuvent en témoigner — du formalisme exergétique pour analyser les performances de l'ensemble du système. Outre cela, nous pouvons retirer quelques enseignements de ce que nous venons de voir :

1. La technologie (matériaux et architecture) utilisée couramment pour construire des récupérateurs de chaleur comme ceux qui équipent certaines turbines peut être adaptée au cas d'une pile SOFC. Les difficultés dues aux gammes de températures parfois légèrement supérieures peuvent être compensées par des contraintes de pressions beaucoup moins pesantes.
2. L'étude de différents modes de fonctionnement possibles et des valeurs des différents débits thermiques en jeux a permis de montrer que les gaz d'échappement d'une pile SOFC ne peuvent suffire à eux seuls à échauffer ses gaz d'admission de manière satisfaisante, c'est-à-dire en présentant un point de pincement du ou des échangeurs utilisés du côté de la pile. La configuration étudiée ici s'est focalisée sur l'utilisation du mélange des gaz d'échappement pour chauffer l'air alimentant la cathode. Le carburant devant pour sa part être chauffé directement pas le *stack* de la pile.
3. La détermination de l'efficacité \mathcal{E} nécessaire au chauffage de l'un ou l'autre des réactifs alimentant la pile est tirée directement de la connaissance de la température de la pile, de la température initiale des réactifs et surtout de celle de la différence ΔT entre la pile et celle des gaz sortant de ce récupérateur. Cette différence ne pourra pas être réduite de manière excessive sous peine de voir la surface d'échange S nécessaire augmenter de manière déraisonnable.
4. Le rapport des flux thermiques R sur lequel se base le dimensionnement du récupérateur ne dépend que des facteurs d'utilisation des réactifs et non de la valeur du courant produit.
5. Le nombre d'unités de transfert de chaleur issu des valeurs de R et de \mathcal{E} , en supposant que notre récupérateur de chaleur est un échangeur thermique à contre-courant à une seule passe, est de l'ordre de grandeur de ceux installés sur des turbines à gaz réelles ($NUT \leq 6$).
6. L'étude des performances de l'ensemble formé par la pile et par son récupérateur a montré que ce dernier n'est véritablement important que si l'on cherche à valoriser en travail utile une fraction de l'exergie thermique rejetée par la pile. Si l'on ne s'intéresse qu'à la production de courant de la pile elle-même, ce qui serait fort dommage étant donné le rendement exergétique d'un tel système, les gaz réactifs peuvent fort bien être chauffés par la pile seule.
7. Même en ayant déjà servi à chauffer l'air d'admission de la pile, les gaz d'échappement sortant du récupérateur sont encore suffisamment chauds pour être utilisés dans un procédé de cogénération de chaleur.

Tout ceci nous montre que l'utilisation d'un récupérateur de chaleur en coordination avec une pile à combustible fonctionnant à haute température n'a véritablement de sens que dans le cadre d'une application stationnaire, éventuellement de puissance élevée, au sein de laquelle un cycle combiné peut être envisagé. Il n'est donc pas forcément nécessaire de se doter d'un tel organe auxiliaire dans le cas où seule la puissance électrique est recherchée. Si au contraire on cherche à utiliser de la manière la plus pertinente possible les différentes exergies produites par la pile, nous allons voir que l'utilisation conjointe d'un récupérateur et d'une machine fonctionnant en cycle combiné peut faire espérer des efficacités globales très élevées.

4.3 Le cycle combiné pile à combustible/machine thermique

4.3.1 Introduction

Comme nous venons de le voir, l'indispensable échauffement des gaz d'admission d'une pile SOFC peut être assuré par un récupérateur de chaleur alimenté par ses propres gaz d'échappement. Ce mode de fonctionnement permet une destruction d'exergie moindre que dans le cas où c'est la chaleur produite par la pile à sa propre température qui est utilisée pour cela ¹⁴. Par ailleurs, et c'est le cœur de l'analyse que nous allons détailler maintenant, le flux de chaleur rejeté par la pile elle-même est disponible pour une autre utilisation. La valorisation de la chaleur produite par une pile à combustible n'est cependant pas l'apanage des systèmes fonctionnant à hautes températures, dans le cas d'une pile PEMFC par exemple, cette chaleur peut être utilisée dans une application de cogénération pour de l'eau chaude domestique [160–162].

Néanmoins, si la pile à combustible en question fonctionne à une température beaucoup plus importante comme c'est le cas pour les piles à électrolytes oxydes solides (SOFC), ce même flux de chaleur peut être valorisé d'une manière toute différente : en étant partiellement transformé en travail utile. Cette tâche peut être assurée par une machine thermique fonctionnant en *cycle combiné* avec la pile à combustible. Nous allons nous intéresser dans la suite de ce paragraphe à ce type de système, sans nous focaliser sur une technologie particulière de machine thermique.

4.3.2 Fonctionnement du cycle combiné

Généralités

Nous savons depuis le deuxième chapitre que le flux de chaleur produit par la pile est le résultat du processus chimique supposé idéal (chaleur dite « réversible ») et des phénomènes de surtensions dus à ses irréversibilités internes (chaleur « irréversible »). Nous avons vu ensuite, au début du chapitre suivant, que cette chaleur produite pouvait être évacuée par la pile de deux manières :

- par l'échauffement des gaz qui transitent par ses plaques distributrices ;
- et par l'utilisation d'un système de contrôle thermique spécifique, pouvant intégrer les nécessaires échauffements d'un ou plusieurs des réactifs chimiques utilisés.

C'est précisément ce deuxième effet que nous allons chercher à utiliser, c'est-à-dire à convertir partiellement en travail, dans le cadre d'un cycle combiné avec une machine thermique de type indéfini pour le moment. Nous

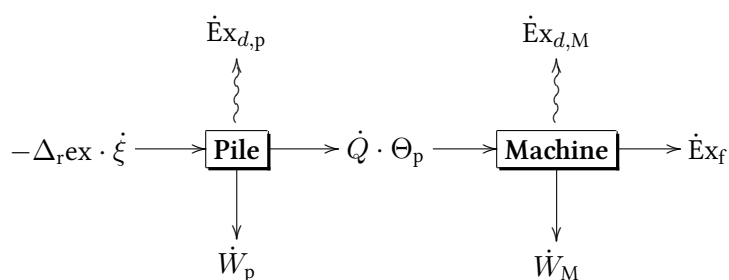


FIGURE 4.19 – Représentation des échanges d'exergie au sein du système composé de la pile et de la machine thermique.

avons représenté sur la figure 4.19 le fonctionnement d'un tel système, sous la forme d'un diagramme des échanges d'exergie entre les deux principaux systèmes, la pile et la machine thermique. \dot{W}_p et \dot{W}_M désignent respectivement les puissances produites par les deux systèmes et $\dot{E}_{x_d,p}$ et $\dot{E}_{x_d,M}$ leurs taux de destruction d'exergie. La seule lecture de ce schéma nous permet d'exprimer l'efficacité exergétique de l'ensemble :

$$\eta_{II,p+M} = \frac{\dot{W}_p + \dot{W}_M}{-\Delta_{rex} \cdot \dot{\xi}} \quad (4.17)$$

14. Nous avons vu au cours du chapitre précédent que la COUEx équivalente du processus de transfert de chaleur est moindre dans le premier cas que dans le second.

ainsi que son rendement :

$$\epsilon_{\Pi, P+M} = \frac{\dot{W}_p + \dot{W}_M + \dot{E}_{Xf}}{-\Delta_r \text{ex} \cdot \dot{\xi}} \quad (4.18)$$

Avant de quantifier ces deux grandeurs, nous devons détailler la manière dont peut fonctionner notre système. La première étape consiste à déterminer la quantité de chaleur réellement récupérable par la machine thermique.

Flux de chaleur valorisable

Les calculs effectués au cours du chapitre deux nous ont permis d'exprimer le flux de chaleur rejeté par la pile sous la forme [102] :

$$\dot{Q} = -\Delta_r h(T_p) \cdot \dot{\xi} - \dot{W} = (-\Delta_r h(T_p) - w) \cdot \dot{\xi} \quad [\text{W}]$$

soit la différence entre la puissance chimique apportée par les réactifs et la puissance utile convertie en électricité. Rapportée à la vitesse réactionnelle et exprimée en fonction de l'efficacité exergetique de la pile, on obtient :

$$q = -\Delta_r h(T) + \eta_{\Pi} \cdot \Delta_r \text{ex}(\mathbf{p}, T) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.19)$$

en n'oubliant pas de rappeler que les deux grandeurs de réactions utilisées ici sont négatives et que la chaleur q est minimale si la pile considérée est réversible, c'est-à-dire si $\eta_{\Pi} = 1$. À noter aussi que c'est précisément cette quantité de chaleur q qui est représentée sur la figure 4.19 et qui sert de support à l'exergie thermique fournie à la machine fonctionnant en cycle combiné.

Cependant, nous avons vu qu'avant d'être disponible à la température du *stack*, cette quantité de chaleur était utilisée en partie pour chauffer les réactifs à l'intérieur des plaques distributrices et le cas échéant pour échauffer l'un ou l'autre des réactifs chimiques qu'elle consomme de sa température initiale à une température notée T_e proche de la sienne. Ce dernier effet ayant été le principal objet du paragraphe précédent dédié au récupérateur de chaleur, nous allons nous concentrer maintenant sur le premier et chercher à quantifier l'apport de chaleur fait aux réactifs à l'intérieur de la pile.

Chaleur absorbée par les réactifs Afin d'obtenir la quantité de chaleur récupérable pour être valorisée, nous devons retrancher de q celle correspondante aux chauffages des réactifs à l'intérieur du *stack* de la pile. Les écoulements des gaz en question étant par définition non conservatifs, nous chercherons à estimer les flux de chaleur apportés ou évacués par les différents gaz sur la base des différences entre les entrées et sorties des différentes électrodes. Par exemple, en supposant que la pile en question est alimentée en dihydrogène pur, on peut exprimer la quantité de chaleur apportée par celui-ci grâce à l'enthalpie définie par rapport à la température ambiante :

$$q_{\text{anod},e} = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2,e} \cdot \overline{C_{p,\text{H}_2}}}{\dot{\xi}} \cdot (T_e - T_{\infty}) = \frac{\overline{C_{p,\text{H}_2}}}{U_{\text{H}_2}} \cdot (T_e - T_{\infty}) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Avec la capacité thermique molaire du dihydrogène calculée en moyenne sur l'intervalle $T \in [T_{\infty}; T_e]$. Les différents débits molaires manipulés par la suite sont, bien entendu, les mêmes que ceux du paragraphe précédent et sont représentés sur la figure 4.2. De la même manière, on aura à la sortie de l'anode :

$$q_{\text{anod},s} = \left(\left(\frac{1}{U_{\text{H}_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,\text{H}_2}} + \overline{C_{p,\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot \dot{\xi} \cdot (T_p - T_{\infty}) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

avec les capacités thermiques qui sont maintenant calculées en moyenne sur l'intervalle $T \in [T_{\infty}; T_p]$.

On sait depuis le paragraphe précédent qu'en utilisant un récupérateur de chaleur, on peut avoir $\Delta T = T_p - T_e \ll T_p$, ce qui nous permet de considérer une même valeur pour chacune des capacités thermiques molaires des deux expressions précédentes : $\overline{C_p}([T_{\infty}; T_e]) \simeq \overline{C_p}([T_{\infty}; T_p])$. La chaleur échangée entre les gaz transitant à l'anode et la pile est alors égale à la différence entre les quantités de chaleur précédentes, soit :

$$\begin{aligned} q_{\text{anod}} &= q_{\text{anod},s} - q_{\text{anod},e} = \left(\left(\frac{1}{U_{\text{H}_2}} - 1 \right) \cdot \overline{C_{p,\text{H}_2}} + \overline{C_{p,\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot (T_p - T_{\infty}) - \frac{\overline{C_{p,\text{H}_2}}}{U_{\text{H}_2}} \cdot \underbrace{(T_p - \Delta T - T_{\infty})}_{=T_e} \\ &= (\overline{C_{p,\text{H}_2\text{O}}} - \overline{C_{p,\text{H}_2}}) \cdot (T_p - T_{\infty}) + \frac{\overline{C_{p,\text{H}_2}}}{U_{\text{H}_2}} \cdot \Delta T \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned} \quad (4.20)$$

Quantité de chaleur toujours positive, étant donné que $\overline{C_{p,H_2O}} > \overline{C_{p,H_2}}$ et qui augmente logiquement avec la valeur de la différence ΔT et en raison inverse de celle du facteur d'utilisation du carburant.

Le même raisonnement appliqué à la cathode nous donne à l'entrée de celle-ci :

$$q_{\text{cath,e}} = \left(\frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} \right) \cdot (T_e - T_\infty) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

puis à sa sortie :

$$q_{\text{cath,s}} = \left(\left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} \right) \cdot (T_p - T_\infty) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

En conservant les mêmes hypothèses concernant les capacités thermiques moyennes, on obtient la quantité de chaleur échangée à la cathode :

$$q_{\text{cath}} = q_{\text{cath,s}} - q_{\text{cath,e}} = \left(\left(\frac{1}{x_{O_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} \right) \cdot \Delta T - \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} \cdot (T_p - T_\infty)$$

Flux qui peut au contraire prendre une valeur négative — correspondant à un apport de chaleur de l'écoulement à la pile — si la différence de températures ΔT est telle que :

$$\frac{\Delta T}{T_p - T_\infty} < \frac{1}{2 \cdot \left(1 + \left(\frac{1}{x_{O_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{\overline{C_{p,O_2}}} \right)} \quad (4.21)$$

Au final, la quantité totale de chaleur échangée entre les fluides transitant par les plaques distributrices et la pile est :

$$\begin{aligned} q_{\text{anod}} + q_{\text{cath}} &= \left(\left(\frac{1}{x_{O_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C_{p,N_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2 \cdot U_{O_2}} + \frac{\overline{C_{p,H_2}}}{U_{H_2}} \right) \cdot \Delta T \\ &\quad + \underbrace{\left(\overline{C_{p,H_2O}} - \overline{C_{p,H_2}} - \frac{\overline{C_{p,O_2}}}{2} \right)}_{=\Delta C_p} \cdot (T_p - T_\infty) \end{aligned}$$

Avec le premier terme qui est directement proportionnel à la différence ΔT que nous relierons comme précédemment à l'efficacité du récupérateur de chaleur. Dans la deuxième partie de cette expression, le terme ΔC_p est celui qui apparaît dans la loi de KIRCHHOFF (A.20) rappelée page 191.

En négligeant pour l'instant le chauffage du carburant au contact de la pile, la quantité de chaleur que doit évacuer la pile à combustible et que nous chercherons à valoriser s'écrit ainsi :

$$q_{\text{cc}} = q - (q_{\text{anod}} + q_{\text{cath}}) \quad (4.22)$$

Nous avons tracé sur la figure 4.20 l'évolution de la somme des deux quantités de chaleur $q_{\text{anod}} + q_{\text{cath}}$ échangées par les écoulements fluides. On voit que la chaleur évacuée par ces deux écoulements est toujours positive (même si celle échangée à la cathode seule est négative) et augmente logiquement avec les débits de réactifs c'est-à-dire avec la diminution de leurs facteurs d'utilisation. Notons que le débit d'air a une influence beaucoup plus importante sur le flux de chaleur évacué que le débit de dihydrogène, essentiellement du fait de la présence de l'azote non réactif. Maintenant que nous savons calculer la valeur de la puissance thermique qui pourra être transférée à la machine fonctionnant en cycle combiné, voyons comment réaliser en pratique ce transfert.

Mode de transfert

Principe Une fois la valeur du flux $\dot{Q}_{\text{cc}} = q_{\text{cc}} \cdot \dot{\xi}$ connue, il reste à décider comment le transférer de la pile à la source chaude de la machine. Du fait du protocole parfois complexe de démarrage d'une pile haute température (notamment la montée en température de T_∞ à T_p) et des difficultés tant de contrôle de la machine que de

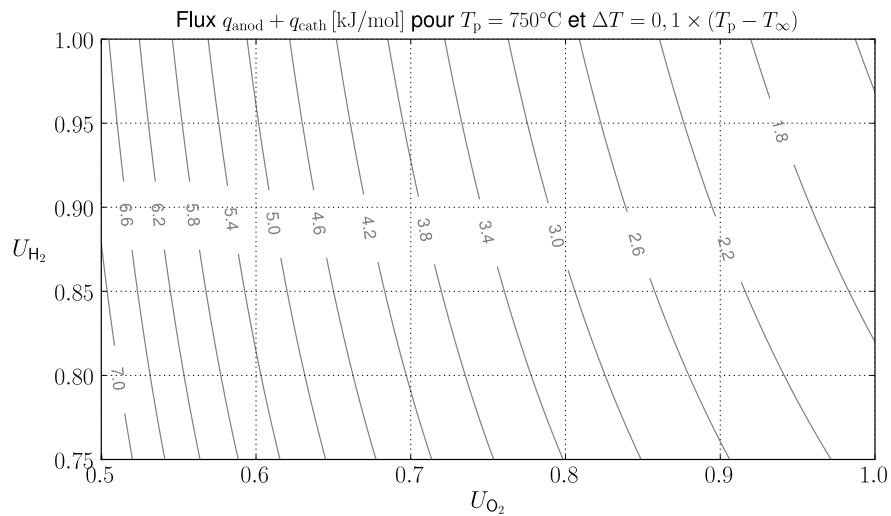


FIGURE 4.20 – Évolution de la quantité de chaleur molaire échangée par une pile SOFC avec les écoulements fluides à la cathode et à l’anode, en fonction des facteurs d’utilisation du carburant et du comburant. La température de la pile est de 750°C et la différence ΔT est égale à 10% de $T_p - T_\infty$, ce qui correspond à une efficacité de récupérateur $\mathcal{E} = 90\%$.

conception de sa source chaude, il paraît difficile d’imaginer un transfert thermique conductif direct par contact matériel entre les deux systèmes.

Une solution envisageable est alors l’utilisation d’un gaz caloporteur intermédiaire, fonctionnant à l’intérieur d’une boucle fermée entre la pile et la source chaude de la machine. Cette dernière pouvant être soumise à des avaries techniques, un « mode dégradé » de fonctionnement du cycle combiné peut être envisagé, dans lequel le gaz en question transite non par la source chaude de la machine mais par un échangeur en contact direct avec le milieu ambiant. Un exemple de système de ce type est présenté sur la figure 4.21. Étant donnée la température

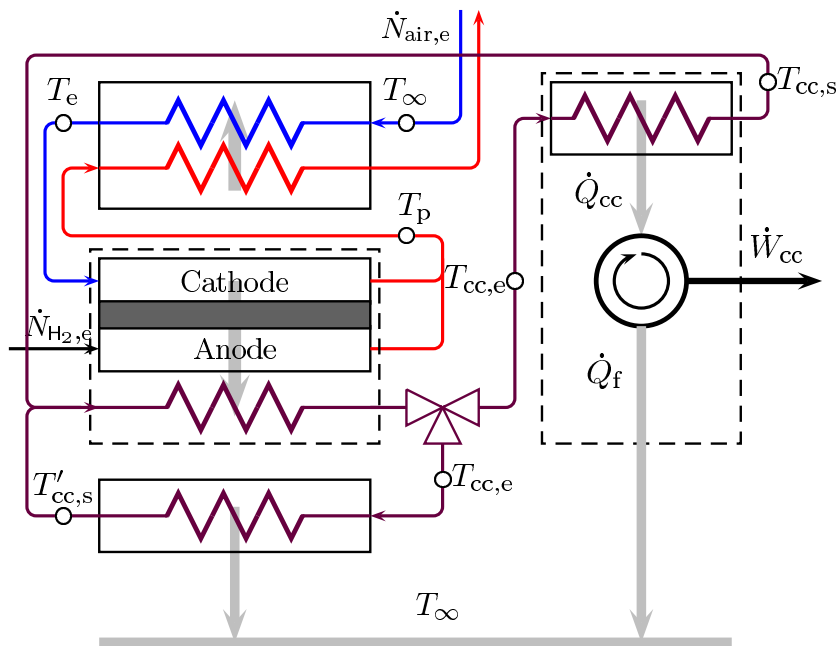


FIGURE 4.21 – Exemple de cycle combiné pile SOFC/machine thermique fonctionnant à l’aide d’une boucle fermée servant de moyen d’échange de chaleur entre les deux systèmes. Une vanne trois voies est installée sur ce circuit, qui permet si nécessaire de dévier toute ou partie du débit de fluide caloporteur vers un échangeur permettant un transfert direct vers le milieu ambiant. Nous n’avons pas représenté ici le système de chauffage du carburant au contact de la pile.

élevée du fluide intermédiaire, on imagine aisément que les différents éléments composant le circuit intermédiaire devront être assemblés à partir du même type de matériaux que le récupérateur vu au paragraphe précédent. Ceci risque de poser problème, notamment pour ce qui concerne les dispositifs de soufflage et de répartition du débit entre la tête chaude de la machine et l'échangeur secondaire (en bas à gauche du schéma 4.21). Des organes permettant la gestion de gaz à de telles températures sont effet généralement complexes et onéreux.

Conductance globale Partant de la configuration précédente, la question de la nature du gaz caloporteur utilisé dans le circuit intermédiaire se pose encore. On dispose en effet d'une puissance thermique \dot{Q}_{cc} à une température T_p , ce qui correspond à une exergie $\dot{E}x_{cc,p} = \dot{Q}_{cc} \cdot \Theta_p$, dont on cherche à transporter la plus grande partie possible vers la source chaude de la machine thermique. En supposant que cette dernière est à une température $T_M < T_p$, le flux d'exergie que celle-ci recevra sera $\dot{E}x_{cc,M} = \dot{Q}_{cc} \cdot \Theta_M$. L'objectif du circuit fluide intermédiaire, représenté seul sur le schéma de la figure 4.23, est donc de transmettre le flux de chaleur \dot{Q}_{cc} de la pile vers la machine de telle manière que la température chaude de cette dernière soit la plus élevée possible. Si l'on appelle $\dot{C}_{globale}$ la conductance thermique reliant le flux de chaleur échangé à la différence $T_p - T_M$, l'objectif recherché est donc de maximiser cette conductance. Introduisant cette nouvelle conductance dans le schéma 4.19 de fonctionnement

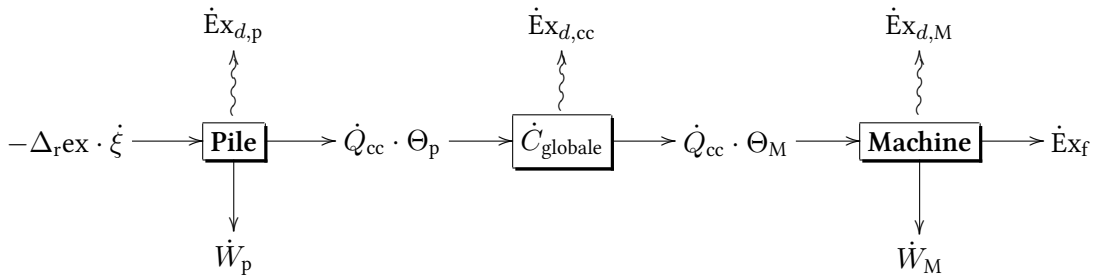


FIGURE 4.22 – Représentation des échanges d'exergie au sein du système composé de la pile et de la machine thermique.

du système, on obtient celui de la figure 4.22 dans lequel apparaît une nouvelle destruction d'exergie due à la conductance thermique globale $\dot{C}_{globale}$. Ce flux d'exergie détruit s'écrit alors sous la même forme que celle relative à un échangeur simple :

$$\dot{E}x_{d,cc} = \dot{Q}_{cc} \cdot (\Theta_p - \Theta_M) = \dot{Q}_{cc} \cdot COUE_{x_{cc}}$$

Voyons maintenant comment exprimer la valeur de cette conductance globale en fonction du débit thermique du fluide caloporteur et des performances des deux échangeurs de chaleur.

Influence des performances des échangeurs En reprenant les notations de la figure 4.21, la température d'entrée de l'échangeur de la machine, qui est aussi celle de sortie de l'échangeur de la pile, est notée $T_{cc,e}$. La température de sortie de l'échangeur de la machine, égale à celle d'entrée de l'échangeur de la pile est quant à elle notée $T_{cc,s}$. Toutes ces notations sont rappelées sur la figure 4.23 qui représente le seul circuit intermédiaire. Sans présumer de la nature du fluide caloporteur utilisé, nous appelons \dot{C}_{cc} son débit thermique et supposons que la machine et la pile se comportent toutes les deux comme des échangeurs isothermes de températures constantes respectivement égales à T_M et $T_p > T_M$. Ramené à la vitesse réactionnelle $\dot{\xi}$, ce débit thermique devient $k_{cc} = \dot{C}_{cc}/\dot{\xi}$. Le débit thermique du fluide intermédiaire nous permet d'exprimer la différence de températures que celui-ci subit du fait de l'échange de la chaleur q_{cc} :

$$\Delta T_{cc} = T_{cc,e} - T_{cc,s} = \frac{q_{cc}}{k_{cc}}$$

En s'inspirant du schéma 4.23 et en utilisant les efficacités des deux échangeurs isothermes notées respectivement \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_M , on peut exprimer la chaleur échangée de trois manières différentes :

$$q_{cc} = k_{cc} \cdot (T_{cc,e} - T_{cc,s}) = k_{cc} \cdot \mathcal{E}_p \cdot (T_p - T_{cc,s}) = k_{cc} \cdot \mathcal{E}_M \cdot (T_{cc,e} - T_M)$$

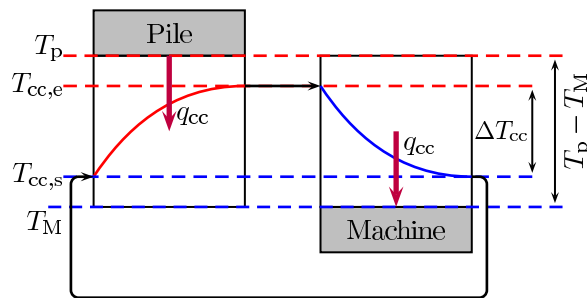


FIGURE 4.23 – Représentation des différentes températures au sein du circuit intermédiaire permettant le transfert de chaleur de la pile vers la machine.

On peut alors utiliser successivement ces trois relations pour exprimer la température de la machine en fonction de celle de la pile, soit :

$$T_M = T_{cc,e} - \frac{q_{cc}}{\mathcal{E}_M \cdot k_{cc}} = \left(T_{cc,s} + \frac{q_{cc}}{k_{cc}} \right) - \frac{q_{cc}}{\mathcal{E}_M \cdot k_{cc}} = \left(T_p - \frac{q_{cc}}{\mathcal{E}_p \cdot k_{cc}} \right) + \frac{q_{cc}}{k_{cc}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\mathcal{E}_M} \right)$$

$$= T_p + \frac{q_{cc}}{k_{cc}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\mathcal{E}_M} - \frac{1}{\mathcal{E}_p} \right)$$

Ce qui nous donne au final une conductance globale :

$$k_{globale} = k_{cc} \cdot \underbrace{\frac{1}{\frac{1}{\mathcal{E}_M} + \frac{1}{\mathcal{E}_p} - 1}}_{<1} \tag{4.23}$$

qui ne dépend que du débit thermique du fluide intermédiaire et des efficacités des deux échangeurs. Nous avons dessiné sur les graphiques des figures 4.24a et 4.24b l'évolution du rapport $k_{cc}/k_{globale}$ en fonction des efficacités et des nombres d'unités de transfert de chacun des échangeurs. On remarque donc, outre le fait connu que le débit thermique du fluide caloporteur est toujours supérieur à la conductance globale¹⁵, que ces deux grandeurs sont proportionnelles l'une à l'autre.

La quantité de chaleur produite par la pile étant fixée, on cherchera à augmenter autant que possible la température de la machine en augmentant la conductance globale qui, pour des efficacités constantes dans les deux échangeurs ne va dépendre que du débit thermique du fluide intermédiaire.

15. Voir l'exemple de dimensionnement de l'échangeur de contrôle thermique d'une pile PEM page 98.

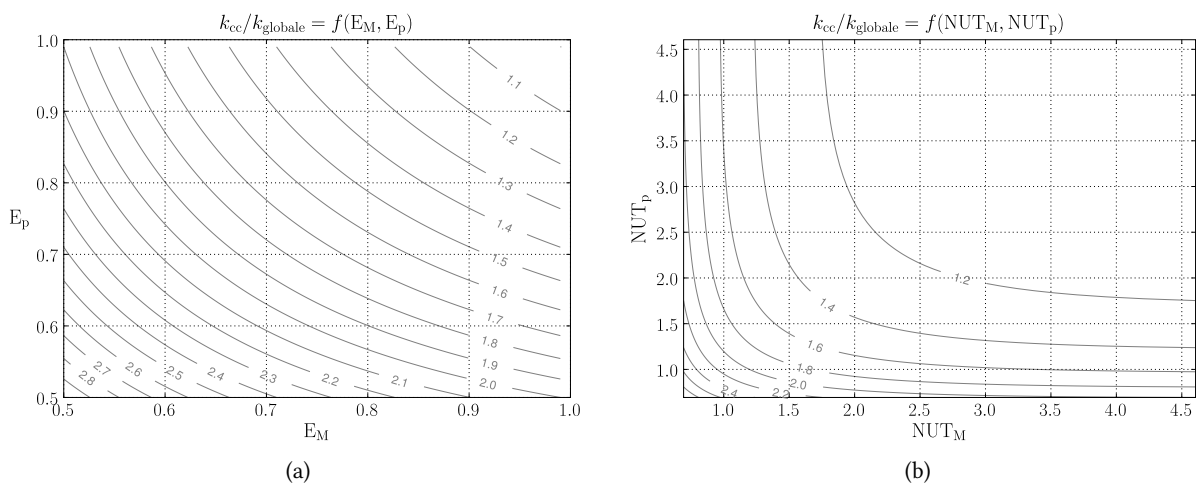


FIGURE 4.24 – Évolution du rapport du débit thermique du fluide à la conductance globale en fonction (a) des efficacités des deux échangeurs (pile et machine) et (b) des nombres d'unités de transferts de ces deux phénomènes.

On pourra pour cela agir sur deux leviers différents, le débit et la nature de ce fluide, cette dernière conditionnant la valeur de sa capacité thermique C_p . Alors que le débit ne peut pas être augmenté trop fortement pour des raisons de pertes de charges et de consommation énergétique du système de soufflage, la nature du fluide peut quant à elle être soumise à réflexions, étant donné que ce dernier s'écoule en circuit fermé.

Choix du fluide caloporteur

Afin de disposer d'un débit thermique le plus élevé possible dans le circuit intermédiaire, le gaz caloporteur doit disposer d'une capacité thermique volumique maximale. En effet, en supposant que ce circuit fonctionne à une pression donnée, c'est le volume de gaz compris dans celui-ci qui devra transférer la chaleur d'un système à l'autre. On étudiera alors les performances du fluide caloporteur sur la base du débit volumique \dot{V} c'est-à-dire de la fréquence de balayage du circuit par le gaz en question (nombre de fois par unité de temps que la quantité entière de gaz transite par l'intégralité du circuit).

En conjonction avec l'objectif de maximiser le débit thermique, des contraintes relatives aux températures élevées de fonctionnement du circuit restreignent fortement la liste des candidats :

1. Le gaz en question ne doit pas pouvoir induire de réaction de combustion s'il s'échappe du circuit intermédiaire à la suite d'un problème technique quelconque.
2. Le contact entre le gaz en question et les éléments métalliques composant le circuit ne doit pas donner naissance à des phénomènes de corrosion, phénomènes qui de nature électrochimique, sont naturellement accélérés par l'élévation de la température du milieu. Cette contrainte nous impose d'éviter des gaz tels que le dioxygène ou la vapeur d'eau ¹⁶.

Certains réacteurs nucléaires de quatrième génération ¹⁷, utilisant un circuit de gaz à haute température afin de transmettre la chaleur du cœur du réacteur vers la partie motrice de l'installation, utilisent pour cela l'hélium (He) [48]. Dans ce contexte très particulier, ce gaz dispose d'intéressantes propriétés de neutralité vis-à-vis des différents effets radioactifs. D'autres types de réacteurs nucléaires, les AGR (*Advanced Gas-cooled Reactor*), utilisent quant à eux du dioxyde de carbone (CO₂). Nous inspirant de ces systèmes, nous ne considérerons dans la suite de cette analyse que trois gaz différents :

- l'hélium ;
- le dioxyde de carbone ;
- le diazote.

Ce dernier ayant l'avantage de disposer de propriétés thermophysiques proches de celles de l'air, sans pour autant entraîner d'effets de corrosion. Le graphique de la figure 4.25a représente les capacités thermiques volumiques de ces trois gaz pour une pression de fonctionnement de 1 bar. Dans la réalité, il est possible d'augmenter la pression moyenne de fonctionnement du circuit intermédiaire afin d'augmenter d'autant la capacité thermique de l'ensemble du circuit. Notons que d'après ce graphique, le CO₂ semble pouvoir constituer une excellente solution, contrairement à l'hélium. Nous reviendrons sur la comparaison entre les différents gaz lors de l'application numérique servant d'illustration pratique à notre exposé.

Une fois le gaz choisi et le débit thermique connu du fait de la valeur imposée du flux de chaleur à transférer, on peut calculer la valeur du débit volumique nécessaire par :

$$\dot{N}_{cc} = \frac{\dot{C}_{cc}}{C_p} = \frac{\dot{V}}{v} \Rightarrow \dot{V} = \frac{v \cdot \dot{C}_{cc}}{C_p} = \frac{v \cdot k_{cc} \cdot \dot{\xi}}{C_p} \quad (4.24)$$

avec C_p la capacité thermique molaire à pression constante et v le volume molaire du gaz dans le circuit. Le volume molaire étant une constante à pression et température données, le débit volumique nécessaire sera donc d'autant plus faible que la capacité thermique molaire — et dans ce cas aussi volumique — est élevée.

16. La vapeur d'eau est en effet déconseillée dans ce cas s'il on veut éviter de devoir construire l'échangeur de la chaleur de la pile à l'aide des matériaux métalliques très onéreux rencontrés par exemple dans les chaudières hautes températures des centrales thermiques fonctionnant au fioul ou au charbon.

17. Notamment ceux de type *Gas Fast Reactor (GFR)* ou *Very High Temperature Reactor (VHTR)* [48].

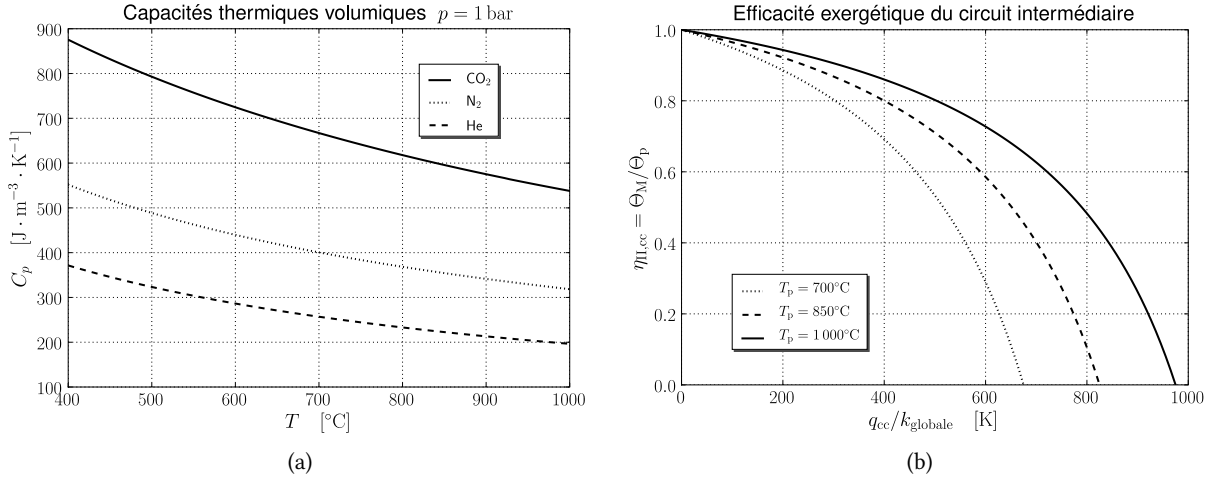


FIGURE 4.25 – (a) Évolution de la capacité thermique volumique d’un gaz à pression $p = 1 \text{ bar}$ en fonction de sa température. (b) Efficacité exergetique du circuit intermédiaire permettant le transfert de chaleur de la pile à la machine, en fonction du rapport $q_{cc} / k_{\text{globale}}$. La température ambiante est ici fixée à 25 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.3 Performances de l’ensemble

Considérant d’une part le mode de fonctionnement de notre cycle combiné représenté par le schéma de la figure 4.21, et d’autre part les trois gaz caloporteurs que nous venons de sélectionner, nous allons étudier les performances globales de l’ensemble du système. On s’intéressera dans un premier temps à l’efficacité exergetique du circuit intermédiaire assurant de le transfert la puissance utile de la pile vers la machine.

Efficacité du circuit intermédiaire

Comme nous l’avons dit, la quantité de chaleur q_{cc} délivrée par la pile étant fixée car dépendante de ses conditions de fonctionnement, la machine thermique fonctionnant en cycle combiné devra bénéficier d’une température chaude T_M la plus élevée possible. Ainsi, comme dans un échangeur de chaleur, on cherchera à maximiser la fraction de l’exergie thermique issue de la pile qui est effectivement transmise à la machine. Ce critère de qualité est représenté par l’efficacité exergetique du circuit intermédiaire, considéré comme un simple échangeur de chaleur (voir la figure 4.22) :

$$\eta_{II,cc} = \frac{\dot{E}_{x_{cc,M}}}{\dot{E}_{x_{cc,p}}} = \frac{\Theta_M}{\Theta_p} = \frac{1 - T_{\infty}/T_M}{1 - T_{\infty}/T_p} = \frac{T_p \cdot (T_M - T_{\infty})}{T_M \cdot (T_p - T_{\infty})} = \frac{T_p \cdot (T_p - T_{\infty} - q_{cc}/k_{\text{globale}})}{(T_p - q_{cc}/k_{\text{globale}}) \cdot (T_p - T_{\infty})} \quad (4.25)$$

Nous avons tracé sur le graphique de la figure 4.25b l’évolution de l’efficacité exergetique $\eta_{II,cc}$ en fonction du rapport $q_{cc} / k_{\text{globale}}$ pour trois valeurs différentes de la température T_p et pour une température ambiante fixée à 25 $^{\circ}\text{C}$. On voit bien alors qu’une augmentation de cette efficacité passe par une augmentation de la conductance globale k_{globale} . Pour des efficacités constantes dans chacun des échangeurs, $\eta_{II,cc}$ évoluera donc d’une manière similaire en fonction du débit thermique $k_{cc} \propto k_{\text{globale}}$.

Efficacité de la machine

Nous l’avons mentionné au début de ce paragraphe, nous ne nous intéressons pas spécifiquement au type de machine thermique qui peut être utilisée dans notre cycle combiné. Nous nous contenterons donc de considérer une machine quelconque fonctionnant entre les températures T_M et T_{∞} et disposant d’une efficacité exergetique $\eta_{II,M}$ telle que la puissance utile produite au final soit donnée par :

$$\dot{W}_M = \eta_{II,M} \cdot \dot{E}_{x_{cc,M}} = \eta_{II,M} \cdot \dot{Q}_{cc} \cdot \Theta_M \quad [\text{W}]$$

ramenée à la vitesse réactionnelle dans la pile, cette puissance peut s’écrire sous forme molaire :

$$w_M = \eta_{II,M} \cdot q_{cc} \cdot \Theta_M \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Nous supposons dans la suite de ce travail que cette machine thermique dispose d'une source froide isotherme à la température ambiante. Le choix d'hypothèses plus complexes et réalistes ne modifiant pas la démarche présentée ici.

Performances de l'ensemble

Si l'on s'intéresse maintenant aux performances exergetiques de l'ensemble du système, on peut reprendre tout d'abord la relation (4.17) définissant son efficacité exergetique et la détailler quelque peu :

$$\eta_{\text{II,p+M}} = \frac{\dot{W}_p + \dot{W}_M}{-\Delta_{\text{r ex}} \cdot \dot{\xi}} = \frac{\eta_{\text{II,p}} \cdot (-\Delta_{\text{r ex}} \cdot \dot{\xi}) + \eta_{\text{II,M}} \cdot \dot{Q}_{\text{cc}} \cdot \Theta_M}{-\Delta_{\text{r ex}} \cdot \dot{\xi}} = \eta_{\text{II,p}} + \eta_{\text{II,M}} \cdot \frac{q_{\text{cc}} \cdot \Theta_M}{-\Delta_{\text{r ex}}} \quad (4.26)$$

et l'on voit que le gain relatif en efficacité du à l'ajout de la machine thermique s'exprime très simplement à partir de l'efficacité de la pile seule et de celle de la machine. L'expression (4.18) du rendement exergetique de l'ensemble donne quant à elle :

$$\epsilon_{\text{II,p+M}} = \frac{\dot{W}_p + \dot{W}_M + \cancel{\dot{E}x_f}}{-\Delta_{\text{r ex}} \cdot \dot{\xi}} = \eta_{\text{II,p+M}} \quad (4.27)$$

Ce deux critères coïncidant car la température froide de la machine étant supposée égale à la température ambiante, aucune exergie thermique n'est rejetée par la machine. Passons maintenant à quelques calculs numériques simples permettant de fixer des ordres de grandeur et de d'estimer les performances de l'ensemble.

Exemple avec la pile HTCeramix

Supposons que l'on cherche à adapter le système de cycle combiné précédent à notre pile SOFC *HTCeramix*. Reprenant les chiffres détaillés dans le tableau 4.3, on sait que l'exergie thermique $q \cdot \Theta_p$ rejetée représente 35,3% de l'exergie chimique apportée par les réactifs (voir le graphique 2.22c). D'après ce même tableau, on sait que la chaleur molaire totale rejetée est égale à $q = 115,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En supposant que les trois cellules de notre pile produisent de nouveau un courant I de 40 A, on conserve la même vitesse réactionnelle que précédemment :

$$\dot{\xi} = \frac{n \cdot I}{2 \cdot F} = \frac{3 \times 40}{2 \times 96485} \simeq 6,22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

et la puissance thermique totale rejetée par la pile sera $\dot{Q} \simeq 71,7 \text{ W}$. Notons que dans ce cas, la puissance électrique produite est $\dot{W} \simeq 82,5 \text{ W}$.

En reprenant nos hypothétiques facteurs d'utilisation $U_{\text{H}_2} = 90\%$ et $U_{\text{O}_2} = 75\%$ et en supposant que le récupérateur installé dispose d'une efficacité $\mathcal{E} = 90\%$ (voir les explications au §4.2), on peut estimer la quantité de chaleur absorbée par les réactifs lors de leur passage dans la pile. Pour cela, on commence par calculer la valeur de $\Delta T = T_p - T_e$:

$$\Delta T = T_p - T_e = (1 - \mathcal{E}) \cdot (T_p - T_\infty) = (1 - 0,9) \times (750 - 25) \simeq 72,5 \text{ K} \quad (4.28)$$

Ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \Rightarrow q_{\text{anod}} + q_{\text{cath}} &= \left(\left(\frac{1}{x_{\text{O}_2, \text{air}}} - 1 \right) \cdot \frac{\overline{C}_{p, \text{N}_2}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}} + \frac{\overline{C}_{p, \text{O}_2}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}} + \frac{\overline{C}_{p, \text{H}_2}}{U_{\text{H}_2}} \right) \cdot \Delta T + \overline{\Delta C}_p \cdot (T_p - T_\infty) \\ &= \left(\left(\frac{1}{0,21} - 1 \right) \times \frac{30,76}{2 \times 0,75} + \frac{31,75}{2 \times 0,75} + \frac{29,56}{0,9} \right) \times 72,5 - 7,86 \times (750 - 25) \simeq 3,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

N'oubliant pas non plus que le récupérateur ne traite que l'air et que l'hydrogène est chauffé au contact de la pile, nous ajoutons la chaleur ainsi consommée et déterminée précédemment¹⁸, notamment dans le tableau 4.2 :

$$q_{\text{c, H}_2} = 23,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. À noter que cette quantité de chaleur est calculée sur la base d'un pincement nul entre l'hydrogène et la pile.

Par soustraction des trois quantités de chaleur précédentes, celle qui peut être utilisée pour alimenter la machine fonctionnant en cycle combiné devient

$$q_{cc} = q - (q_{\text{anod}} + q_{\text{cath}}) - q_{c,H_2} = 115,25 - 3,81 - 23,81 \simeq 87,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit 76% de la chaleur totale produite. Si notre pile produit par ailleurs un courant 40 A, cela représente une puissance thermique $\dot{Q}_{cc} \simeq 54,5 \text{ W}$. L'exergie thermique molaire disponible à la température de la pile est quant à elle $q_{cc} \cdot \Theta_p = 87,6 \times 0,709 \simeq 62,1 \text{ kJ/mol}$, soit 38,6 W pour 40 A.

Nous intéressent maintenant aux performances du circuit intermédiaire, on souhaite par exemple que 90% de l'exergie thermique fournie par la pile atteigne la machine, cela nous donne une température chaude de la machine :

$$\Theta_M = \eta_{\text{I,cc}} \cdot \Theta_p = 0,9 \times 0,709 \simeq 0,638 \Rightarrow T_M \simeq 824 \text{ K} \simeq 551^\circ\text{C}$$

On en déduit alors la valeur de la conductance molaire globale que l'on doit atteindre :

$$k_{\text{globale}} = \frac{q_{cc}}{T_p - T_M} = \frac{87,63 \times 10^3}{1023,15 - 823,85} \simeq 439,68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

En supposant que les échangeurs de la machine et de la pile disposent tous les deux d'efficacités égales à 80% ($\text{NUT} \simeq 1,6$), on peut ainsi exprimer le débit thermique molaire du fluide caloporteur :

$$k_{cc} = k_{\text{globale}} \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{E}_M} + \frac{1}{\mathcal{E}_p} - 1 \right) = 439,68 \times \underbrace{\left(\frac{1}{0,8} + \frac{1}{0,8} - 1 \right)}_{\simeq 1,5} \simeq 659,52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Les capacités thermiques molaires moyennes de nos trois gaz sur l'intervalle $[T_M; T_p]$ étant :

$$\overline{C_{p,CO_2}} = 53,63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \overline{C_{p,N_2}} = 32,37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \overline{C_{p,He}} = 20,79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

D'après la relation (4.24), le débit volumique nécessaire au transfert d'une quantité de chaleur quelconque en utilisant du dioxyde de carbone ne sera donc

$$\frac{\overline{C_{p,N_2}}}{\overline{C_{p,CO_2}}} = \frac{32,37}{53,63} \simeq 0,604$$

qu'environ 60,4% de celui nécessaire en utilisant du diazote. Si on le compare à de l'hélium cette fraction descend en dessous de 39%. Bien que ces quelques calculs simples semblent privilégier l'utilisation du CO_2 , une démarche plus complète prenant en compte les pertes de charges dans le circuit doit être menée avant de tirer des conclusions plus fermes. Il est nécessaire en effet de calculer la destruction d'exergie totale, c'est-à-dire issue des phénomènes thermiques et mécaniques, avant d'effectuer une comparaison entre les différents gaz.

De plus, nous avons basé nos calculs sur une valeur recherchée de l'efficacité exergétique du circuit intermédiaire. Dans la pratique, c'est souvent la technologie de la machine thermique utilisée qui va dicter la plage de températures de sa source chaude, d'où l'on tirera la valeur minimale requise pour la conductance thermique globale \dot{C}_{globale} .

Reprenant le cas particulier de notre pile SOFC, on peut calculer la valeur maximale du rapport :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{\xi}} = \frac{v \cdot k_{cc}}{C_p} = \frac{\frac{R \cdot T_p}{\bar{p}} \cdot k_{cc}}{C_p} = \frac{8,31445 \times 1023,15 \times 659,53}{10^5 \times 53,63} \simeq 1,046 \quad (4.29)$$

ce qui implique que pour un courant produit de 40 A, on aura et le débit volumique de CO_2 :

$$\dot{V} = 1,046 \times 6,22 \times 10^{-4} \simeq 391 \cdot \text{min}^{-1}$$

L'utilisation du diazote comme gaz caloporteur induirait un débit volumique de presque $65 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.

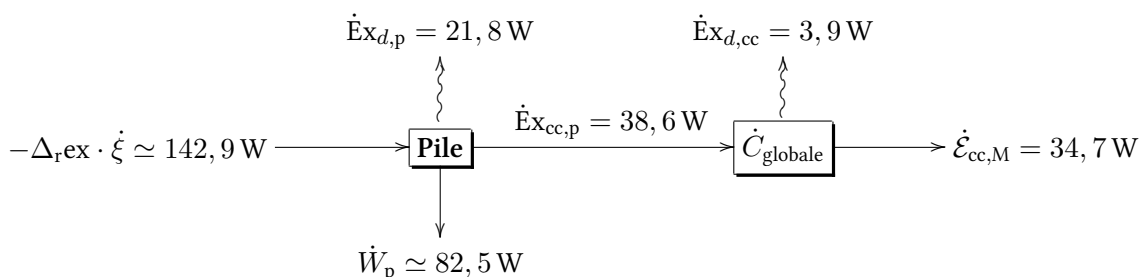


FIGURE 4.26 – Représentation des échanges de flux d'exergies au sein du système composé de la pile *HTCeramik* et du dispositif de transfert de chaleur permettant l'alimentation de la machine thermique fonctionnant en cycle combiné.

Si ces conditions de fonctionnement sont atteintes, l'exergie thermique réellement transmise à la machine sera dans cette même configuration ($I = 40 \text{ A}$) : $\dot{\mathcal{E}}_{cc,M} \simeq 34,8 \text{ W}$. Ces différents résultats sont présentés sur le schéma 4.26, et aboutissent à une efficacité exergetique brute :

$$\eta_{\Pi,cc} = \frac{\dot{W}_p + \dot{\mathcal{E}}_{cc,M}}{-\Delta_{rex} \cdot \dot{\xi}} = \frac{82,52 + 34,78}{142,95} \simeq 82,1\%$$

Les performances globales du cycle combiné vont bien entendu dépendre de celles de la machine thermique. En imaginant par exemple que cette machine ne peut convertir en travail mécanique ne serait-ce qu'un quart de l'exergie thermique qui lui est apportée ($\eta_{\Pi,M} = 25\%$), on aurait au final l'efficacité exergetique :

$$\eta_{\Pi,p+M} = \frac{\dot{W}_p + \eta_{\Pi,M} \cdot \dot{\mathcal{E}}_{cc,M}}{-\Delta_{rex} \cdot \dot{\xi}} = \frac{82,52 + 0,25 \times 34,78}{142,95} \simeq 63,8\% \quad (4.30)$$

Rapportée non plus à l'exergie mais à l'enthalpie de réaction, ces puissances utiles produites entraîneraient une efficacité énergétique :

$$\eta_{p+M} = \frac{\dot{W}_p + \eta_{\Pi,M} \cdot \dot{\mathcal{E}}_{cc,M}}{-\Delta_r h \cdot \dot{\xi}} = \frac{82,52 + 0,25 \times 34,78}{154,20} \simeq 59,1\% \quad (4.31)$$

soit un gain relatif de 12% par rapport à l'efficacité énergétique de la pile seule (voir le tableau 4.2). Une analyse vraiment complète et pertinente des performances d'un tel système doit bien entendu se baser sur des données chiffrées plus précises, issues d'une connaissance plus fine des caractéristiques et des performances des différents éléments, échangeurs et machine notamment. N'oublions pas non plus que nous avons omis dans tous ces calculs la présence d'organes de soufflage des gaz, compresseur par exemple, dont la consommation exergetique devra être prise en compte.

Malgré ces réserves, les chiffres présentés ici sont très encourageants et même si certains paramètres du système doivent être parfois nettement révisés — qu'en est-il par exemple des efficacités des échangeurs au contact de la pile et de la machine ? — il y a fort à parier que de tous les systèmes pouvant fonctionner comme source de chaleur d'un cycle combiné, la pile SOFC soit sans doute le plus prometteur¹⁹. Encore une fois, l'ensemble du système présenté ici mérite amplement que l'on y consacre une étude plus détaillée et plus profonde, tant les promesses esquissées sont intéressantes. Nous remarquerons juste pour terminer que les cycles combinés de fortes puissances installés actuellement, comme le système associant une turbine à gaz et une turbine à vapeur installé en Bretagne par la firme *General Electric*²⁰, présentent des efficacités énergétiques globales qui approchent les 58%. Même à des échelles de puissances bien moindres dans un premier temps, on peut décemment espérer dépasser ce chiffre en combinant des piles à combustible hautes températures à des machines thermiques spécifiquement conçues.

19. On peut en effet comparer, ne serait-ce que du strict point de vue exergetique, la chaleur disponible ici à des températures supérieures à $800^\circ\text{C} \Rightarrow \geq 0,722$ à celle issue par exemple des fumées d'échappement de turbines à gaz dont la température n'excède généralement pas $600^\circ\text{C} \Rightarrow \leq 0,658$.

20. Installation couplant une turbine à gaz de type 9FB et une turbine à vapeur. L'ensemble produira après sa mise en service en 2010, une puissance électrique de 430 MW :

<http://www.enerzine.com/12/6667+ge---une-turbine-a-gaz-pour-la-bretagne+.html>.

4.3.4 Synthèse sur le cycle combiné

Même si les différentes idées présentées ici n'ont fait que « survoler » le sujet très vaste et complexe des cycles combinés basés sur des piles à combustible, elles ont fait émerger quelques points importants :

1. Si les piles fonctionnant à hautes températures sont attrayantes d'un point de vue exergétique, il ne faut pas oublier que la chaleur réellement disponible pour être valorisée en travail est celle qui subsiste après les deux processus de chauffage des réactifs (dans et à l'extérieur de la pile). On ne peut donc que difficilement dissocier l'utilisation d'une machine thermique de celle d'un récupérateur, ce dernier permettant de maximiser la quantité de chaleur finalement transmise à la première.
2. Dépendantes des performances de chacun des organes moteurs (pile à combustible et machine), celles de l'ensemble du cycle combiné le sont aussi vis-à-vis des conductances toujours présentes au sein du système. Celles-ci sont en effet la source de destructions d'exergies de natures et d'intensités variables, mais que l'on cherchera toujours à minimiser.
3. Le choix de l'architecture du système telle que présentée sur la figure 4.21 est bien entendu discutable. Une autre solution que nous n'avons pas étudiée ici consiste à chauffer les réactifs directement au contact de la pile et à alimenter la machine thermique à l'aide du mélange des gaz d'échappements de la première. Au vu de ce que nous savons maintenant des modes de destruction d'exergie thermique dans les échangeurs de chaleur, on peut imaginer sans trop de difficulté que l'utilisation d'échangeurs isothermes seuls (la pile et la machine balayée par les gaz d'échappements) risque d'induire des destructions d'exergie plus importantes que dans notre cas où un échangeur contre-courant, le récupérateur, se charge à lui seul de la majeure partie de la tâche de chauffage des réactifs. Nous n'irons cependant pas plus loin dans cette direction, une comparaison plus poussée des deux configurations étant nécessaire pour étayer ce qui n'est pour l'instant qu'une intuition.
4. Enfin, une connaissance des performances typiques des piles SOFC et des machines thermiques basées par exemple sur des cycles de type Stirling peut clairement faire espérer dans le futur la mise au point de systèmes présentant des efficacités énergétiques et exergétiques très importantes, voire peut-être même inégalées à ce jour.

Passons maintenant à la dernière application pratique étudiée dans le cadre de cette thèse, la pile échangeuse de protons à basse température associée à son humidificateur d'air.

4.4 Humidificateur à membrane pour pile échangeuse de protons

4.4.1 Introduction

Le point de départ des deux applications précédentes est lié à la nécessité de conditionner en température les réactifs chimiques alimentant une pile à combustible. Ceci afin que ne soit « gaspillée », lors de ces échauffements, qu'une fraction minimale de l'exergie fournie par la réaction chimique de production du courant. Nous avons par ailleurs montré au cours du deuxième chapitre que cet effet ne concernait en fait que les piles fonctionnant à hautes températures, des piles telles que les PEMFC opérant à des températures suffisamment réduites pour que la chaleur consommée par le chauffage des réactifs soit négligeable en regard de celle rejetée par la pile.

Nous l'avons vu par ailleurs, du fait de la nature très particulière de leurs électrolytes, que les piles PEM nécessitent elles aussi que l'on conditionne leurs réactifs chimiques (air et dihydrogène le plus souvent), mais en humidité cette fois. Nous restreignant dans cette étude au seul comburant, nous chercherons donc à augmenter l'humidité spécifique de l'air alimentant la cathode de la pile²¹.

21. Il est important de noter que le conditionnement en humidité de l'un ou l'autre des gaz réactifs alimentant la pile n'exclue en aucune manière le fait de devoir aussi l'échauffer à une température proche de la sienne. Néanmoins, comme nous l'avons vu rapidement au cours du paragraphe 3.3, la quantité d'exergie nécessaire à l'augmentation de l'humidité spécifique est beaucoup plus importante que celle due au seul chauffage de l'air à humidité donnée.

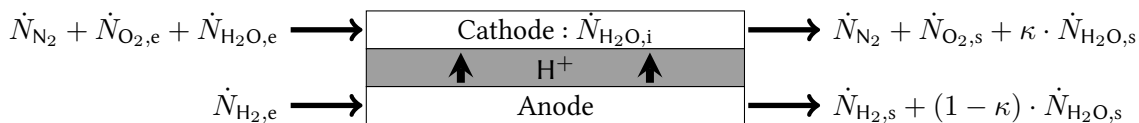


FIGURE 4.27 – Débits molaires entrant, produit et sortant d’une pile PEMFC alimentée en dihydrogène pur.

Dans ce cadre, le dernier système que nous allons étudier dans cette thèse est formé par l’association d’une pile échangeuse de protons et d’un humidificateur d’air à membrane. Cette solution technique d’humidification est privilégiée ici du fait des avantages vus au cours du chapitre précédent (§3.3) :

- simplicité de conception ;
- robustesse ;
- pas de consommation d’exergie « pure ».

De plus, nous avons vu que les principaux critères de performances exergetiques utilisés pour caractériser les échangeurs de chaleur, peuvent être transposés aux humidificateurs sans se soucier de leurs technologies constitutives respectives. Nous allons maintenant pousser plus loin l’analogie entre ces deux systèmes en utilisant une partie du formalisme propre aux échangeurs thermiques à courants parallèles pour décrire le fonctionnement des humidificateurs à membranes. Avant cela néanmoins, il peut être intéressant de détailler le contexte scientifique dans lequel une étude comme celle-ci a pu émerger.

4.4.2 Contexte scientifique : le projet PACTE

L’intérêt pour l’étude de l’humidificateur à membrane et de ses interactions avec un système pile à combustible est né des travaux effectués dans le cadre du projet PACTE²² (Pile À Combustibles adaptés aux Températures Extrêmes), mené d’abord au sein du laboratoire LzES puis à partir du premier janvier 2008 au sein du département ENISYS de l’institut FEMTO-ST. Outre ce laboratoire, le projet incluait la participation d’*Air Liquide* en tant que partenaire industriel et faisait partie du programme scientifique de l’institut FCLAB.

Bien résumé par son acronyme, l’objectif de ce projet était l’étude et l’amélioration du fonctionnement de la pile PEMFC Mobixane dans des ambiances à température élevée, mais surtout très basse. Fabriquée par la société *Axane*, elle-même filiale d’*Air Liquide*, la pile Mobixane²³ est un système produisant une puissance électrique de 2,5 kW en consommant le couple dihydrogène/air. Parmi tous les problèmes rencontrés par un système de ce type fonctionnant à températures basses, en pratique jusqu’à -20°C , celui posé par la présence d’eau liquide en son sein implique entre autres une étude du fonctionnement de l’humidificateur d’air. Des études à la fois théoriques et expérimentales ont été menées dans ce cadre et ont abouti à un certain nombre de conclusions intéressantes concernant le fonctionnement actuel et les améliorations souhaitables du système d’humidification d’air de cette pile. Certains des résultats présentés ici sont issus, directement ou non, des travaux effectués dans le cadre de ce projet [143, 193–196].

4.4.3 Analyse préalable : le bilan d’eau d’une pile PEMFC

Production d’eau et coefficient de partage

Avant tout autre type de calcul, il est important d’établir le bilan d’eau d’une pile PEMFC afin de savoir exactement ce dont nous disposons pour obtenir ce dont nous avons besoin. Comme nous l’avons expliqué au §1.3.2, l’eau est produite au sein d’une pile échangeuse de protons à la cathode de celle-ci. Étant donné le coefficient stœchiométrique de l’eau égal à l’unité dans la réaction (1.12) permettant la production de courant, le débit molaire d’eau synthétisé au cœur de la pile est égal à la vitesse réactionnelle :

$$\dot{N}_{H_2O,i} = \dot{\xi} = \frac{n \cdot I}{2 \cdot F}$$

22. Projet soutenu par l’Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre de son programme PAN-H dédié à la « filière hydrogène ».

23. Présentées sur les photographies 1.23a et 3.2c.

avec $\dot{\xi}$ la vitesse réactionnelle, n le nombre de cellules de la pile et I l'intensité électrique produite. On suppose par ailleurs, comme présenté schématiquement sur la figure 4.27, que l'on humidifie seulement l'air d'entrée à l'aide d'un débit d'eau lié au débit d'air par :

$$x_{\text{H}_2\text{O},e} = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e}}{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} + \dot{N}_{\text{air}}} \Rightarrow \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot \dot{N}_{\text{air}} \quad (4.32)$$

avec $x_{\text{H}_2\text{O},e}$ la fraction molaire d'eau en entrée de la cathode, dépendante de la consigne d'humidité fixée à cet endroit. En reprenant le même type de données d'entrée que dans l'exemple numérique du §3.3 et en appelant φ_p l'hygrométrie imposée en entrée de la cathode, on obtient la valeur de cette fraction molaire :

$$x_{\text{H}_2\text{O},e} = \frac{p_v}{p} = \frac{\varphi_p \cdot p_{\text{sat}}(T_p)}{p} \Rightarrow x_{\text{N}_2,e} + x_{\text{O}_2,e} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O},e} \quad (4.33)$$

avec p la pression d'admission de la pile. En appelant $x_{\text{O}_2,\text{air}} \simeq 21\%$ la fraction molaire de dioxygène dans l'air, on obtient les fractions molaires de O_2 et N_2 à l'entrée de la cathode :

$$x_{\text{O}_2,e} = \frac{x_{\text{O}_2,\text{air}}}{1 + \frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},e}}} \quad x_{\text{N}_2,e} = 1 - x_{\text{O}_2,e} - x_{\text{H}_2\text{O},e} \quad (4.34)$$

Les débits molaires de dioxygène et de diazote sont, comme dans n'importe quelle autre pile utilisant de l'air comme comburant, fonction du facteur d'utilisation $U_{\text{O}_2} \leq 1$ et de la composition de l'air. Cela nous donne :

$$\dot{N}_{\text{O}_2,e} = \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}} \quad \dot{N}_{\text{N}_2} = \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}}} - 1 \right) \cdot \dot{N}_{\text{O}_2,e} \quad \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot \underbrace{\left(\dot{N}_{\text{O}_2,e} + \dot{N}_{\text{N}_2} \right)}_{=\dot{N}_{\text{air}}} \quad (4.35)$$

Du fait de la production de courant électrique par la pile, la cathode est le siège d'une consommation de dioxygène et le débit molaire de celui-ci en sortie devient :

$$\dot{N}_{\text{O}_2,s} = \left(\frac{1}{U_{\text{O}_2}} - 1 \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2} \quad (4.36)$$

le débit molaire de diazote étant pour sa part invariant. Quant au débit molaire d'eau porté par l'échappement de la cathode, il est donné par :

$$\kappa \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s} = \kappa \cdot \left(\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} + \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},i} \right) \quad (4.37)$$

La répartition entre la quantité d'eau rejetée par la cathode et celle rejetée par l'anode est décrite ici par le *coefficient de partage* $\kappa \leq 1$ (voir son illustration sur la figure 4.27). Un coefficient de partage égal à l'unité signifie que toute l'eau produite et entrante dans la pile est évacuée par la seule cathode. Si $\kappa = 0$, au contraire, l'écoulement de gaz s'échappant de la cathode et totalement sec et l'eau évacuée ne l'est que par l'anode. Le coefficient de partage, tel que nous venons de le définir, est parfois remplacé dans la littérature par un coefficient de transfert d'eau α , tel que défini par exemple par COLINART *et al.* [62] :

$$\alpha = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s,\text{anod}}}{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},i}} \quad (4.38)$$

Soit le rapport de la quantité d'eau sortant de l'anode à la quantité d'eau produite à l'intérieur de la pile. Notons enfin que nous ne nous intéressons ici qu'au seul bilan de matière et que tous ces débits peuvent pour l'instant être indifféremment de nature liquide ou gazeuse.

Approvisionnement de l'humidificateur

Quel que soit le type d'humidificateur utilisé, celui-ci devra pouvoir mélanger au débit d'air entrant \dot{N}_{air} le débit $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e}$ calculé précédemment. Pour cela, il doit consommer l'eau rejetée par la pile, c'est-à-dire $\kappa \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s}$ si l'on se cantonne à l'écoulement sortant de la cathode. La question qui se pose alors, et qui concerne la faisabilité du procédé, est celle de la valeur du rapport :

$$\begin{aligned} \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e}}{\kappa \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s}} &= \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e}}{\kappa \cdot (\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} + \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},i})} = \frac{1}{\kappa \cdot \left(1 + \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},i}}{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e}}\right)} = \frac{1}{\kappa \cdot \left(1 + \frac{\dot{\xi}}{\frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1-x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot \dot{N}_{\text{air}}}\right)} \\ &= \frac{1}{\kappa \cdot \left(1 + \frac{1-x_{\text{H}_2\text{O},e}}{x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot x_{\text{O}_2,\text{air}} \cdot U_{\text{O}_2}}\right)} = \frac{1}{\kappa \cdot \left(1 + 2 \cdot x_{\text{O}_2,\text{air}} \cdot U_{\text{O}_2} \cdot \frac{1-x_{\text{H}_2\text{O},e}}{x_{\text{H}_2\text{O},e}}\right)} \end{aligned} \quad (4.39)$$

qui doit toujours être inférieure à l'unité pour que l'humidificateur dispose de suffisamment d'eau pour accomplir son travail. Ceci nous permet d'obtenir une valeur minimale pour le coefficient de partage, en deçà de laquelle le système d'humidification ne peut pas fonctionner sans apport extérieur d'eau :

$$\kappa_{\min} = \frac{1}{1 + 2 \cdot x_{\text{O}_2,\text{air}} \cdot U_{\text{O}_2} \cdot \frac{1-x_{\text{H}_2\text{O},e}}{x_{\text{H}_2\text{O},e}}} \quad (4.40)$$

Nous avons représenté sur le graphique de la figure 4.28a l'évolution de cette valeur minimale de κ en fonction du facteur d'utilisation de l'oxygène et de l'hygrométrie imposée en entrée de la cathode et ce, pour une pile fonctionnant à 70°C et à pression atmosphérique. À noter que nous ne pouvons cependant par l'interpréter pour le moment, sans nous intéresser avant à la phase de l'eau rejetée.

Phase de l'eau rejetée

Supposons maintenant que l'écoulement s'échappant de la cathode est uniquement de nature gazeuse. Dans ce cas, la fraction molaire maximale d'eau est donnée par la pression de saturation à la température de la pile. En considérant que notre écoulement est bel en bien saturé en eau à la sortie de la cathode, on aura :

$$\varphi_p = 1 \Rightarrow x_{\text{H}_2\text{O},s} = \frac{p_{\text{sat}}(T_p)}{p} \quad (4.41)$$

soit une valeur égale à environ 31% pour une pression de sortie égale à la pression atmosphérique et une température de pile de 70°C. On peut par ailleurs exprimer cette même fraction molaire à partir des différents débits molaires de sortie :

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{O},s} &= \frac{\kappa \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s}}{\kappa \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s} + \dot{N}_{\text{O}_2,s} + \dot{N}_{\text{N}_2}} \Rightarrow \kappa = \frac{x_{\text{H}_2\text{O},s}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},s}} \cdot \frac{\dot{N}_{\text{O}_2,s} + \dot{N}_{\text{N}_2}}{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O},s}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},s}} \cdot \frac{\dot{N}_{\text{O}_2,s} + \dot{N}_{\text{N}_2}}{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} + \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},i}} \\ &= \frac{x_{\text{H}_2\text{O},s}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},s}} \cdot \frac{\left(\frac{1}{U_{\text{O}_2}} - 1\right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2} + \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}}} - 1\right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}}}{\frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1-x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot \left(\frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}} + \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}}} - 1\right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}}\right) + \dot{\xi}} \\ \kappa &= \frac{x_{\text{H}_2\text{O},s}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},s}} \cdot \frac{\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}} \cdot U_{\text{O}_2}} - 1}{2 + \frac{1}{1-x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot \frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}} \cdot U_{\text{O}_2}}} \end{aligned} \quad (4.42)$$

et le coefficient de partage ainsi défini ne dépend plus que du facteur d'utilisation du comburant et de l'humidité de l'air en entrée de la cathode. Nous avons tracé sur la figure 4.28b l'évolution de ce coefficient de partage κ en fonction de U_{O_2} et de l'hygrométrie φ_p à l'entrée de la cathode pour une pile fonctionnant à 70°C et de manière isobare à pression atmosphérique. On constate sur ce graphique que κ évolue en sens inverse de U_{O_2} , ce qui signifie qu'une augmentation du débit d'air d'alimentation entraîne une augmentation de la fraction d'eau évacuée à

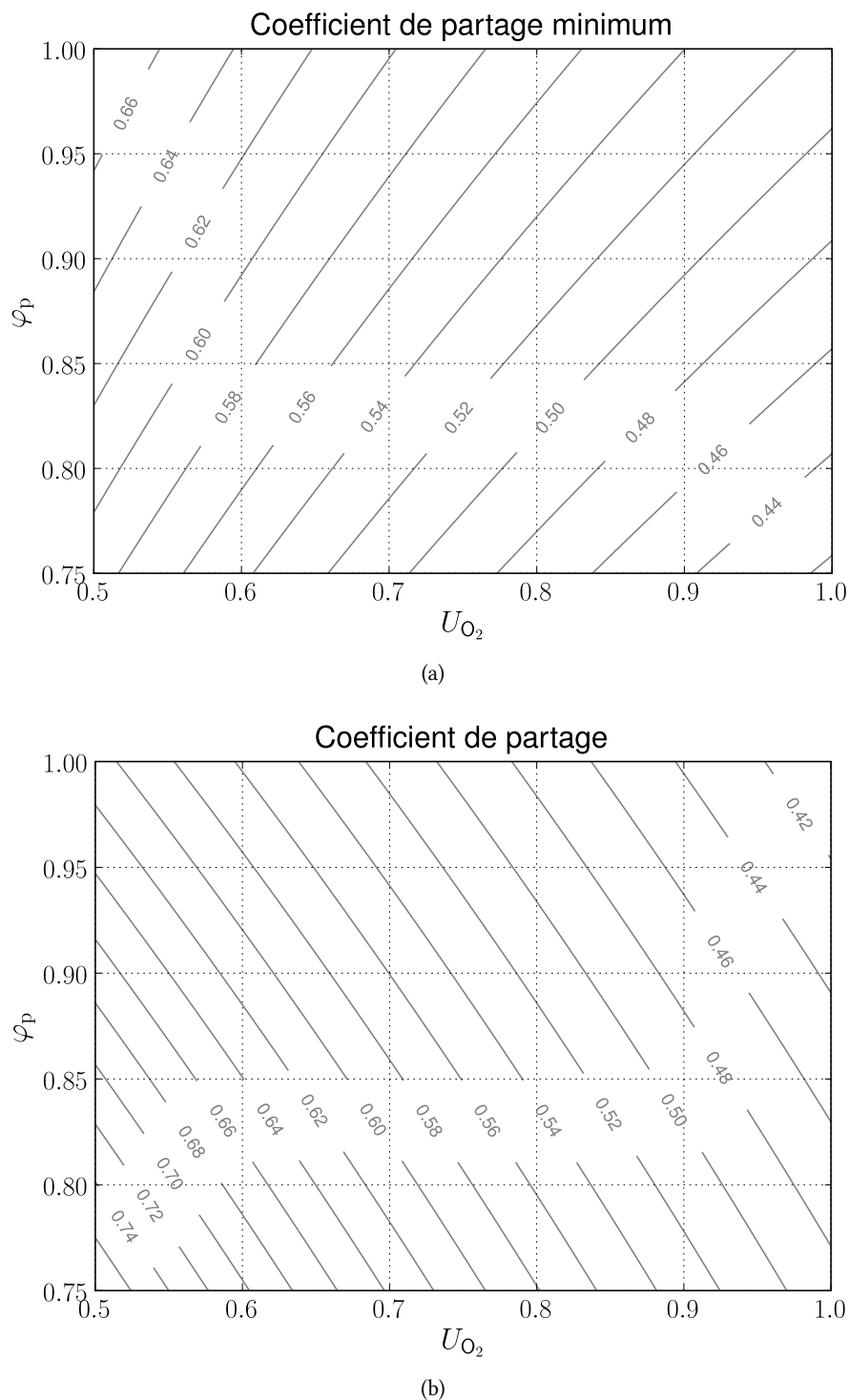


FIGURE 4.28 – (a) Valeur minimale κ_{\min} du coefficient de partage pour que l'eau s'échappant de la cathode suffise à l'alimentation de l'humidificateur traitant l'air entrant au contact de cette même électrode. La température de la pile est ici fixée à 70°C et sa pression de fonctionnement est supposée égale à la pression ambiante. (b) Coefficient de partage κ correspondant à des échappements uniquement gazeux en fonction du facteur d'utilisation de l'oxygène U_{O_2} et de l'hygrométrie φ_p de l'air à l'entrée de la cathode. La pile en question est sensée fonctionner à une température de 70°C et à une pression uniforme égale à la pression atmosphérique.

la cathode, résultat qui semble logique. Par ailleurs, le coefficient de partage diminue avec l'hygrométrie d'entrée ce qui implique qu'un écoulement plus humide à l'entrée de la cathode va, à débit d'air constant, augmenter la fraction de l'eau évacuée à l'anode, résultat là encore compréhensible si l'on garde à l'esprit le fait que le débit d'eau vapeur évacué à la cathode est limité par la pression de saturation.

Le coefficient de partage que nous venons de calculer désigne donc la fraction de l'eau évacuée par la pile qui le sera du côté de sa cathode, en supposant que toute cette eau rejetée ne l'est que sous forme de vapeur. Dans la pratique, nous avons vu au cours du §3.3 que la quantité d'eau transférée d'une électrode à l'autre est la résultante de deux processus contradictoires :

1. L'*électro-osmose* qui a tendance à entraîner l'eau dans le sens des ions H^+ , c'est-à-dire de l'anode vers la cathode.
2. La *contre-diffusion* qui, du fait de la différence de concentration en eau entre les deux côtés de l'électrolyte — on rappelle que l'eau est ici produite à la cathode — aura tendance à induire un transfert d'eau en sens inverse, c'est-à-dire de la cathode vers l'anode.

Quoi qu'il en soit, la valeur réelle du coefficient de partage dans un pile PEMFC sera le résultat direct des deux processus précédents et pourra différer grandement de la valeur que nous venons de calculer. Deux cas peuvent alors apparaître :

1. $\kappa_{\text{réel}} > \kappa_{\text{calculé}}$: la quantité d'eau réellement évacuée à la cathode est donc supérieure à celle calculée en utilisant la relation (4.42). Le coefficient de partage calculé étant issu de la quantité maximale d'eau sous forme vapeur que peut évacuer la cathode de la pile, cette situation correspond à la présence d'une phase liquide à la sortie de cette même électrode.
2. $\kappa_{\text{réel}} < \kappa_{\text{calculé}}$: la quantité d'eau réellement rejetée à la sortie de la cathode est inférieure à la valeur calculée : le gaz s'échappant de cet endroit n'est donc pas saturé en eau ($\varphi < 1$).

En poussant le résultat un peut plus loin, il est possible de relier la différence entre les coefficients de partage calculé et mesuré à la quantité d'eau liquide rejetée par la cathode. En effet, la connaissance de $\kappa_{\text{réel}}$ nous dit que le débit molaire d'eau sortant de la cathode est $\kappa_{\text{réel}} \cdot \dot{N}_{H_2O,s}$ avec $\dot{N}_{H_2O,s}$ que l'on sait calculer à partir de la production d'eau dans la pile et de l'humidité de l'air entrant à la cathode. Nous savons par ailleurs que la quantité maximale d'eau évacuée sous forme de vapeur est $\kappa_{\text{calculé}} \cdot \dot{N}_{H_2O,s}$ ce qui nous permet d'identifier la quantité d'eau liquide rejetée à :

$$\dot{N}_{H_2O,s,liq} = (\kappa_{\text{réel}} - \kappa_{\text{calculé}}) \cdot \dot{N}_{H_2O,s}$$

Enfin, il peut être intéressant de croiser les résultats concernant la phase de l'eau rejetée avec ceux relatifs au domaine de fonctionnement de l'humidificateur, notamment le coefficient κ_{min} . Ainsi, en retranchant ce coefficient de partage minimum de celui issu d'un fonctionnement avec des rejets uniquement gazeux, on obtient une délimitation de la plage de paramètres dans laquelle l'humidificateur peut fonctionner à l'aide de la seule phase gazeuse sortant de la cathode. Le résultat en question est présenté sur la figure 4.29. Lorsque $\kappa_{\text{calculé}} - \kappa_{\text{min}}$ est positif, cela signifie que la consommation de l'eau contenue de la seule phase gazeuse peut permettre l'alimentation de l'humidificateur. Dans le cas contraire, c'est-à-dire ici si le débit d'air est trop faible ou que l'air d'alimentation est trop humide, la seule phase gazeuse rejetée par la cathode ne suffit pas et l'humidificateur devra consommer une quantité d'eau liquide. Ce résultat s'explique par le fait qu'un écoulement d'air de débit faible ne peut logiquement véhiculer que peu d'eau, et que la hausse de l'humidité d'entrée induit bien entendu une consommation plus importante d'eau pour conditionner l'air d'alimentation.

Concernant ces bilans d'eau, remarquons au final trois choses importantes :

1. Le bilan d'eau et le coefficient de partage que nous venons de définir sont nécessaires pour connaître la quantité d'eau réellement disponible pour le travail d'humidification. Le fait de savoir si cette eau est rejetée par la cathode à l'état liquide ou vapeur est subordonnée à la connaissance de la valeur réelle du coefficient de partage, notée $\kappa_{\text{réel}}$. Par ailleurs, la phase de l'eau alimentant l'humidificateur, qui va dicter en partie son mode de fonctionnement, est elle aussi imposée par les paramètres de fonctionnement de la pile. En toute généralité, un humidificateur d'air qui n'est alimenté que par de la vapeur d'eau n'est pas forcément adapté à toutes les piles et pour une pile donnée, à toute la plage de fonctionnement de celle-ci.
2. La détermination expérimentale de la valeur du coefficient κ n'est pas une tâche aisée et nécessite l'utilisation de capteurs d'humidité sur l'entrée de la cathode et les sorties des deux électrodes²⁴ [62].

²⁴. La présence d'une éventuelle phase liquide à la sortie de chacune de ces électrodes ne faisant que compliquer la démarche expérimentale en question.

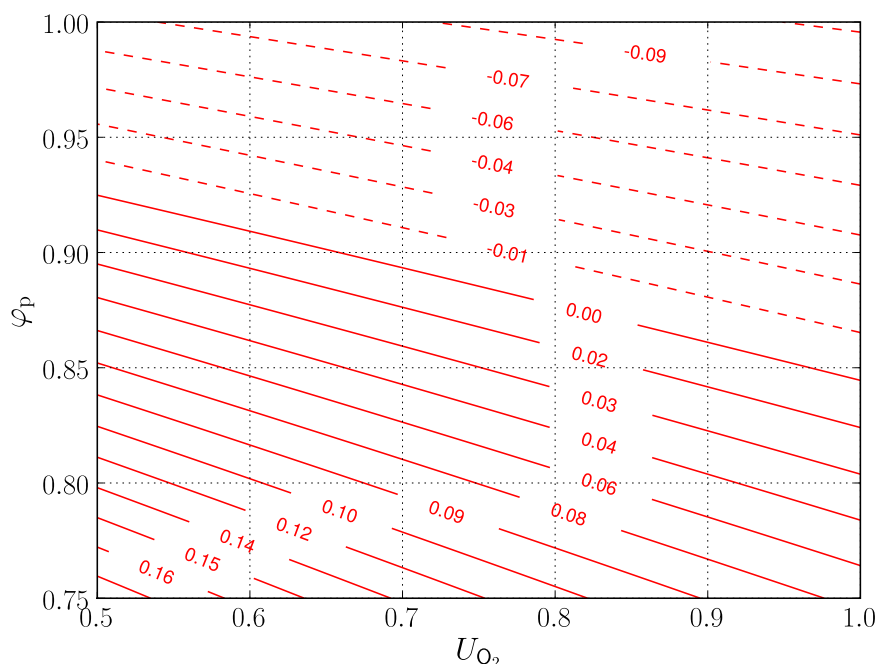


FIGURE 4.29 – Différence entre le coefficient de partage calculé sur la base de rejets d’eau uniquement sous forme gazeuse et celui, noté κ_{\min} , délimitant la plage de fonctionnement viable pour un système d’humidification d’air n’utilisant pour s’alimenter que la sortie de la cathode. La zone de valeurs positives correspond à une humidification possible en n’utilisant que la phase gazeuse. La zone de valeurs négatives indique au contraire quand il est nécessaire d’utiliser aussi la phase liquide pour l’humidification.

3. Les fractions respectives d’eau évacuées en phase liquide ou gazeuse vont non seulement influencer sur la manière de les utiliser au sein d’un organe d’humidification, mais vont aussi intervenir dans le bilan thermique global de la pile par l’intermédiaire de chaleur latente de vaporisation L_v . En effet, alors que dans le cas d’une pile fonctionnant à haute température le problème de la phase des produits de réaction de ne pose pas (tous sont sous forme de gaz), la quantité de chaleur réellement rejetée par une pile opérant à basse température sera fonction des quantités d’eau respectivement rejetées sous forme de liquide ou de vapeur²⁵.

Le problème de la gestion de l’eau dans les piles PEM est un de ceux qui suscite le plus de questions, de difficultés et de travaux de recherche. Nous n’avons fait ici que survoler cette problématique en nous concentrant sur les points importants pour la suite de notre analyse, c’est-à-dire la quantité d’eau réellement disponible pour un système d’humidification et la phase de l’eau en question. Passons maintenant aux moyens de transférer cette quantité d’eau des gaz d’échappement à l’air d’admission, c’est-à-dire à l’humidificateur en lui-même.

4.4.4 L’humidificateur à membrane : analogie avec les échangeurs de chaleur

Comme nous l’avons rapidement vu au cours du chapitre précédent, un humidificateur à membrane fonctionne globalement comme un échangeur de chaleur traditionnel, à ceci près que c’est l’eau et non plus la chaleur que l’on cherche à transférer entre deux écoulements distincts. Une configuration possible utilise un écoulement humide, typiquement le gaz de sortie de la cathode de la pile, pour humidifier l’air alimentant cette même électrode, le tout pouvant être représenté comme sur le schéma de la figure 4.30. Des systèmes disponibles sur le marché, tels que ceux commercialisés par la société *Permapure*²⁶ sont basés sur ce principe. Le gaz humide sorti de la cathode s’assèche alors progressivement au contact d’une membrane en Nafion[®]. L’eau est alors diffusée par différence de concentration vers l’écoulement sec [53, 156]. La paroi étanche mais conductrice de chaleur utilisée dans les échangeurs thermiques est ici remplacée par une membrane d’échange assurant le transfert de l’eau d’un

²⁵. La valeur de l’enthalpie de réaction $\Delta_r h$ étant dépendante de la phase de l’eau produite, comme expliqué au cours du deuxième chapitre.

²⁶. permapure.com/products.htm

écoulement à un autre par un phénomène de diffusion. La ressemblance frappante avec le fonctionnement d'un échangeur de chaleur classique induit la possibilité de faire s'écouler les deux fluides à contre-courant ou dans une configuration co-courant comme présentée sur le schéma 4.30. L'analogie entre ces deux systèmes ne peut cependant pas être maintenue éternellement, comme nous allons le voir tout de suite.

Phénomènes de transfert d'eau

Échangeur de chaleur Même s'ils se basent sur des modes de fonctionnement respectifs très similaires, les humidificateurs et échangeurs de chaleur voient leurs processus de transfert différer quelque peu lorsque l'on se rapproche d'une échelle de description locale. Ainsi on peut reprendre le mode de transfert de chaleur entre deux écoulements au sein d'un échangeur thermique et considérer la signification du coefficient d'échange globale h . Comme présenté sur la figure 4.31a, le transfert de chaleur se fait au travers d'une surface d'échange \mathcal{S} par l'intermédiaire de trois phénomènes :

1. Un échange convectif entre l'écoulement chaud et le côté de la paroi qui vient à son contact (zone notée i sur le schéma 4.31a).
2. Un transfert conductif au travers de la paroi (zone ii sur le schéma 4.31a).
3. Un second échange convectif entre l'autre côté de la paroi (zone notée iii sur le schéma 4.31a).

Humidificateur d'air Le transfert d'eau entre les deux écoulements gazeux d'un humidificateur à membrane obéit lui aussi à trois phénomènes successifs :

1. L'*adsorption* de l'eau à la surface de la membrane d'échange (zone notée i sur le schéma 4.31b). Le débit d'eau échangé localement est alors supposé proportionnel à la différence entre l'humidité spécifique ω_{hum} dans l'écoulement le plus humide et celle prise dans le même fluide mais au niveau de la membrane, notée $\omega_{\text{paroi,hum}}$:

$$\dot{m} = k_{\text{hum}} \cdot \mathcal{S} \cdot (\omega_{\text{hum}} - \omega_{\text{paroi,hum}})$$

avec k_{hum} qui est ici un coefficient de transfert de matière, exprimé en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. La diffusion par gradient de concentration de l'eau vers l'écoulement le plus sec (zone ii sur le schéma 4.31b), diffusion que l'on peut représenter par une loi de FICK très ressemblante à la loi de FOURIER précédente,

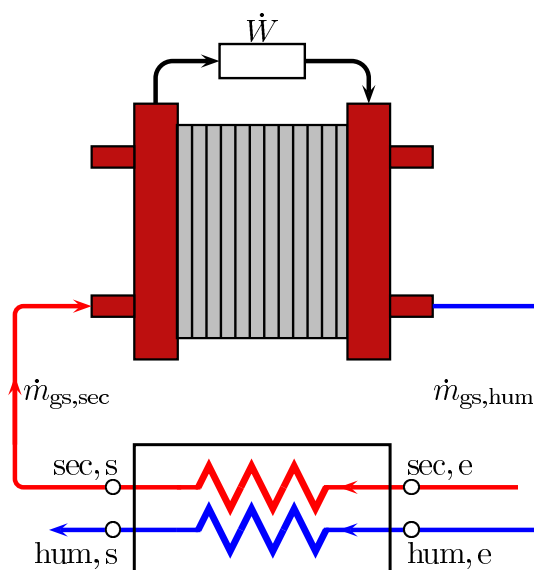


FIGURE 4.30 – Représentation schématique du fonctionnement d'un humidificateur d'air à membrane par une pile PEMFC. Le gaz sortant de la cathode sert ici à humidifier l'air d'admission destiné à y entrer.

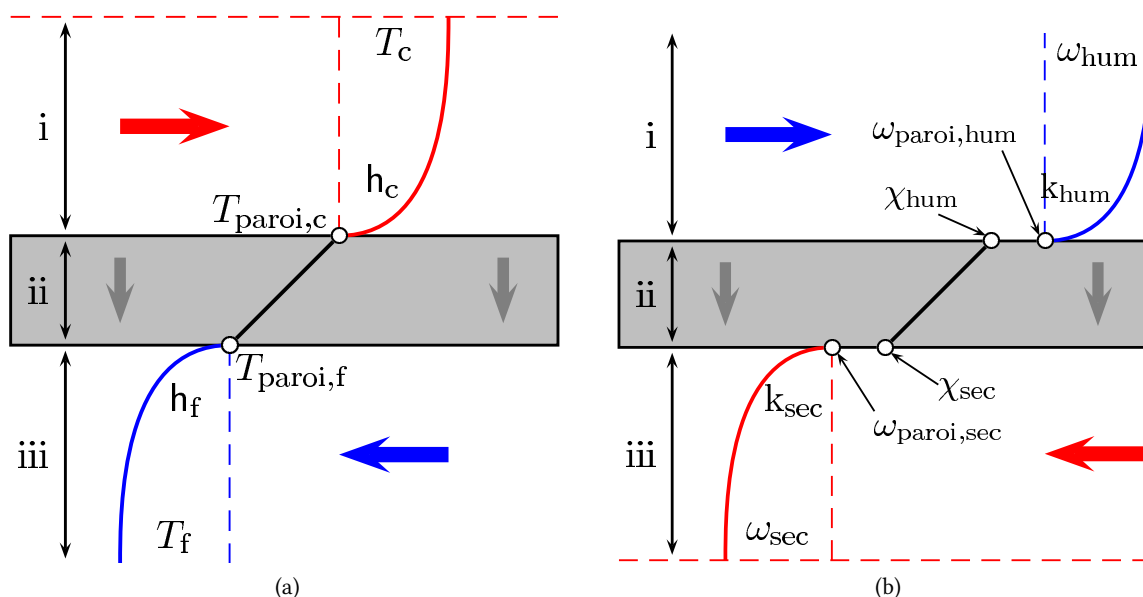


FIGURE 4.31 – (a) Représentation des phénomènes de transfert de chaleur au sein d’un échangeur de chaleur contre-courant. (b) Représentation des transferts d’eau entre un écoulement humide et un écoulement sec au sein d’un humidificateur à membrane fonctionnant à contre-courant.

mais exprimée ici à partir de la teneur en eau notée χ [105] :

$$\dot{m} = \mathcal{D}' \cdot \frac{\mathcal{S}}{e} \cdot (\chi_{hum} - \chi_{sec})$$

La teneur en eau χ est en fait définie de manière strictement identique à l’humidité spécifique ω : $\chi = m_{H_2O}/m_{ms}$ à ceci près que la masse sèche est maintenant celle du matériau solide composant la membrane. Du fait des phénomènes microscopiques très différents régissant la teneur en eau d’un solide et le mélange de vapeur d’eau avec un autre gaz, nous avons préféré ici utiliser deux notations différentes même si celles-ci se rapportent à une seule et même grandeur. Le coefficient \mathcal{D}' est ici le coefficient de diffusion de l’eau dans la membrane, exprimé en $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$. Il peut bien entendu être relié au coefficient de diffusion \mathcal{D} présent dans la loi de FICK, et exprimé en $m^2 \cdot s^{-1}$.

3. La *désorption* de l’eau de la membrane vers l’écoulement le plus sec (zone notée iii sur la figure 4.31b) :

$$\dot{m} = k_{sec} \cdot \mathcal{S} \cdot (\omega_{paroi,sec} - \omega_{sec})$$

Comme on peut le noter lors de la comparaison des schémas 4.31a et 4.31b, la principale différence entre les processus de transfert d’eau et de chaleur provient de la non continuité de la teneur en eau aux interfaces gaz/membrane. Alors qu’à la paroi d’un échangeur de chaleur le fluide est sensé être en équilibre thermique avec celle-ci (égalité des températures), il n’en est pas de même des teneurs en eau respectives dans l’air humide et dans la membrane d’échange.

Pour un matériau solide pouvant contenir une certaine quantité d’eau, comme c’est le cas de notre membrane d’échange, la valeur de la teneur χ est en fait reliée à l’*activité chimique* de l’eau dans ce matériau, définie initialement par un rapport de *fugacités*²⁷. Dans le cas d’un matériau solide, il est difficile de donner une interprétation physique simple de l’activité chimique d’un élément absorbé en son sein. Il est cependant possible, lorsqu’un équilibre des potentiels chimiques est atteint – c’est-à-dire lorsqu’aucun transfert de matière n’a lieu – de relier cette activité dans le solide à celle dans l’air ambiant. Ainsi, lorsque le matériau est en équilibre thermodynamique (c’est-à-dire dans ce cas simultanément thermique et chimique) avec son milieu extérieur, l’activité chimique de

27. Ayant la même dimension qu’une pression, la *fugacité* est la grandeur qui permet de manière très générale de déterminer le potentiel chimique μ d’un composant de phase quelconque. Coïncidant avec la pression partielle dans le cas d’un gaz parfait, elle peut prendre des formes plus complexes par exemple dans le cas de phases condensées.

l'eau est la même dans le solide et dans le milieu ambiant. Or, dans le cas d'un gaz supposé parfait, l'activité de l'eau est égale à l'hygrométrie φ (définie page 107) :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi = \frac{p_v}{p_{\text{sat}}(T)} \quad (4.43)$$

Le maintien d'un échantillon du matériau en question dans une enceinte dans laquelle on contrôle à la fois la température et l'humidité relative permet l'identification de cette dernière à l'activité de l'eau dans le matériau. La fonction qui relie les valeurs de χ et de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ est appelée *isotherme de sorption*. Elle est obtenue en pratique en reproduisant les conditions expérimentales que nous venons de décrire, une mesure de la masse de l'échantillon permettant la vérification de l'équilibre chimique du matériau avec l'air de l'enceinte. Les isothermes de sorption sont généralement des fonctions croissantes de l'activité chimique de l'eau.

Ainsi, pour une activité chimique de l'eau faible, le matériau ne peut contenir qu'une quantité limitée d'eau. Si cette activité augmente, la quantité d'eau stockée dans le matériau augmente elle aussi jusqu'à atteindre une valeur maximale lorsque $a_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$, situation correspondante à une impossibilité d'évacuer plus d'eau, le milieu ambiant étant saturé ($\varphi = 1$).

Tout ceci implique non seulement une plus grande difficulté à déterminer la valeur du coefficient d'échange global d'eau k :

$$\dot{m} = k \cdot S \cdot (\omega_{\text{hum}} - \omega_{\text{sec}}) \quad (4.44)$$

mais aussi le fait que cette valeur va dépendre de manière directement de l'activité de l'eau dans la membrane, c'est-à-dire de la courbe de sorption du matériau la constituant.

Dans la pratique cependant, ce coefficient est identifié expérimentalement par mesures directes des humidités en entrée et sortie des deux écoulements gazeux [45]. En supposant que l'on connaisse la valeur de k , comment dimensionner l'humidificateur ? Avant de répondre à cette question, nous allons nous arrêter une dernière fois sur le problème de la phase de l'eau consommée par l'humidificateur.

Fonctionnement à membrane saturée Les démonstrations précédentes et ultérieures sont toutes basées sur le principe d'utilisation de la vapeur d'eau contenue dans l'air d'échappement de la pile pour humidifier son air d'admission. Comme nous le venons de le voir, si l'humidificateur utilisé pour cela est de type « membranaire », ce transfert d'un écoulement à l'autre induit deux phénomènes d'*adsorption* et de *désorption* dont nous verrons dans la suite qu'ils sont équivalents, d'un point de vue thermodynamique c'est-à-dire macroscopique, à des changements de phase, respectivement de *condensation* et d'*évaporation*. Le coefficient global d'échange de matière entre les deux écoulements, noté ici k , est alors dépendant du coefficient \mathcal{D}' de diffusion d'eau dans la membrane et de la teneur en eau moyenne de celle-ci, qui conditionne par l'intermédiaire de la courbe de sorption du matériau, le flux d'eau échangé entre la membrane et chacun des écoulements.

Parallèlement à ce fonctionnement basé uniquement sur l'utilisation de gaz, il est possible préalablement à l'introduction au contact de la membrane, de condenser une partie de la vapeur contenue dans l'air humide sorti de la pile ; ou d'utiliser le débit de liquide sorti directement de cette dernière. La membrane est alors directement imprégnée d'eau liquide, ce qui intensifie le transfert d'eau à l'écoulement sec et ce, pour trois raisons distinctes :

- la résistance au transfert d'eau entre l'écoulement humide et la membrane disparaît ;
- la membrane étant gorgée d'eau, elle n'est plus le siège de phénomènes de diffusion par gradient de concentration, phénomènes dont on sait qu'il sont souvent « limitants » d'un strict point de vue cinétique ;
- le contenu en eau χ de la membrane étant très fortement augmenté, l'activité chimique $a_{\text{H}_2\text{O}}$ tend vers l'unité et le phénomène de transfert entre la membrane et l'écoulement est lui aussi accéléré.

Pour toutes ces raisons, la densité surfacique de flux d'eau entre la membrane et l'écoulement humide est très fortement augmentée, réduisant d'autant la surface de membrane nécessaire à l'humidification d'un débit gazeux donné. Il est donc beaucoup plus intéressant de faire fonctionner un humidificateur en l'alimentant directement en eau liquide qu'à l'aide de « vapeurs sèches²⁸ » seulement. Malgré cela, nous ne pourrions malheureusement

28. Expressions qui, tenant presque de l'oxymore, désigne dans le vocabulaire des turbines à vapeur la vapeur d'eau dénuée de gouttelettes d'eau liquide [9].

pas aborder ce mode de fonctionnement dans le cadre de cette thèse, l'introduction de changements de phase dans le formalisme global amenant beaucoup de complications et de questions supplémentaires. Il nous a paru néanmoins important de mentionner cette possibilité, tout en espérant pouvoir y adapter dans le futur la méthode d'analyse développée par la suite.

En nous bornant donc au seul fonctionnement à l'aide d'écoulements gazeux, voyons maintenant comment dimensionner notre humidificateur à membrane.

Efficacités et dimensionnement

Efficacité et nombre d'unités de transfert d'eau En appelant respectivement $\dot{m}_{\text{gs, hum}}$ et $\dot{m}_{\text{gs, sec}}$ les débits de gaz sec²⁹ de chaque côté de la membrane d'humidification, la quantité d'eau délivrée par l'écoulement humide, notée ici tout simplement \dot{m} , peut s'écrire à l'aide de la différence d'humidités spécifiques entre l'entrée et la sortie du canal de gaz humide (relation (3.8) page 106) :

$$\dot{m} = \dot{m}_{\text{gs, hum}} \cdot (\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{hum, s}}) = \dot{m}_{\text{gs, hum}} \cdot \Delta\omega_{\text{hum}}$$

Cette quantité d'eau étant transférée à l'écoulement le plus sec, elle va augmenter la valeur de l'humidité spécifique de celui-ci de la valeur $\Delta\omega_{\text{sec}}$ donnée par :

$$\dot{m} = \dot{m}_{\text{gs, sec}} \cdot (\omega_{\text{sec, s}} - \omega_{\text{sec, e}}) = \dot{m}_{\text{gs, sec}} \cdot \Delta\omega_{\text{sec}}$$

Par ailleurs, comme c'est le cas pour le flux de chaleur dans un échangeur thermique (relation (C.16) page 213), le débit maximal d'eau transféré sera fonction du plus faible des débits de gaz sec :

$$\dot{m}_{\text{max}} = \dot{m}_{\text{gs, min}} \cdot (\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{sec, e}}) \quad \dot{m}_{\text{gs, min}} = \min(\dot{m}_{\text{gs, hum}}; \dot{m}_{\text{gs, sec}})$$

Et l'efficacité de l'humidificateur, appelée parfois *efficacité latente* et notée ici \mathcal{E}_m , va être définie de manière identique à celle d'un échangeur de chaleur, c'est-à-dire si $\dot{m}_{\text{gs, hum}} < \dot{m}_{\text{gs, sec}}$ [67, 108] :

$$\mathcal{E}_m = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\text{max}}} = \frac{\dot{m}_{\text{gs, hum}} \cdot (\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{hum, s}})}{\dot{m}_{\text{gs, min}} \cdot (\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{sec, e}})} = \frac{\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{hum, s}}}{\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{sec, e}}}$$

et au contraire si $\dot{m}_{\text{gs, hum}} > \dot{m}_{\text{gs, sec}}$:

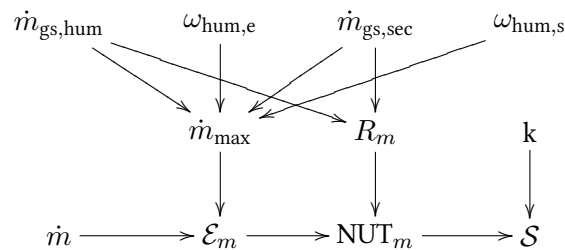
$$\mathcal{E}_m = \frac{\dot{m}_{\text{gs, sec}} \cdot (\omega_{\text{sec, s}} - \omega_{\text{sec, e}})}{\dot{m}_{\text{gs, min}} \cdot (\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{sec, e}})} = \frac{\omega_{\text{sec, s}} - \omega_{\text{sec, e}}}{\omega_{\text{hum, e}} - \omega_{\text{sec, e}}}$$

et en adaptant la suite du raisonnement ayant abouti au deuxième chapitre au formalisme basé sur R et NUT, on peut définir ici deux nombres adimensionnels analogues :

$$R_m = \frac{\dot{m}_{\text{gs, min}}}{\dot{m}_{\text{gs, max}}} < 1 \quad \text{NUT}_m = \frac{k \cdot \mathcal{S}}{\dot{m}_{\text{gs, min}}} \quad (4.45)$$

où NUT_m est le *nombre d'unités de transfert de matière*, ou d'eau en l'occurrence. R_m est quant à lui le rapport des débits massiques d'air sec de part et d'autre de la membrane d'humidification. À partir des définitions précédentes, l'efficacité latente de l'échangeur peut être exprimée en fonction de R_m et NUT_m d'une manière similaire à ce qui se fait couramment pour un échangeur de chaleur [108].

Moyennant la connaissance du paramètre k et donc la valeur du nombre d'unités de transfert de matière correspondant, il est possible d'estimer la surface nécessaire \mathcal{S} de membrane, comme présenté ci-dessous.



29. C'est-à-dire un mélange N_2/O_2 dont les proportions respectives peuvent varier selon que l'on considère l'air à humidifié qui est tiré de l'ambiance ou le gaz sortant de la cathode de la pile pour lequel la proportion d'oxygène est diminuée du fait de sa consommation par la pile.

Nous verrons une illustration pratique de cette démarche à la fin de ce paragraphe, lors de l'application numérique à la pile PEMFC *Helion*.

Par ailleurs, du fait de la chaleur latente d'évaporation de l'eau, le phénomène de transfert de matière ne s'effectue jamais seul et se voit toujours couplé à un phénomène d'échange de chaleur. Ce second processus de transfert va se superposer au premier et ajouter des contraintes supplémentaires à la démarche de dimensionnement du système.

Couplage avec le phénomène de transfert de chaleur Nous l'avons vu précédemment, l'eau initialement en phase vapeur dans l'écoulement humide, est adsorbée par la membrane d'échange puis désorbée au sein de l'écoulement sec (voir le schéma 4.31b). Même si l'eau contenue dans la membrane est dans un état physico-chimique différent de celui d'une phase liquide classique, l'adsorption de la vapeur par un matériau quelconque se traduit d'un point de vue thermodynamique comme un phénomène de condensation usuel. Ainsi, l'adsorption par la membrane d'échange d'un débit massique d'eau \dot{m} va s'accompagner d'un apport de chaleur à celle-ci d'une puissance $\dot{Q} = \dot{m} \cdot L_v$ avec L_v la chaleur latente d'évaporation de l'eau. Par un processus similaire, ce flux de chaleur va être consommé par le phénomène de désorption — qui s'apparente d'un point de vue strictement thermodynamique à une évaporation — ayant lieu entre l'autre côté de la membrane et l'écoulement sec. La question principale qui se pose est alors celle de l'influence de ce flux de chaleur sur les variations de température des écoulements de gaz sec et humide. En effet, en supposant que l'humidificateur en question dispose d'une efficacité telle que l'humidité du gaz sec de sortie soit celle recherchée, quelle sera sa température ? Est-il nécessaire d'utiliser un échangeur de chaleur en aval de l'humidificateur ? Si oui, comment dimensionner cet échangeur ?

Une solution envisageable consiste à superposer à l'efficacité latente \mathcal{E}_m une efficacité « sensible » \mathcal{E} c'est-à-dire telle que définie au §3.2 pour un échangeur de chaleur traditionnel [67]. Le problème qui survient alors est celui du choix des débits massiques utilisés pour désigner les débits thermiques servant à la définition de cette efficacité sensible. Dans le cas d'un échangeur de chaleur en effet, il suffit de considérer les produits $\dot{m} \cdot C_p$ de chacun des écoulements. Pour notre humidificateur, les choses se compliquent puisque les débits massiques et les capacités thermiques évoluent simultanément au cours des processus d'humidification et de séchage de chacun des écoulements gazeux [67]. La solution proposée par DALET *et al.* [67] est basée sur une décomposition du processus d'humidification en une phase de chauffage ou de refroidissement à humidité constante, suivie d'une phase d'humidification à température constante. Le processus global est alors le même que celui que nous avons présenté en guise d'exemple au §3.3, et notamment sur le diagramme de la figure 3.9. L'efficacité globale $\mathcal{E}_{\text{globale}}$ définie comme le rapport de la variation d'enthalpie spécifique subie par le fluide sec à celle qu'il subirait en présence d'un humidificateur de surface d'échange infinie est alors divisée en deux parties, une « latente » ($T = \text{cste}$) et une « sensible » ($\omega = \text{cste}$) :

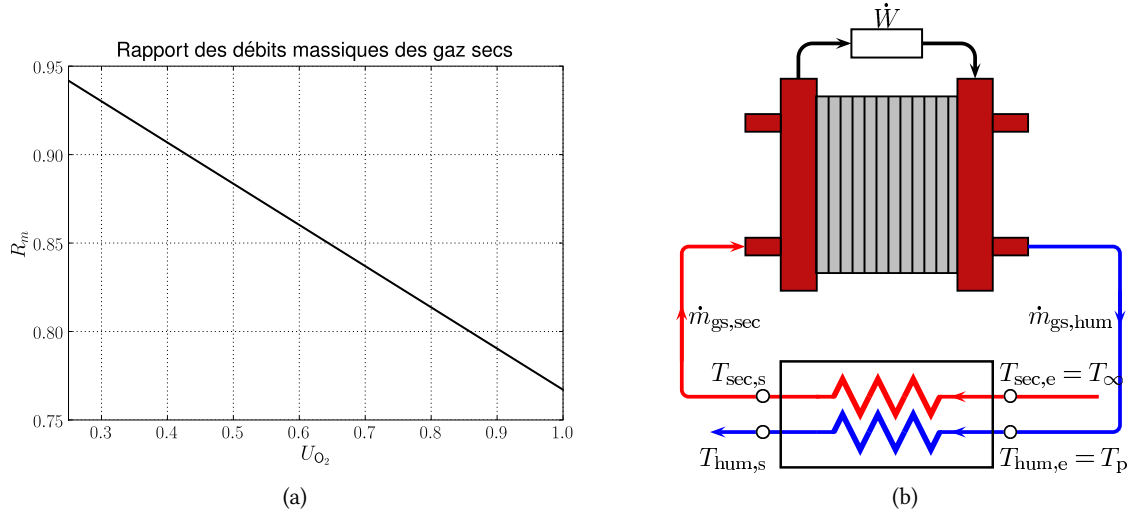
$$\mathcal{E}_{\text{globale}} = \mathcal{E}_m + \mathcal{E} \quad (4.46)$$

La connaissance de chacune de ces efficacités, par exemple issue de données expérimentales, permettant la détermination simultanée des humidités et des températures de sortie des deux écoulements. Cependant, les estimations de chacune de ces efficacités, que ce soit par un travail de simulation ou d'expérimentations, est une tâche délicate du fait des couplages forts entre les phénomènes de transfert de matière et de chaleur.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous contenterons donc de faire varier la température de sortie du fluide sec $T_{\text{sec,s}}$ entre deux limites distinctes :

1. la première, représentant une valeur maximale, est tout simplement la température d'entrée du fluide humide $T_{\text{hum,e}}$, température la plus élevée du système et égale ici à celle de la pile soit $T_{\text{hum,e}} = T_p$.
2. la seconde, qui sert de limite basse à la température de sortie du gaz sec, est en fait la *température de rosée* correspondante à une saturation en eau de celui-ci en sortie de l'humidificateur. On suppose en effet que l'écoulement alimentant la cathode est monophasique et gazeux.

Ces différentes températures sont par ailleurs représentées sur le schéma de la figure 4.32b. Cette première température de sortie $T_{\text{sec,s}}$ étant connue, ou tout au moins encadrée, la seconde, celle du gaz humide notée $T_{\text{hum,s}}$, sera calculée à l'aide d'un simple bilan d'enthalpies spécifiques ; l'humidificateur dans son ensemble étant supposé adiabatique. Voyons maintenant comment en pratique dimensionner un humidificateur à membrane chargé d'alimenter une pile PEMFC.


 FIGURE 4.32 – Évolution du rapport R_m des débits massiques de gaz secs en fonction du facteur d'utilisation du dioxygène.

Application au dimensionnement de l'humidificateur Considérons donc un système d'humidification tel que celui présenté sur la figure 4.30 et qui ne fonctionne qu'en consommant l'eau contenue dans la phase gazeuse de l'échappement de la cathode. L'intensité électrique produite ainsi que le facteur d'utilisation du dioxygène permettent d'exprimer les débits massiques de gaz secs entrant et sortant de la cathode, c'est-à-dire pour le premier :

$$\dot{m}_{gs,sec} = \mathcal{M}_{air} \cdot \dot{N}_{air} = \mathcal{M}_{O_2} \cdot \dot{N}_{O_2,e} + \mathcal{M}_{N_2} \cdot \dot{N}_{N_2} = \left(\frac{\mathcal{M}_{O_2}}{U_{O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\mathcal{M}_{N_2}}{U_{O_2}} \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2}$$

puis pour le second :

$$\dot{m}_{gs,hum} = \mathcal{M}_{O_2} \cdot \underbrace{\dot{N}_{O_2,s}}_{< \dot{N}_{O_2,e}} + \mathcal{M}_{N_2} \cdot \dot{N}_{N_2} = \left(\left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \mathcal{M}_{O_2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\mathcal{M}_{N_2}}{U_{O_2}} \right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2} < \dot{m}_{gs,sec}$$

ce qui donne un rapport R_m :

$$R_m = \frac{\dot{m}_{gs,hum}}{\dot{m}_{gs,sec}} = \frac{\left(\frac{1}{U_{O_2}} - 1 \right) \cdot \mathcal{M}_{O_2} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\mathcal{M}_{N_2}}{U_{O_2}}}{\frac{\mathcal{M}_{O_2}}{U_{O_2}} + \left(\frac{1}{x_{O_2,air}} - 1 \right) \cdot \frac{\mathcal{M}_{N_2}}{U_{O_2}}} < 1 \quad (4.47)$$

qui ne dépend plus que du facteur d'utilisation de l'oxygène. La courbe représentative de R_m tracée sur le graphique de la figure 4.32a montre que celui-ci évolue en sens inverse de U_{O_2} et évolue donc dans le même sens que le débit d'air. Par ailleurs, le nombre d'unités de transfert d'eau NUT_m sera quant à lui calculé sur la base du débit de gaz sec en sortie de la cathode $\dot{m}_{gs,hum}$.

Supposons alors que l'on dispose d'un air ambiant à l'humidité spécifique $\omega_{sec,e}$ et que l'on cherche, en vue de l'envoyer à la cathode de la pile, à l'humidifier jusqu'à $\omega_{sec,s}$. On dispose pour cela de l'écoulement gazeux sortant de la cathode, dont l'humidité spécifique est $\omega_{hum,e}$. L'efficacité latente de notre humidificateur va donc être donnée par le flux d'eau transféré nécessaire au passage de $\omega_{sec,e}$ à $\omega_{sec,s}$, au flux d'eau maximum qui peut être échangé dans l'humidificateur, soit :

$$\mathcal{E}_m = \frac{\dot{m}_{gs,sec} \cdot (\omega_{sec,s} - \omega_{sec,e})}{\dot{m}_{gs,hum} \cdot (\omega_{hum,e} - \omega_{sec,e})} = \frac{1}{R_m} \cdot \frac{\omega_{sec,s} - \omega_{sec,e}}{\omega_{hum,e} - \omega_{sec,e}} \quad (4.48)$$

efficacité qui, combinée avec la valeur du rapport R_m , peut permettre l'obtention du NUT_m puis du produit $k \cdot \mathcal{S}$ et enfin, moyennant la connaissance du coefficient d'échange k , la détermination de la surface d'échange nécessaire \mathcal{S} .

Par ailleurs, nous connaissons les températures d'entrée des deux écoulements, notées respectivement $T_{\text{sec,e}}$ et $T_{\text{hum,e}}$ et la température de sortie de l'écoulement le plus sec, notée $T_{\text{sec,s}}$ que nous allons faire varier entre les deux limites identifiées précédemment.

Passons maintenant à une illustration pratique de dimensionnement d'un humidificateur, dans le cas de la pile *Helion*.

4.4.5 Application pratique à la pile Helion

Hypothèses préalables

Contrairement à une consommation d'énergie de nature seulement thermique, l'augmentation de l'humidité spécifique de l'air d'admission ne peut se faire qu'à l'aide de l'air d'échappement, ce dernier étant la seule « source d'humidité » disponible dans le système. Négligeant encore une fois l'effet de la pression, les deux seules grandeurs qui vont conditionner la valeur de l'exergie spécifique du gaz sorti de la cathode seront donc sa température T et son humidité spécifique ω (définition (3.24) page 110).

Concernant la première, nous conserverons l'hypothèse faite aux paragraphes précédents, qui stipule un équilibre thermique entre l'écoulement sortant de la cathode et la pile elle-même. Notons que les différences de température étant ici très inférieures à celles présentes dans une pile SOFC, cette hypothèse est moins sujette à caution que dans les études précédentes.

D'une manière similaire, nous supposerons que le gaz d'échappement côté cathode est saturé en eau, c'est-à-dire que $\varphi_{\text{cath,s}} = 100\%$.

Énergies spécifiques

Tout comme nous avons utilisé la pile *HTCeramix* pour illustrer nos réflexions sur les piles SOFC, nous nous baserons sur certains des résultats propres à la pile PEMFC *Helion* du projet SPACT-80 (voir §1.3.2) pour donner un ordre de grandeur des puissances impliquées dans le processus d'humidification. Nous considérons donc de nouveau notre pile produisant 30 kW électrique en fonctionnant à 70°C. Concernant les consignes d'humidité de l'air d'alimentation, nous conserverons les chiffres utilisés au cours de l'exemple du §3.3, un changement de ces paramètres ne modifiant bien entendu pas la démarche globale.

L'ambiance extérieure est donc toujours supposée à une température de 25°C et une hygrométrie de 50% et l'on cherche à augmenter l'humidité de l'air alimentant la cathode, jusqu'à ce que l'hygrométrie résultante soit de 90% à la température de la pile. Comme précédemment, on suppose que les processus de transfert d'eau et de chaleur se déroulent tous à pression ambiante. Ceci nous donne :

$$\begin{aligned} p_{\text{sat}}(T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}) &\simeq 3\,194\text{ Pa} \Rightarrow p_{v,\infty} = \varphi_{\infty} \cdot p_{\text{sat}}(T_{\infty}) = 0,5 \times 3\,194 \simeq 1\,597\text{ Pa} \\ \Rightarrow \omega_{\text{sec,e}} = \omega_{\infty} &= \frac{r_{\text{as}}}{r_v} \cdot \frac{p_{v,\infty}}{p_{\infty} - p_{v,\infty}} = 0,621\,987 \times \frac{1\,597}{101\,300 - 1\,597} \simeq 0,010 \\ p_{\text{sat}}(T_p = 70^{\circ}\text{C}) &\simeq 31\,146\text{ Pa} \Rightarrow p_{v,p} = \varphi_p \cdot p_{\text{sat}}(T_p) = 0,9 \times 31\,146 \simeq 28\,031\text{ Pa} \\ \Rightarrow \omega_{\text{sec,s}} = \omega_p &= \frac{r_{\text{as}}}{r_v} \cdot \frac{p_{v,p}}{p_{\infty} - p_{v,p}} = 0,621\,987 \times \frac{28\,031}{101\,300 - 28\,031} \simeq 0,238 \end{aligned}$$

et les variations d'enthalpies et d'exergies spécifiques³⁰ que doit subir l'air sec deviennent :

$$\begin{aligned} h_{\text{sec,e}} &= 22,48\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, h_{\text{sec,s}} = 602,01\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \Rightarrow \Delta h_{\text{sec}} = 579,53\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \underline{\text{ex}}_{\text{sec,e}} &\equiv 0,00\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \underline{\text{ex}}_{\text{sec,s}} = 142,33\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \Rightarrow \Delta \underline{\text{ex}}_{\text{sec}} = 142,33\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

À noter qu'à hygrométrie constante, l'augmentation de la température de la pile de 10°C induit par rapport à l'exemple numérique du §3.3 une augmentation de la différence d'enthalpies spécifiques de presque 76% et de la différence d'exergies spécifiques de plus de 118%! En considérant par ailleurs un processus d'humidification

30. On rappelle que ces grandeurs furent définies au cours du chapitre précédent, §3.3, relation (3.10) page 107 pour l'enthalpie spécifique et (3.24) page 110 pour l'exergie spécifique.

tel que celui présenté dans ce même paragraphe (et représenté sur le diagramme de la figure 3.9), la variation d'exergie spécifique due au chauffage de l'air de la température ambiante à celle de la pile n'est que de :

$$\begin{aligned}\Delta ex_{ah, T_\infty \rightarrow T_p} &= (\overline{C}_{p,as} + \omega_\infty \cdot \overline{C}_{p,v}) \cdot (T_p - T_\infty) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{\overline{T}_{\infty,p}}\right) \\ &= \underbrace{1021,53 \times (343,15 - 298,15)}_{\simeq 43,97 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} \times \underbrace{\left(1 - \frac{298,15}{\frac{343,15 - 298,15}{\ln(343,15/298,15)}}\right)}_{\check{\theta}_{\infty,p} \simeq 0,069} \simeq 3,16 \text{ kJ/kg}\end{aligned}$$

soit approximativement 2,2% de la variation totale d'exergie spécifique de l'air, le reste étant la composante chimique due à la seule augmentation de ω à température constante égale à celle de la pile.

Débits et fractions molaires

Pour assurer cet apport d'eau et de chaleur, on dispose donc du gaz sorti de la cathode que nous supposons à la fois saturé en eau et en équilibre thermique avec la pile elle-même. On suppose donc que la pile *Helion* produit à puissance maximale une densité de courant $i = 400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ qui, combinée à une surface de cellule de 800 cm^2 , induit une intensité électrique produite $I = 320 \text{ A}$. La pile comportant 90 cellules, la vitesse réactionnelle est égale à :

$$\dot{\xi} = \frac{n \cdot I}{2 \cdot F} = \frac{90 \times 320}{2 \times 96485} \simeq 0,149 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

On peut ensuite calculer les différentes fractions molaires, d'abord à l'entrée de la cathode à l'aide des relations établies précédemment :

$$\begin{aligned}x_{\text{H}_2\text{O},e} &= \frac{\varphi_p \cdot p_{\text{sat}}(T_p)}{p_\infty} = \frac{0,9 \times 31146}{101300} \simeq 27,7\% \\ x_{\text{O}_2,e} &= \frac{x_{\text{O}_2,\text{air}}}{1 + \frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},e}}} = \frac{0,21}{1 + \frac{0,277}{1 - 0,277}} \simeq 15,2\% \\ x_{\text{N}_2,e} &= 1 - x_{\text{O}_2,e} - x_{\text{H}_2\text{O},e} = 1 - 0,152 - 0,277 \simeq 57,1\%\end{aligned}$$

En supposant par exemple que le coefficient d'utilisation de l'air est de 50%³¹, on peut calculer les débits molaires de ces mêmes gaz :

$$\begin{aligned}\dot{N}_{\text{O}_2,e} &= \frac{\dot{\xi}}{2 \cdot U_{\text{O}_2}} = \frac{0,149}{2 \times 0,5} \simeq 0,149 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \\ \dot{N}_{\text{N}_2} &= \left(\frac{1}{x_{\text{O}_2,\text{air}}} - 1\right) \cdot \dot{N}_{\text{O}_2,e} = \left(\frac{1}{0,21} - 1\right) \times 0,149 \simeq 0,561 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \\ \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},e} &= \frac{x_{\text{H}_2\text{O},e}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},e}} \cdot (\dot{N}_{\text{O}_2,e} + \dot{N}_{\text{N}_2}) = \frac{0,277}{1 - 0,277} \times (0,149 + 0,561) \simeq 0,272 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

Une fois une part de l'oxygène entrant consommée, on arrive au débit molaire d'oxygène sortant :

$$\dot{N}_{\text{O}_2,s} = \left(\frac{1}{U_{\text{O}_2}} - 1\right) \cdot \frac{\dot{\xi}}{2} \simeq 0,074 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'hypothèse suivante, l'une des plus délicates, concerne le coefficient de partage κ . Là encore, nous partirons d'une valeur indicative qui pourra être modifiée le cas échéant. Supposons ainsi que les neuf dixièmes de l'eau sortant de la pile le sont du côté de la cathode : $\kappa = 0,9$. On obtiendra donc à l'échappement de cette électrode :

$$\kappa \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s} = \kappa \cdot (\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},s} + \dot{N}_{\text{H}_2\text{O},i}) = 0,9 \times (0,272 + 0,149) \simeq 0,379 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

31. Le choix de cette valeur spécifique nous assure en effet, d'après les résultats présentés sur le graphique 4.29, un fonctionnement possible à partir de la seule phase gazeuse de l'eau pour une hygrométrie d'entrée de l'air dans la pile de 90% (valeur couramment recherchée dans les systèmes pile à combustible réels).

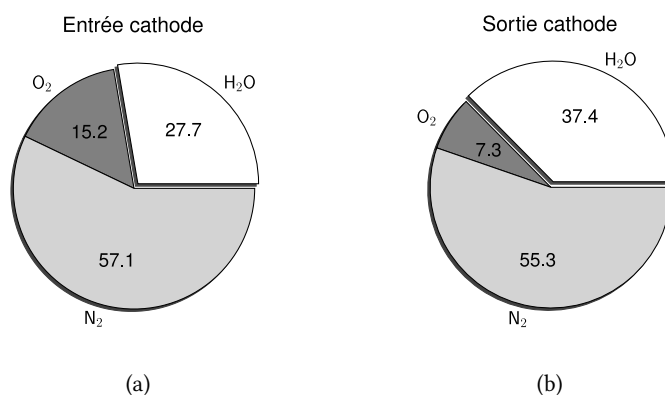


FIGURE 4.33 – Composition molaire du gaz (a) entrant et (b) sortant de la cathode d'une pile PEMFC pour laquelle $U_{O_2} = 50\%$ et $\kappa = 90\%$.

Le débit molaire de l'azote étant invariant, on peut calculer les fractions molaires des trois gaz à la sortie de la cathode :

$$x_{H_2O,s} = \frac{\kappa \cdot \dot{N}_{H_2O,s}}{\kappa \cdot \dot{N}_{H_2O,s} + \dot{N}_{O_2,s} + \dot{N}_{N_2}} = \frac{0,379}{0,379 + 0,074 + 0,561} \simeq 37,4\%$$

$$x_{O_2,s} = \frac{\dot{N}_{O_2,s}}{\kappa \cdot \dot{N}_{H_2O,s} + \dot{N}_{O_2,s} + \dot{N}_{N_2}} = \frac{0,074}{0,379 + 0,074 + 0,561} \simeq 7,3\%$$

$$x_{N_2,s} = 1 - x_{H_2O,s} - x_{O_2,s} = 1 - 0,374 - 0,073 \simeq 55,3\%$$

Les compositions molaires des gaz d'entrée et de sortie de la cathode sont représentées sur les graphiques 4.33a et 4.33b. Nous pouvons rappeler au passage que le gaz de sortie de la cathode étant supposé saturé en eau, la fraction molaire d'eau sous forme de vapeur est à cet endroit égale à :

$$\frac{p_{\text{sat}}(T_p)}{p_\infty} = \frac{31146}{101300} \simeq 30,7\%$$

la différence entre ce résultat et celui relatif à l'eau sortante, quelle que soit sa phase, nous permet de déterminer les fractions molaires respectives de l'eau sous forme liquide et vapeur, soit 18% et 82%. L'humidité spécifique du gaz sortant de la cathode de la pile est alors :

$$\omega_{\text{hum,e}} = \frac{r_{\text{gs,s}}}{r_v} \cdot \frac{p_{v,s}}{p_\infty - p_{v,s}}$$

avec la constante massique $r_{\text{gs,s}}$ du gaz sec que l'on tire des fractions molaires des différents gaz à cet endroit :

$$\mathcal{M}_{\text{gs,s}} = \frac{x_{O_2,s}}{x_{O_2,s} + x_{N_2,s}} \cdot \mathcal{M}_{O_2} + \frac{x_{N_2,s}}{x_{O_2,s} + x_{N_2,s}} \cdot \mathcal{M}_{N_2} = \frac{0,073}{0,073 + 0,553} \times 32,00 + \frac{0,553}{0,073 + 0,553} \times 28,01$$

$$\simeq 28,475 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3}$$

$$\Rightarrow r_{\text{gs,s}} = \frac{R}{\mathcal{M}_{\text{gs,s}}} = \frac{8,3144486}{28,475} \simeq 292,00 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et on obtient :

$$\omega_{\text{hum,e}} = \frac{291,991}{461,526} \times \frac{31146}{101300 - 31146} \simeq 0,281$$

Une fois cette donnée connue, nous pouvons passer au dimensionnement de l'humidificateur.

Remarquons tout de même que le calcul de l'humidité $\omega_{\text{hum,e}}$ a nécessité celui de la composition molaire du gaz d'échappement de la cathode, afin d'en déduire la valeur de la constante massique r à partir de laquelle est définie

cette humidité. Le raisonnement utilisé ici doit donc être étendu dans la suite à toutes les grandeurs spécifiques, enthalpie et exergie notamment. Ceci induit le calcul de la capacité thermique du gaz sec en question, qui sous forme molaire est égale à :

$$\begin{aligned} \overline{C}_{p,gs,s} &= \frac{x_{O_2,s}}{x_{O_2,s} + x_{N_2,s}} \cdot \overline{C}_{p,O_2} + \frac{x_{N_2,s}}{x_{O_2,s} + x_{N_2,s}} \cdot \overline{C}_{p,N_2} = \frac{0,073}{0,073 + 0,553} \times 29,28 + \frac{0,553}{0,073 + 0,553} \times 28,94 \\ &\simeq 29,98 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Ramenée à la masse molaire que nous venons de calculer, on obtient $\overline{C}_{p,gs,s} \simeq 1052,9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, valeur qui ne diffère que de 4,7% de celle relative à l'air sec en entrée de l'humidificateur. Étant donnée la faiblesse de l'écart avec la valeur de référence et les complications que pourraient engendrer deux définitions distinctes des énergies spécifiques, nous n'utiliserons dans la suite que la première et identifierons les propriétés du gaz sec sortant de la cathode à celles de l'air sec standard.

4.4.6 Dimensionnement de l'humidificateur

Les calculs précédents nous permettent d'entamer le travail de dimensionnement de l'humidificateur. On commence par calculer les débits massiques des gaz entrant et sortant de la cathode de la pile. Dans le premier cas, on a :

$$\dot{m}_{gs,sec} = \dot{N}_{O_2,e} \cdot \mathcal{M}_{O_2} + \dot{N}_{N_2} \cdot \mathcal{M}_{N_2} = 0,149 \times 32,00 + 0,561 \times 28,01 \simeq 20,48 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.49)$$

L'échappement nous donne :

$$\dot{m}_{gs,hum} = \dot{N}_{O_2,s} \cdot \mathcal{M}_{O_2} + \dot{N}_{N_2} \cdot \mathcal{M}_{N_2} = 0,073 \times 32,00 + 0,561 \times 28,01 \simeq 18,05 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

En utilisant le raisonnement présenté précédemment, on peut dans un premier temps calculer la quantité d'eau maximale transférable d'un écoulement à l'autre :

$$\dot{m}_{max} = \dot{m}_{gs,min} \cdot (\omega_{hum,e} - \omega_{sec,e}) = 18,05 \times (0,281 - 0,010) \simeq 4,89 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le débit d'eau nécessaire à l'humidification de l'air est donné par :

$$\dot{m} = \dot{m}_{gs,sec} \cdot (\omega_{sec,s} - \omega_{sec,e}) = 20,48 \times (0,238 - 0,010) \simeq 4,67 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.50)$$

soit une efficacité latente :

$$\mathcal{E}_m = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{max}} = \frac{4,67}{4,89} \simeq 95,5\% \quad (4.51)$$

Étant donnée notre expérience passée concernant le dimensionnement d'un échangeur de chaleur, on imagine aisément qu'une telle efficacité va entraîner un nombre d'unités de transfert très important. Dans ce cas précis, en reprenant la formule propre aux échangeurs à contre-courant, on obtient :

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{\dot{m}_{gs,min}}{\dot{m}_{gs,max}} = \frac{18,05}{20,48} \simeq 0,881 \\ \Rightarrow \text{NUT}_m &= \frac{1}{1 - R_m} \cdot \ln \left(\frac{1 - R_m \cdot \mathcal{E}_m}{1 - \mathcal{E}_m} \right) = \frac{1}{1 - 0,881} \times \ln \left(\frac{1 - 0,881 \times 0,955}{1 - 0,955} \right) \simeq 10,59 \end{aligned}$$

Qui est effectivement un chiffre très important, susceptible de nécessiter une très grande surface de membrane. Nous pouvons d'ailleurs profiter de cette occasion pour rappeler que les matériaux, tels le Nafion[®], qui sont utilisés pour constituer les humidificateurs à membrane sont très onéreux et peuvent rapidement poser des problèmes de coûts d'investissement, bien avant que ne se profilent des problèmes d'encombrements matériels.

La diminution de la surface d'échange \mathcal{S} peut passer par exemple par une modification de la consigne d'humidité de l'air entrant dans la pile. Imaginons par exemple que l'air de sortie de l'humidificateur soit toujours à la température T_p , mais que l'on fasse varier l'hygrométrie entre 50% et notre précédente consigne de 90%. L'évolution

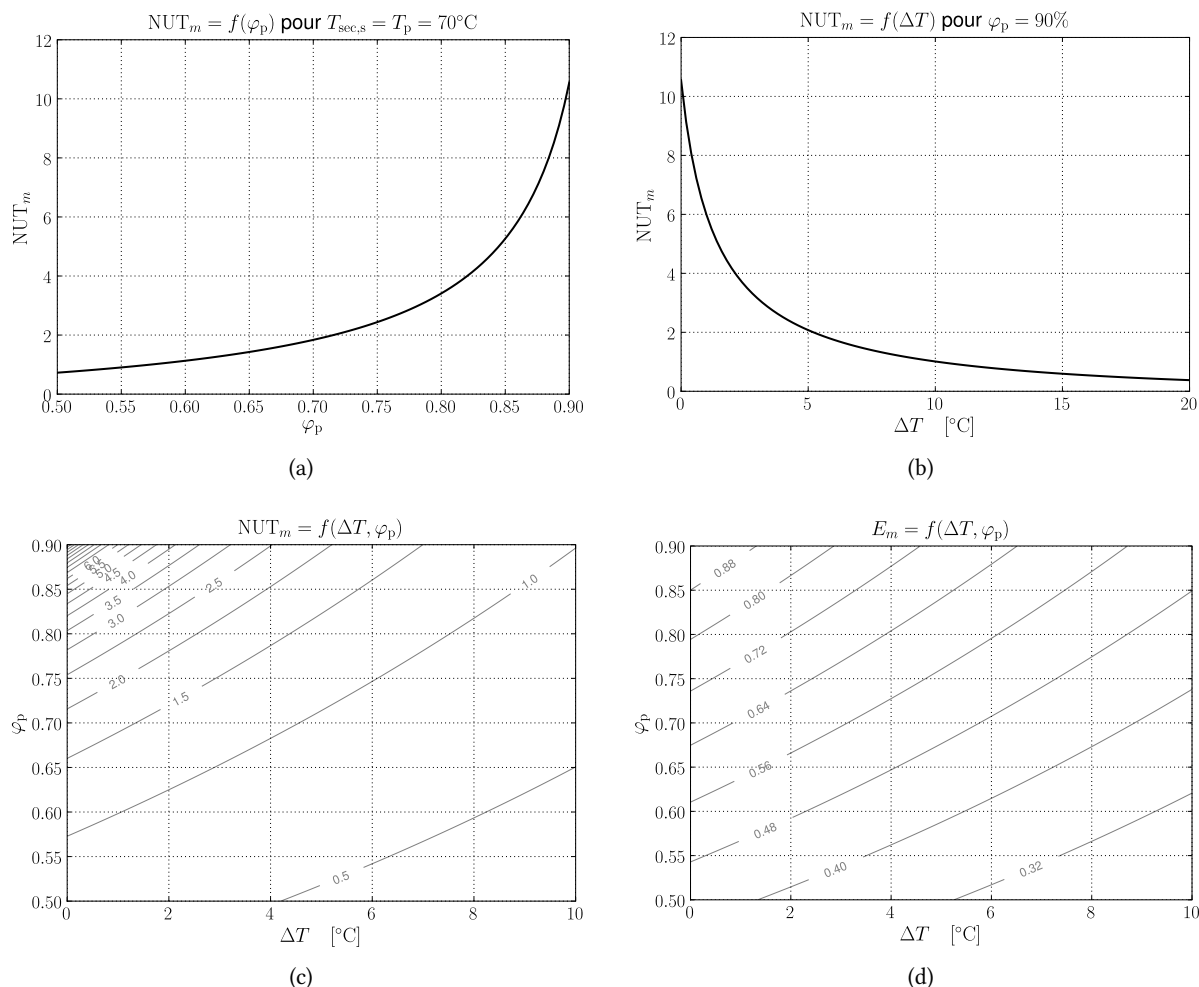


FIGURE 4.34 – (a) Évolution du nombre d’unités de transfert d’eau en fonction de l’hygrométrie souhaitée en sortie d’humidificateur, pour une température de consigne en entrée de pile de $70^\circ C$. (b) Courbe représentative de NUT_m en fonction de la différence $\Delta T = T_p - T_e$ entre la température de la pile et celle de l’air y entrant. On suppose ici que l’air humidifié sort de l’humidificateur à $\varphi_p = 90\%$. (c) & (d) Évolutions de NUT_m et de l’efficacité latente E_m correspondante en fonction de l’hygrométrie et de la différence ΔT .

du nombre d’unités de transfert d’eau NUT_m est alors représentée sur le graphique de la figure 4.34a. Il est ici clairement visible que la surface d’échange nécessaire, en supposant que le coefficient d’échange d’eau k est constant, augmente très rapidement pour les humidités relatives les plus élevées. Si l’on s’imagine par exemple pouvoir alimenter notre pile avec un air saturé à 80%, on arrive à $NUT_m \simeq 3,41$ ce qui constitue une diminution de 68% par rapport au résultat précédent.

Un autre levier possible est celui de la température d’entrée de l’air de la pile, que l’on peut imaginer légèrement inférieure à celle de cette dernière. Ainsi, au lieu d’entrer à la température T_p , l’air humidifié entre à la température $T_e = T_p - \Delta T$. Nous avons tracé sur la figure 4.34b l’évolution du nombre d’unités de transfert d’eau en fonction de la différence de températures entre l’air entrant et la pile et ce, en supposant que l’hygrométrie à cet endroit est égale à 90%. Là, encore, on voit clairement qu’une simple baisse de la température T_e de sortie de l’humidificateur de $10^\circ C$ correspond à $NUT_m = 1,01$, soit une diminution de plus de 90% par rapport au cas initial. Enfin, les influences combinées de ces deux grandeurs sont présentées sur le graphique 4.34c. La figure 4.34d représente quant à elle l’évolution de l’efficacité latente E_m dans les mêmes conditions.

Tout ceci nous montre que l’état physique — résumé ici à un couple humidité-température — dans lequel l’air doit alimenter la pile est non seulement le facteur principal sur lequel baser le dimensionnement de l’humidificateur, mais intervient aussi de manière extrêmement contraignante si la température de sortie de l’air se rapproche de celle de la pile et que son hygrométrie avoisine la saturation. Étant donné le coût surfacique généralement élevé

de la membrane d'échange, on aura donc tout intérêt dans le cas d'un système de ce type à ajuster les propriétés physiques de l'air d'alimentation juste en deçà de ce qui correspond à la pile : 5°C de moins que la température de la pile suffisent en effet pour l'air d'alimentation à diminuer très fortement la quantité de membrane nécessaire. Une telle démarche ne peut bien entendu être menée qu'en vérifiant que ces paramètres de fonctionnement modifiés n'influent pas négativement sur les performances de la pile.

4.4.7 Bilan d'énergie et mode de fonctionnement du système

Nous allons donc continuer à nous baser sur les chiffres relatifs à la pile *Helion* et étudier les aspects énergétiques du fonctionnement de l'humidificateur à membrane. Nous allons voir que le seul « bilan de matière » précédent ne suffit pas à assurer un fonctionnement satisfaisant à notre système d'humidification, idée déjà abordée ici.

Nous avons vu précédemment, que l'efficacité latente d'un humidificateur à membrane peut être calculée à partir d'une formulation de type (R_m, NUT_m) semblable à celle utilisée pour les échangeurs thermiques classiques. R_m est ici le rapport des débits de gaz sec transitant de chaque côté de la membrane, et ne dépend donc que du facteur U_{O_2} d'utilisation de l'oxygène par la pile. NUT_m que l'on suppose connu et constant une fois le travail de dimensionnement effectué, est alors calculé sur la base du débit de gaz sec sortant de la cathode de la pile.

La connaissance des humidités spécifiques $\omega_{sec,e}$ et $\omega_{hum,e}$ des gaz entrants permet alors d'établir la quantité d'eau transférée ainsi que les humidités de sorties $\omega_{sec,s}$ et $\omega_{hum,s}$, par les relations :

$$\omega_{sec,s} = \omega_{sec,e} + \mathcal{E}_m \cdot R_m \cdot (\omega_{hum,e} - \omega_{sec,e}) \quad (4.52)$$

$$\omega_{hum,s} = \omega_{hum,e} - \mathcal{E}_m \cdot (\omega_{hum,e} - \omega_{sec,e}) \quad (4.53)$$

Ainsi, en supposant que d'un côté nous avons un air à température ambiante de 25°C et à une hygrométrie de 50% et de l'autre un air saturé à $T_p = 70^\circ\text{C}$, les humidités spécifiques d'entrée sont alors :

$$\omega_{sec,e} = 0,010 \quad \omega_{hum,e} = 0,276$$

En conservant le facteur d'utilisation à 50% pour le dioxygène ($R_m \simeq 0,881$) et en supposant par exemple que l'efficacité latente \mathcal{E}_m est de 70%, on obtient les humidités spécifiques des écoulements sortants de l'humidificateur :

$$\omega_{sec,s} = 0,010 + 0,7 \times 0,881 \times (0,276 - 0,010) \simeq 0,174$$

$$\omega_{hum,s} = 0,276 - 0,881 \times (0,276 - 0,010) \simeq 0,090$$

Plaçant ces différents points sur des pseudos diagrammes d'air humide, les entrée et sortie du gaz le plus humide sont représentées sur la figure 4.35, le point 0 correspondant au point d'entrée et les points 1 et 2 aux valeurs extrêmes du point de sortie. Dans le cas du gaz sec, ce même diagramme est représenté sur la figure 4.36, 3 et 6 étant les points d'entrées et 4 et 5 les valeurs extrêmes du point de sortie.

Le calcul d'efficacité précédent nous dit que les humidités de sortie vont se trouver sur chacune des deux droites verticales, celle qui passe par les points 1 et 2 pour le gaz humide et celle qui passe par les points 4 et 5 pour le gaz sec. Ces deux droites vont bien entendu s'éloigner l'une de l'autre à mesure que l'on augmente l'efficacité latente \mathcal{E}_m .

Une des contraintes imposées à l'humidificateur est le fait que le gaz sec ne doit pas être saturé en sortie. Sur le diagramme 4.36, la température $T_{sec,s}$ doit donc se trouver entre les points 4 et 5, ce dernier point correspondant à la température de rosée pour $\omega_{sec,s}$, température qui vaut dans ce cas $T_5 \simeq 62,3^\circ\text{C}$.

L'enthalpie spécifique du gaz sec en sortie d'humidificateur sera donc comprise entre les valeurs $\underline{h}_5 \simeq 442,26 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\underline{h}_4 \simeq 452,50 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Notre humidificateur étant supposé pour le moment adiabatique, l'augmentation de l'enthalpie spécifique du gaz sec sera la conséquence de la diminution de celle du gaz humide, de telle manière que :

$$\dot{m}_{gs,sec} \cdot \Delta \underline{h}_{sec} = \dot{m}_{gs,hum} \cdot \Delta \underline{h}_{hum} \Rightarrow \Delta \underline{h}_{sec} = \frac{\dot{m}_{gs,hum}}{\dot{m}_{gs,sec}} \cdot \Delta \underline{h}_{hum} = R_m \cdot \Delta \underline{h}_{hum} \quad (4.54)$$

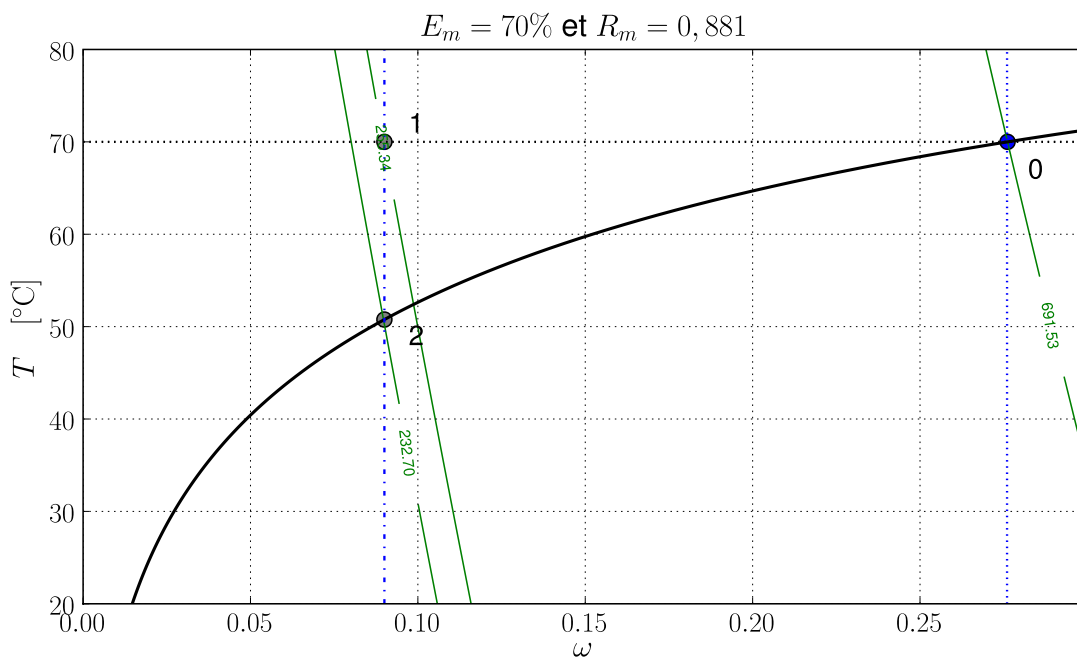


FIGURE 4.35 – Pseudo diagramme d’air humide représentant les points d’entrée (point 0 : $\omega_0 = \omega_{\text{hum,e}} = 0,276$) et de sortie (points 1 et 2 : $\omega_1 = \omega_2 = \omega_{\text{hum,s}} = 0,09$) du gaz humide dans l’humidificateur et ce, dans les conditions de fonctionnement de la pile *Helion*.

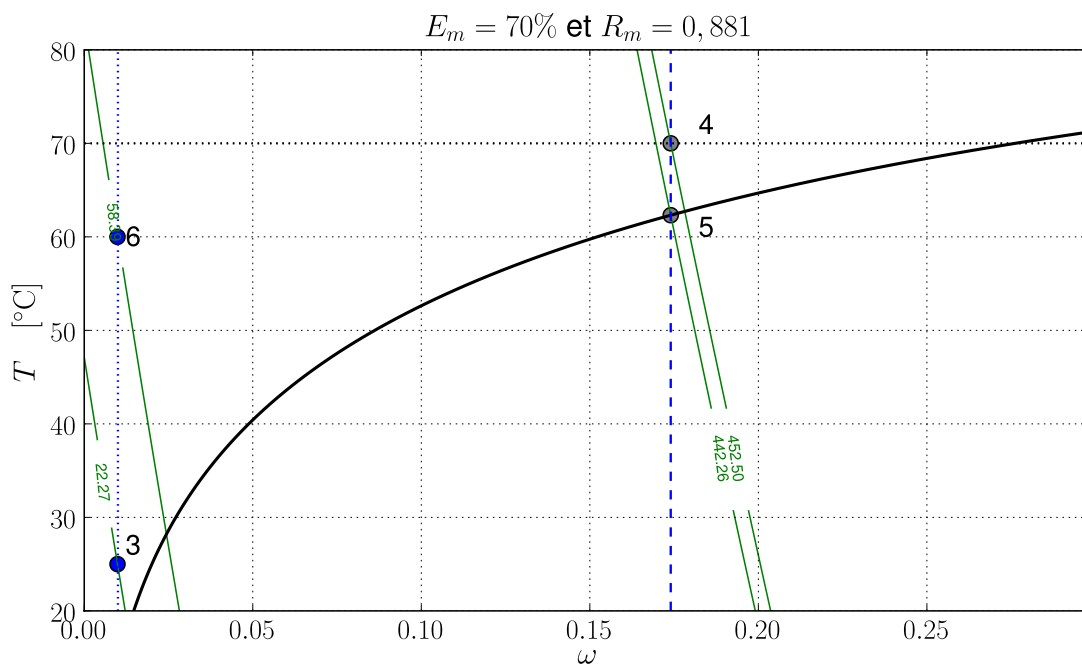


FIGURE 4.36 – Pseudo diagramme d’air humide représentant les points d’entrée (points 3 et 6 : $\omega_3 = \omega_6 = \omega_{\text{sec,e}} = 0,01$) et de sortie (points 4 et 5 : $\omega_4 = \omega_5 = \omega_{\text{sec,s}} = 0,174$) du gaz sec dans l’humidificateur et ce, dans les conditions de fonctionnement de la pile *Helion*.

D’après les chiffres que nous venons d’obtenir, la variation d’enthalpie spécifique du gaz sec sera donc comprise entre les bornes suivantes :

$$(\underline{h}_5 - \underline{h}_3 \simeq 420,00 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) \leq \Delta \underline{h}_{\text{sec}} \leq (\underline{h}_4 - \underline{h}_3 \simeq 430,23 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$$

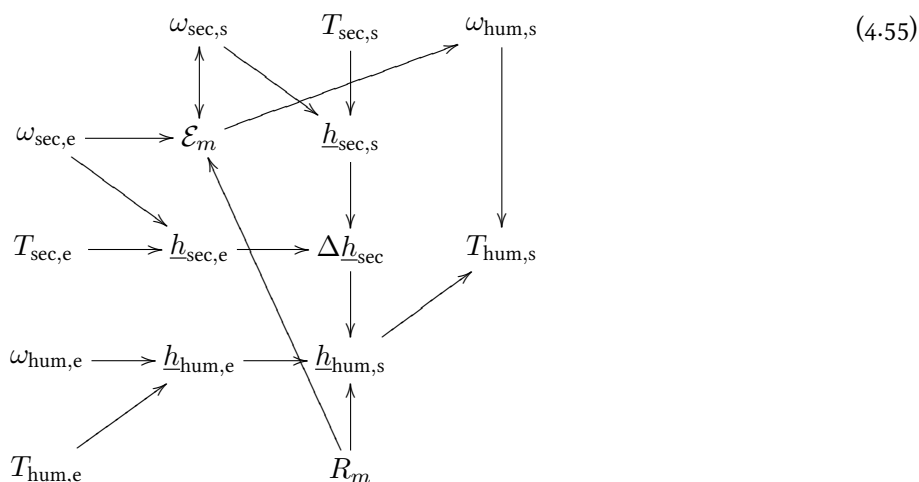
ce qui donne, de l'autre côté de la membrane d'échange, une variation d'enthalpie spécifique du gaz humide :

$$476,73 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \Delta h_{\text{hum}} \leq 488,34 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

L'enthalpie d'entrée du gaz humide étant égale à $\underline{h}_0 = 691,53 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, celle du gaz humide de sortie sera finalement comprise entre les limites :

$$201,44 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \underline{h}_{\text{hum},s} \leq 213,06 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ceci aboutit à une température de sortie du gaz humide $T_{\text{hum},s}$ comprise entre 24°C et 34°C soit d'après le diagramme précédent, des valeurs bien en deçà de la courbe de saturation. La démarche de détermination des différentes grandeurs est représentée schématiquement ci-dessous.



La conclusion que l'on peut tirer de ce simple calcul est que l'enthalpie spécifique contenue dans le gaz humide alimentant notre échangeur n'est pas toujours suffisante pour obtenir une valeur acceptable — c'est-à-dire excluant toute condensation — de la température de sortie du gaz sec. Le calcul de dimensionnement précédent ne prenant en compte que le transfert de matière n'est donc pas suffisant.

Par ailleurs, l'enthalpie du gaz humide entrant ne pouvant pas être augmentée (sa température est celle de la pile et il est saturé en eau), un apport supplémentaire de chaleur doit être prévu ; afin de combler la différence d'enthalpies spécifiques requise pour atteindre la température de sortie prévue pour le gaz sec.

Ainsi, si l'on cherche toujours à fonctionner seulement à partir d'écoulements gazeux, la quantité maximale d'enthalpie spécifique que peut fournir le gaz humide est celle qui correspond sur le diagramme 4.35 à un passage du point d'entrée 0 au point de sortie 2. Le gaz en question est alors saturé à la sortie de l'humidificateur. Dans notre cas, la température de rosée correspondante étant égale à $T_2 \simeq 50,8^\circ\text{C}$, la variation maximale d'enthalpie spécifique du gaz humide est :

$$\Delta \underline{h}_{\text{hum,max}} = \underline{h}_0 - \underline{h}_2 = 691,53 - 232,70 \simeq 458,83 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4.56)$$

ce qui ne peut entraîner une variation de l'enthalpie spécifique du gaz sec que de $404,23 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, soit moins de 85% de ce qui est nécessaire pour atteindre la plage de température fixée. Les 15% restant peuvent être issus d'un apport de chaleur supplémentaire, qui peut *a priori* se présenter sous deux formes distinctes :

1. Par le chauffage de l'humidificateur dans son ensemble, en le plaçant par exemple au contact direct du *stack* de la pile.
2. En préchauffant l'air sec avant de l'envoyer dans l'humidificateur, afin d'augmenter son enthalpie spécifique et de diminuer autant que possible le valeur minimale nécessaire de $\Delta \underline{h}_{\text{sec}}$.

Nous nous limiterons dans le cadre de cette thèse à la deuxième solution seulement, en imaginant qu'un échangeur de chaleur est placé sur le circuit d'air, « en amont » de l'humidificateur.

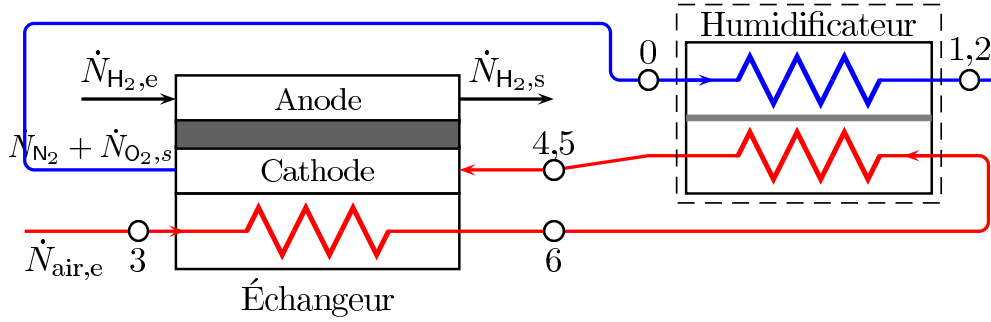


FIGURE 4.37 – Schéma de fonctionnement du système d'humidification étudié.

Ainsi, si l'on suppose par exemple que l'air est chauffé préalablement à une température $T_{\text{sec,e}} = 60^\circ\text{C}$, l'enthalpie spécifique du gaz sec en entrée (représenté par le point 6 si le diagramme 4.36) devient $h_6 \simeq 58,39 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et la variation d'enthalpie du gaz sec afin d'atteindre la température minimale n'est plus que $h_5 - h_6 \simeq 383,87 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ceci entraîne une variation d'enthalpie du gaz humide de $435,72 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, qui représente 95% de la valeur maximale accessible. L'apport d'enthalpie du gaz humide au gaz sec est alors potentiellement suffisant pour assurer le travail d'humidification dans les conditions voulues. Ainsi, un échangeur de chaleur préchauffant l'air à cette température avant de l'envoyer dans l'humidificateur peut permettre le fonctionnement global du système.

Notre analyse de performances va donc se concentrer dans la suite sur un système d'humidification constitué par un échangeur de chaleur permettant un préchauffage de l'air au contact de la pile, qui alimente un humidificateur à membrane supposé adiabatique. Le système en question est représenté schématiquement sur la figure 4.37. Les conditions physiques d'entrée et de sortie de l'air traité seront globalement les mêmes que celles considérées jusqu'à présent.

4.4.8 Analyse exergetique et performances du système d'humidification

Nous allons donc étudier les performances exergetiques du système d'humidification représenté sur le schéma 4.37, composé d'un échangeur de chaleur et d'un humidificateur à membrane. L'air est supposé initialement à une température de 25°C , son humidité relative étant toujours fixée à 50% $\Rightarrow \omega_{\text{sec,e}} = \omega_3 \simeq 0,01$. Cet air est chauffé dans l'échangeur jusqu'à une température T_6 , puis entre dans l'humidificateur d'efficacité latente \mathcal{E}_m . Il sort plus humide de celui-ci ($\omega_{\text{sec,s}} > \omega_3$). À la sortie de la cathode, le gaz extrait est supposé simultanément en équilibre thermique avec la pile ($T_0 = T_p$) et saturé en eau. Il est alors envoyé à l'entrée de l'humidificateur où il va céder une partie de son humidité (et de son enthalpie spécifique) à l'air sec. Les points numérotés sur le schéma 4.37 sont les mêmes que ceux des diagrammes 4.35 et 4.36.

Afin de s'approcher des contraintes usuelles de fonctionnement de ce type de système, on suppose que l'air d'alimentation de la pile doit être humidifié jusqu'à une hygrométrie de 90% à sa température d'entrée dans le *stack*, notée $T_e = T_p - \Delta T$. Ainsi, dans le pseudo diagramme d'air humide 4.38, l'air sec va entrer par le point 3 et sortir quelque part sur la courbe reliant les points 4 et 5. On aura ainsi $\omega_4 \leq \omega_{\text{sec,s}} \leq \omega_5$. Étant données les valeurs connues et fixées des humidités d'entrées $\omega_3 = \omega_{\text{sec,e}}$ et $\omega_0 = \omega_{\text{hum,e}}$, cet objectif ne peut être atteint que si l'efficacité latente de l'humidificateur est comprise entre les limites :

$$\underbrace{\frac{1}{R_m} \cdot \frac{\omega_4 - \omega_3}{\omega_0 - \omega_3}}_{\simeq 45,3\%} \leq \mathcal{E}_m \leq \underbrace{\frac{1}{R_m} \cdot \frac{\omega_5 - \omega_3}{\omega_0 - \omega_3}}_{\simeq 82,3\%}$$

ce qui donne $0,8 \leq \text{NUT}_m \leq 3,7$ pour $R_m = 0,881$. Ceci nous amène alors à une humidité spécifique de sortie du gaz humide comprise entre les droites verticales passant par les points 1 et 2. Par ailleurs, la variation d'enthalpie spécifique reçue par le gaz sec est limitée par les différences entre chacune des isenthalpes passant par les points 4 et 5 et celle passant par le point 3 :

$$h_4 - h_3 \leq \Delta h_{\text{sec}} \leq h_5 - h_3$$

Le report de cette variation d'enthalpie sur celle subie par le gaz humide (relation (4.54)) nous amène aux deux isenthalpes passant par les points 1 et 2, l'intersection de celles-ci avec les droites verticales représentatives de ω_1 et ω_2 donnent alors la plage de variation de la température du gaz humide en sortie de l'humidificateur. Comme dans l'exemple numérique traité précédemment, les deux températures obtenues sont situées largement sous la courbe de saturation, ce qui signifie que l'enthalpie spécifique du gaz d'échappement n'est pas suffisante pour assurer l'humidification de l'air sec. La solution proposée consiste donc à chauffer l'air sec jusqu'à une température $T_6 = 50^\circ\text{C}$, comme présenté sur le diagramme 4.39. La variation d'enthalpie spécifique du gaz sec est alors suffisamment réduite pour que celle du gaz humide seule suffise. Ainsi, la température de sortie du gaz humide est supérieure à la température de rosée, les points 1 et 2 sont situés au dessus de la courbe de saturation. Voyons maintenant à quelles performances exergetiques correspond le fonctionnement de ce système.

Enthalpies et flux de chaleur

Les propriétés de l'air dans l'ambiance et en entrée de pile permettent le calcul, précisé par ailleurs sur le diagramme 4.38, de la variation d'enthalpie spécifique que celui-ci subit au cours de sa traversée de l'humidificateur :

$$304,61 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \frac{h_3}{h_{\text{sec,e}}} \leq \frac{22,27 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}}{520,13 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} \left. \right\} \Rightarrow 282,34 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \Delta h_{\text{sec}} \leq 497,86 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4.57)$$

La valeur la plus faible correspondante à la température de sortie de l'air la plus basse, pour $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ (point 4 sur le diagramme 4.38) ; la valeur la plus élevée se rapportant à un air entrant dans la pile à la même température que cette dernière (point 5 sur ce même diagramme). En conservant le facteur d'utilisation de l'oxygène à 50% et la vitesse réactionnelle correspondante à un courant produit $I = 320 \text{ A}$, le débit massique d'air en entrée de la cathode de la pile *Helion* est $\dot{m}_{\text{gs,sec}} = 20,48 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur déjà calculée page 168). La puissance thermique totale nécessaire au conditionnement en température et humidité de cet écoulement est alors encadrée par les deux valeurs suivantes :

$$5,78 \text{ kW} \leq \underbrace{\dot{m}_{\text{gs,sec}} \cdot \Delta h_{\text{sec}} = \dot{m}_{\text{gs,hum}} \cdot \Delta h_{\text{hum}}}_{=\Delta \dot{H}} \leq 10,20 \text{ kW} \quad (4.58)$$

Si l'on examine le fonctionnement du système complet présenté sur la figure 4.37, on s'aperçoit que la pile elle-même ne contribue directement qu'en partie à cet apport de chaleur, lorsqu'elle alimente l'échangeur faisant

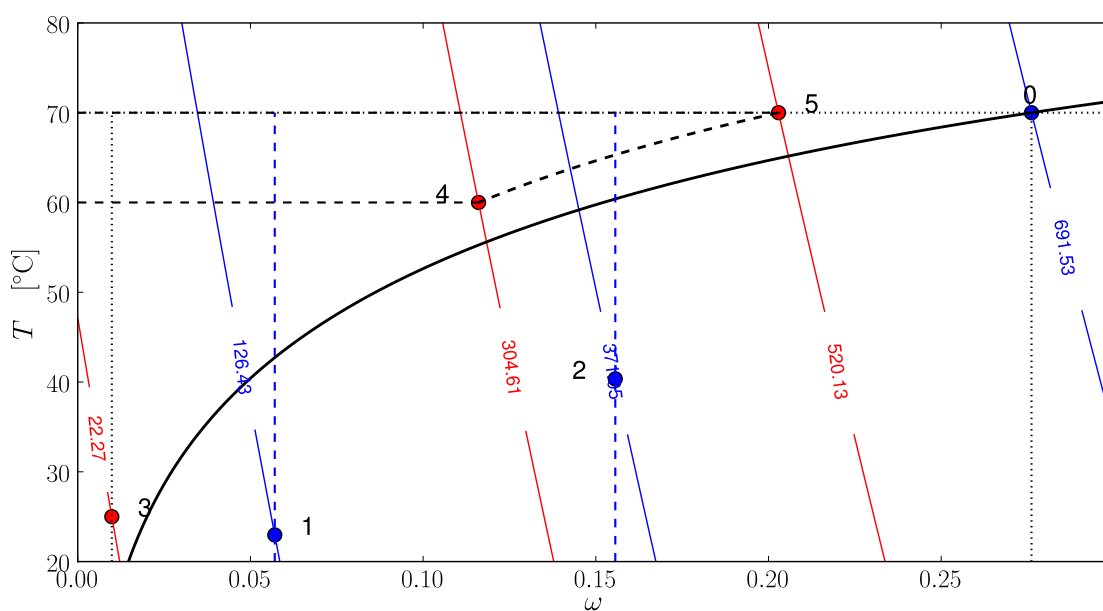


FIGURE 4.38 – Pseudo diagramme d'air humide correspondant au fonctionnement de l'humidificateur avec un air d'entrée à 25°C .

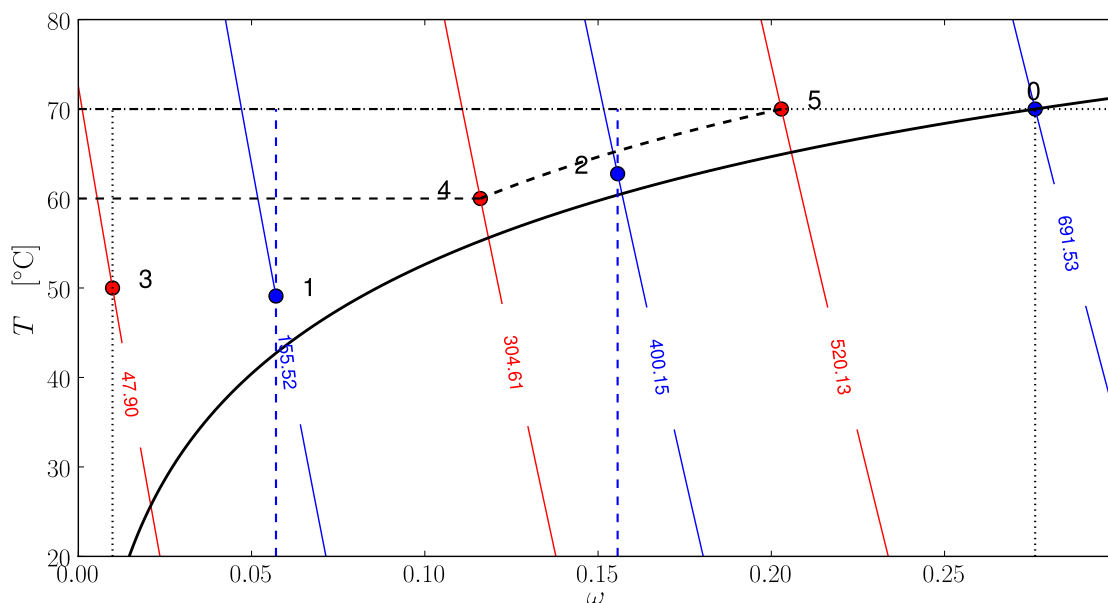


FIGURE 4.39 – Pseudo diagramme d'air humide correspondant au fonctionnement de l'humidificateur avec un air d'entrée à 50°C.

passer l'air de $T_3 = T_\infty$ à T_6 . La comparaison des deux diagrammes 4.38 et 4.39 nous donne la variation d'enthalpie spécifique correspondante à cet échauffement, c'est-à-dire :

$$\Delta \underline{h}_{3 \rightarrow 6} = \underline{h}_6 - \underline{h}_3 = 47,90 - 22,27 \simeq 25,63 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ce qui représente entre 5,15% et 9,08% de la variation totale d'enthalpie. Le reste, c'est-à-dire plus des neuf dixièmes de l'énergie nécessaire, est fourni par le refroidissement et l'assèchement du gaz d'échappement rejeté par la cathode. Dans les mêmes conditions de fonctionnement, l'exploitation du tableau 2.1 nous permet de dire que la pile rejette une puissance thermique $\dot{Q}_p \simeq 21,74 \text{ kW}$ et la fraction de cette puissance qui est transférée à l'air d'alimentation pour échauffer ce dernier n'est que de 2,4%. En regard des chiffres constatés lors des études des systèmes pile SOFC, la fraction de la chaleur produite consacrée ici au chauffage de l'air est très faible. C'est la différence, beaucoup plus faible, entre la température initiale de l'air T_∞ et celle de la pile T_p (reliée à la température de sortie de l'air par $T_p = T_e + \Delta T$) qui est responsable de cet état de fait.

Exergies et critères de performances

Échangeur Si l'on s'intéresse au bilan exergétique du système d'humidification, on sait que l'exergie spécifique de l'air entrant est nulle par définition : $\underline{\text{ex}}_3 \equiv 0$. Par ailleurs, la variation d'exergie spécifique subie par l'air sec dans l'échangeur peut être calculée simplement par la relation désormais bien connue :

$$\Delta \underline{\text{ex}}_{3 \rightarrow 6} = \underline{\text{ex}}_6 = \Delta \underline{h}_{3 \rightarrow 6} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_{3,6}} \right) = 25,63 \times \underbrace{\left(1 - \frac{298,15}{\frac{323,15 - 298,15}{\ln(323,15/298,15)}} \right)}_{\check{\Theta}_{3,6} \simeq 0,040} \simeq 1,03 \text{ kJ/kg}$$

La pile elle-même fonctionnant comme un échangeur isotherme à température $T_p = 70^\circ\text{C}$, l'exergie thermique massique que celle-ci va délivrer s'écrit :

$$\underline{\text{ex}}_{c,3 \rightarrow 6} = \Delta \underline{h}_{3 \rightarrow 6} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_p} \right) = 25,63 \times \underbrace{\left(1 - \frac{298,15}{343,15} \right)}_{\Theta_p \simeq 0,131} \simeq 3,36 \text{ kJ/kg}$$

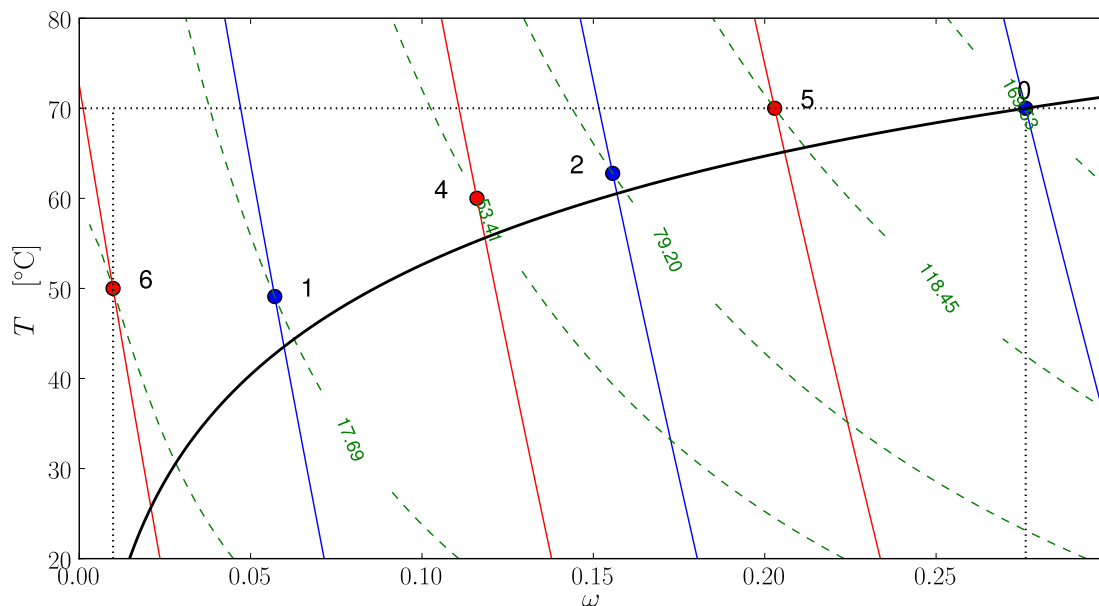


FIGURE 4.40 – Pseudo diagramme d'air humide disposant des lignes isoexergétiques pour chaque point caractéristique. L'air sec entre ici dans l'humidificateur à 50°C.

Et l'exergie détruite lors du chauffage de l'air est bien entendu donnée par la différence entre les deux valeurs précédentes :

$$ex_d = ex_{c,3 \rightarrow 6} - \Delta ex_{3 \rightarrow 6} = 3,36 - 1,03 \simeq 2,33 \text{ kJ/kg}$$

Les performances exergetiques de l'échangeur de chaleur sont représentées par les deux critères habituels :

$$COUE_{ech} = \Theta_p - \check{\Theta}_{3,6} = 0,131 - 0,040 \simeq 0,091 \quad \eta_{II,ech} = \frac{\check{\Theta}_{3,6}}{\Theta_p} = \frac{0,040}{0,131} \simeq 30,35\%$$

Et le flux d'exergie thermique finalement détruit dans l'échangeur est :

$$\dot{Ex}_{d,ech} = \dot{m}_{gs,sec} \cdot ex_d = 20,48 \times 2,33 \simeq 47,72 \text{ W}$$

Notons que d'après les températures d'entrée et de sortie de l'échangeur, ses principales caractéristiques sont $\mathcal{E} = 55,5\%$ et $NUT = 0,811$, ce qui ne nécessite *a priori* qu'une surface d'échange relativement réduite.

Humidificateur Se concentrant maintenant sur l'humidificateur seul, les exergies spécifiques des différents points sont placées sur le diagramme 4.40, sous forme de courbes de niveaux en traits discontinus. La simple lecture de ce diagramme permet aisément de voir que la variation d'exergie spécifique subie par le gaz sec est comprise entre deux bornes :

$$\underline{ex}_4 - \underline{ex}_6 \simeq 52,38 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \Delta \underline{ex}_{sec} \leq \underline{ex}_5 - \underline{ex}_6 \simeq 117,42 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ce qui donne un flux d'exergie lié au gaz sec :

$$1,07 \text{ kW} \leq \Delta \dot{Ex}_{sec} = \dot{m}_{gs,sec} \cdot \Delta \underline{ex}_{sec} \leq 2,40 \text{ kW}$$

Du côté du gaz humide, on a par lecture du même diagramme :

$$\underline{ex}_0 - \underline{ex}_2 \simeq 90,33 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \Delta \underline{ex}_{hum} \leq \underline{ex}_0 - \underline{ex}_1 \simeq 151,84 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ce résultat traduit sous forme de puissance donne :

$$1,63 \text{ kW} \leq \Delta \dot{Ex}_{hum} = \dot{m}_{gs,hum} \cdot \Delta \underline{ex}_{hum} \leq 2,74 \text{ kW}$$

Comme dans un échangeur de chaleur, on peut alors définir l'efficacité exergetique du système comme le rapport de la variation d'exergie subie par le gaz sec à celle du gaz humide :

$$65,6\% \leq \eta_{\text{II, humid}} = \frac{\Delta \dot{E}x_{\text{sec}}}{\Delta \dot{E}x_{\text{hum}}} \leq 87,6\% \quad (4.59)$$

Ce qui indique que l'efficacité exergetique évolue dans le même sens que l'efficacité latente, résultat cohérent avec le comportement d'un échangeur de chaleur dans les mêmes conditions. Notons aussi que l'efficacité précédente est maximale lorsque la température de sortie du gaz sec est la plus élevée, égale à la température de la pile. On peut aussi par le même raisonnement, calculer la consommation opératoire unitaire d'exergie (définie pour un humidificateur par la relation (3.31) page 114) :

$$0,033 \leq \text{COUE}x_{\text{humid}} = \frac{\Delta \dot{E}x_{\text{hum}} - \Delta \dot{E}x_{\text{sec}}}{\Delta \dot{H}} \leq 0,097 \quad (4.60)$$

La valeur la plus élevée de la COUE_x correspondant logiquement à la valeur la plus faible de l'efficacité exergetique et réciproquement, comme dans un échangeur de chaleur (voir les résultats détaillés dans le tableau 4.4). Même si ces chiffres peuvent paraître à première vue très intéressants, nous nous garderons de les comparer avec ceux relatifs aux échangeurs thermiques, les phénomènes étant ici plus nombreux, plus complexes et plus difficiles à interpréter.

Performances du système complet

Il est temps maintenant de rassembler les résultats propres à l'échangeur et à l'humidificateur, afin de tirer une image du système complet. Ainsi, l'efficacité exergetique de l'ensemble du système de traitement d'air sera logiquement définie comme le rapport de la variation totale d'exergie subie par le gaz sec à la somme des exergies dépensées pour cela, ce qui donne :

$$64,4\% \leq \eta_{\text{II, ech+humid}} = \frac{\dot{m}_{\text{gs, sec}} \cdot \Delta ex_{3 \rightarrow 6} + \Delta \dot{E}x_{\text{sec}}}{\dot{m}_{\text{gs, sec}} \cdot ex_{\text{c, 3} \rightarrow 6} + \Delta \dot{H}} \leq 86,4\% \quad (4.61)$$

Là encore, l'efficacité exergetique du système évolue dans le même sens que la température de sortie du gaz sec et que l'efficacité latente de l'humidificateur. Par ailleurs, ces chiffres étant légèrement inférieurs à ceux relatifs à l'humidificateur seul, les performances de l'échangeur de chaleur ont tendance à faire baisser celles de l'ensemble bien que dans des proportions finalement assez faibles. La COUE_x de l'ensemble du système de traitement d'air est quant à elle donnée par :

$$0,036 \leq \text{COUE}x_{\text{ech+humid}} = \frac{\dot{E}d_{\text{ech}} + \Delta \dot{E}x_{\text{hum}} - \Delta \dot{E}x_{\text{sec}}}{\dot{Q} + \Delta \dot{H}} \leq 0,096 \quad (4.62)$$

et évolue de manière cohérente avec les précédents résultats. Tous les critères de performances que nous venons de calculer sont rassemblés au sein du tableau 4.4. Une amélioration, voire une optimisation de l'humidificateur peut donc considérer comme *fonction objectif* l'un ou l'autre des critères précédents, sachant que les degrés de liberté sur lesquels jouer sont assez peu nombreux, température et éventuellement pression d'entrée de l'air dans l'humidificateur.

Influence sur la pile

Nous venons de voir qu'en excluant du champ de notre étude le système de soufflage de l'air, le procédé de traitement de celui-ci est décomposé en deux étapes. La première est un échauffement au sein d'un échangeur de chaleur solidaire de la pile. La seconde est une humidification au contact d'une membrane d'échange de l'autre côté de laquelle circule un gaz à la fois chaud et humide. L'interaction entre la pile et le système d'humidification se limite donc à l'apport de chaleur à l'air au travers de l'échangeur, comme présenté sur le schéma 4.37. De plus, étant donné la faible différence de températures que l'air d'admission doit subir (25°C dans le cas que nous

	$\Delta T = 10^\circ\text{C}$	$\Delta T = 0^\circ\text{C}$
Échangeur		
\dot{Q}	524, 90 W	524, 90 W
$\dot{E}x_{d,ech}$	47, 72 W	47, 72 W
$\eta_{II,ech}$	30, 35%	30, 35%
COUE x_{ech}	0, 091	0, 091
Humidificateur		
\mathcal{E}_m	45, 3%	82, 3%
NUT $_m$	0, 790	3, 701
Δh_{hum}	320, 48 kJ · kg $^{-1}$	565, 11 kJ · kg $^{-1}$
Δh_{sec}	282, 34 kJ · kg $^{-1}$	497, 86 kJ · kg $^{-1}$
$\dot{m}_{gs} \cdot \Delta h$	5, 78 kW	10, 20 kW
Δex_{hum}	90, 33 kJ · kg $^{-1}$	151, 84 kJ · kg $^{-1}$
$\dot{m}_{gs,hum} \cdot \Delta ex_{hum}$	1, 63 kW	2, 74 kW
Δex_{sec}	52, 38 kJ · kg $^{-1}$	117, 42 kJ · kg $^{-1}$
$\dot{m}_{gs,sec} \cdot \Delta ex_{sec}$	1, 07 kW	2, 40 kW
$\dot{E}x_{d,humid}$	0, 56 kW	0, 34 kW
$\eta_{II,humid}$	65, 6%	87, 6%
COUE x_{humid}	0, 097	0, 033
Ensemble		
η_{II}	64, 4%	86, 4%
COUE x	0, 096	0, 036

TABLE 4.4 – Performances exergetiques de l'échangeur de chaleur et de l'humidificateur à membrane pour une hygrométrie de l'air de sortie fixée 90% et une température de pile $T_p = T_c + \Delta T = 70^\circ\text{C}$.

venons de traiter) la puissance thermique en conséquence est faible devant celle rejetée par la pile : 2, 4% dans le cas précédent, fraction qui peut monter jusqu'à environ 6% dans le cas où $U_{O_2} = 20\%$ c'est-à-dire si l'on injecte à la pile cinq fois plus d'air qu'il n'est nécessaire. Étant donnée cette participation plus que modeste de la pile au système d'humidification étudié ici, on peut presque dire que ce dernier n'influence que très peu les performances de l'ensemble du système. Ceci justifie pleinement les choix faits au départ concernant cette technologie spécifique d'humidification.

Par ailleurs, lorsqu'au chapitre précédent nous avons considéré un exemple de procédé d'humidification que nous avons alors hâtivement identifié à une *roue enthalpique*, nous avons supposé que toute la variation d'exergie nécessaire à l'humidification du gaz sec était issue d'un apport extérieur de travail. Dans le cas qui nous occupe ici, un tel apport de puissance serait en fait proche du terme $\Delta \dot{H}$ compris globalement entre 6 kW et 10 kW, soit dans le pire des cas environ un tiers de la puissance électrique produite par la pile. Ce chiffre doit bien entendu être modéré par le fait qu'un humidificateur de ce type ne fonctionne pas de manière totalement isotherme et qu'une part de l'enthalpie spécifique que le gaz sec acquiert lorsqu'il le traverse est apportée par le gaz humide servant à l'alimentation en eau. Cependant, une consommation d'exergie même très minime est toujours présente lorsque ce type d'humidificateur est utilisé, à la différence des systèmes utilisant des membranes d'échange.

Enfin, n'oublions pas un dernier détail de nature énergétique, l'intégration d'un échangeur de chaleur et d'un humidificateur à membrane dans le circuit d'air présenté sur le schéma 4.37 va induire une longueur de circuit plus importante pour le fluide, qui se soldera par une hausse des pertes de charge et par une consommation accrue d'énergie électrique — c'est-à-dire d'exergie — de la part du système de soufflage.

4.4.9 Synthèse sur l'humidificateur

Même si au premier abord l'étude de l'interaction entre une pile PEM et son humidificateur d'air peut paraître très différente des analyses précédentes, elles se rejoignent sur nombre de points intéressants.

Tout comme les gaz d'échappement d'une pile SOFC nous ont servi à chauffer son air d'admission, le gaz humide s'échappant de la cathode d'une pile PEMFC peut servir à humidifier son air d'admission. Les débits des gaz d'alimentation sont alors fonction d'un ou plusieurs facteurs d'utilisation de réactifs, et les propriétés physiques des mélange gazeux en question sont basés sur des hypothèses (équilibre thermique et saturation en eau) qu'il nous semble nécessaire de chercher à étayer dans l'avenir, par des études numériques ou expérimentales.

De plus, du seul point de vue des organes auxiliaires eux-mêmes, la méthode de dimensionnement basée sur un couple (R , NUT) est d'une structure identique dans les deux cas.

Les modes de fonctionnement de ces deux systèmes commencent cependant à diverger lorsque l'on s'intéresse au nombre de grandeurs physiques qui influencent leurs performances globales. Alors que dans un échangeur de chaleur, les différences de températures et de pressions sont les principales grandeurs caractéristiques des performances du système, s'ajoutent dans le cas de l'humidificateur les différences d'humidités des différents écoulements. Les énergies, mais aussi les exergies, sont alors fonctions d'une grandeur supplémentaire, l'humidité spécifique notée ω dans le cadre de cette étude.

Nous concentrant maintenant sur des aspects plus pratiques de l'humidificateur à membrane, nous pouvons souligner les points suivants :

1. La possibilité même de fonctionnement d'un système humidifiant un gaz d'admission à partir de l'eau contenue dans un gaz d'échappement est subordonnée à une valeur minimale d'un coefficient appelé *coefficient de partage*, noté ici κ . Ce coefficient, aussi difficile à estimer par voie numérique qu'expérimentale, est non seulement un indicateur de la quantité d'eau évacuée par chacune des électrodes de la pile, mais peut aussi dans certains cas permettre de caractériser la phase de cette eau rejetée. À noter tout de même que les humidificateurs étant très couramment utilisés dans de nombreux systèmes piles à combustible de puissances diverses, le problème qui peut se poser est plus lié à la proportion de chacune des phases de l'eau rejetée qu'à sa quantité totale, le plus souvent nettement suffisante.
2. Étant donné le mode de fonctionnement d'un humidificateur membranaire, la phase de l'eau alimentant celui-ci est un point clé conditionnant son dimensionnement et ses performances. L'utilisation de vapeur d'eau seule induit la présence de résistances au transfert de l'eau d'un écoulement à l'autre — typiquement la diffusion par gradient de concentration dans la membrane — qui limitent l'intensité surfacique de ce transfert et induisent une augmentation de la surface de membrane nécessaire. Les matériaux composant ces membranes étant généralement très onéreux, ce problème est à notre sens un de ceux à traiter en priorité. La présence d'un condenseur, destiné à la vapeur d'eau mélangée à l'air, peut dans le futur être envisagée à la sortie de la cathode de la pile, l'eau liquide supplémentaire ainsi prélevée alimentant directement la membrane d'humidification.
3. Le caractère fondamentalement non conservatif des écoulements ayant cours au sein de l'humidificateur, ainsi que les couplages fort entre échanges de matière et de chaleur, induisent la nécessité d'utiliser simultanément les bilans de matière et d'énergie afin de dimensionner celui-ci. Dans le cas d'un échange entre gaz seulement, l'utilisation de la méthode de type (R , NUT) pour déterminer la surface de membrane nécessaire doit donc toujours être couplée à un bilan d'enthalpie visant à vérifier notamment que la température d'entrée de l'air sec est suffisante pour éviter une saturation de l'écoulement humide modifiant complètement le comportement du système. Le cas de l'échange entre la membrane gorgée d'eau et l'écoulement sec est quant à lui basé sur des processus différents et nécessite de ce fait une étude expérimentale poussée et la mise au point d'une démarche de dimensionnement spécifique.

4. Une fois les dimensions du systèmes déterminées par les bilans croisés de matière et d'énergie, ses performances peuvent être analysées à l'aide du bilan d'exergie. L'analogie établie précédemment entre les humidificateurs d'air et les échangeurs de chaleur a permis la transposition aux premiers de deux critères fondamentaux de performances de ces derniers, appelés respectivement *efficacité exergétique* et *consommation opératoire unitaire d'exergie* (COUEx). La connaissance des enthalpies et exergies spécifiques de deux écoulements permet alors une obtention rapide de ces indicateurs chiffrés. Vu le manque, voire l'absence, de précédents dans ce domaine, il nous paraît cependant difficile de donner un quelconque sens aux valeurs que nous venons d'obtenir (valeurs résumées dans le tableau 4.4). Des études tout autant théoriques qu'expérimentales devront sans doute dans être menées dans l'avenir, afin de situer dans une échelle exergétique les performances des différentes technologies existantes d'humidificateurs.

Conclusions et perspectives

En tant que productrice de puissance électrique continue, la pile à combustible est encore très souvent considérée comme un type particulier de batterie. Allant à l'encontre de ce point de vue trop restrictif à notre goût, nous avons eu à cœur de la représenter comme un type particulier de moteur thermique, produisant du travail à partir de l'énergie chimique délivrée par la rencontre du dioxygène et d'un carburant de nature variable. Les deux étapes les plus marquantes de ce rapprochement étant la démonstration de l'équivalence entre une pile réversible et un moteur de CARNOT (§2.2.2 page 64), et l'identification des surtensions électriques à l'origine de la courbe de polarisation de la pile à la production interne d'entropie d'une machine thermique équivalente (§2.4 page 80).

Le premier résultat — de nature essentiellement conceptuelle — issu de ce point de vue particulier fut l'introduction de la pile à combustible dans ce que nous avons appelé la *thermodynamique en dimensions finies* et la définition, inédite jusqu'alors, d'une *pile à combustible endoréversible*. L'adjonction d'une conductance thermique limitée entre une pile réversible (puis irréversible) et le milieu ambiant nous a par ailleurs permis d'aborder le rôle des échangeurs thermiques, et plus tard d'autres organes auxiliaires, dans le fonctionnement du système dans son ensemble.

L'étape suivante de notre travail fut la traduction dans une même langue, celle de l'*exergie*, de tous les résultats précédemment obtenus. Bien que les descriptions exergétiques de la pile à combustible et de l'échangeur de chaleur soient des résultats connus et maîtrisés depuis longtemps, celle de l'humidificateur d'air est à notre connaissance inédite dans ce contexte. Les deux principaux critères exergétiques de performances de l'humidificateur — *efficacité exergétique* et *consommation opératoire unitaire d'exergie* (COUEx) — sont d'ailleurs issus de traductions directes de ceux utilisés pour les échangeurs thermiques, l'enthalpie du fluide étant remplacée par l'*enthalpie spécifique* de l'air humide.

Nous basant enfin sur trois exemples différents d'interactions entre une pile à combustible et un ou plusieurs de ses organes auxiliaires, nous avons montré que sur la base de calculs simples, il est possible d'obtenir assez rapidement des résultats chiffrés intéressants et utiles par exemple pour un travail de dimensionnement. Au delà des conclusions spécifiques à ces résultats, détaillées à la fin du quatrième chapitre, il est important d'étendre les perspectives à d'autres applications, en nous limitant cependant au système pile à combustible.

L'organe auxiliaire absent de cette thèse, et qui mérite lui aussi une analyse exergétique dans le cadre de son utilisation avec une pile à combustible est le *système de soufflage de l'air*, représenté par un compresseur si celle-ci fonctionne à une pression nettement supérieure à la pression atmosphérique. Son impact sur les performances de l'ensemble du système pile doit être examiné avec beaucoup d'attention, étant l'un des seuls à nécessiter la consommation d'une certaine quantité d'exergie pure, en l'occurrence de l'énergie électrique.

Une fois les modèles des différents systèmes auxiliaires connus, une étude expérimentale de chacun de ceux-ci peut permettre l'obtention des différents critères de performances — efficacité exergétique par exemple — et à terme l'établissement d'une sorte de *cartographie des différents lieux de pertes d'exergie*. Seront alors mis en évidence les composants du système sur lesquels agir en priorité afin d'améliorer ses performances.

Au delà l'aspect strictement énergétique, la description exergétique du système pile à combustible peut ouvrir la voie vers une *analyse économique* — dans ce cas *thermoéconomique* — de ses performances, prenant en compte

les coûts parfois très élevés de certains des matériaux le constituant (membrane de pile ou d'humidificateur, catalyseurs, etc.). Par rapport aux études de ce type déjà publiées, les résultats présentés ici et propres aux organes auxiliaires peuvent permettre d'accéder à une vue d'ensemble du système pile à combustible.

Nous pouvons ainsi clore ce travail en plaidant une nouvelle fois pour une généralisation et une diffusion plus large du formalisme exergétique, espérant que celui-ci joue à l'avenir le rôle d'une sorte de langue universelle permettant la description et la comparaison des différents types de systèmes de production d'électricité (et de chaleur) ; dont nous savons qu'ils seront au fil du temps de plus en plus complexes et basés sur des processus physiques de plus en plus variés.

Deuxième partie

Annexes



Thermodynamique chimique

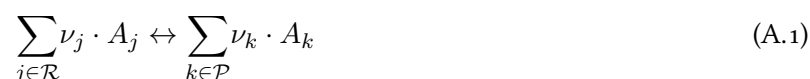
A.1 Introduction

La pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'une réaction chimique, nous consacrons ce chapitre annexe aux définitions des différentes grandeurs et aux rappels des différentes lois, empiriques ou non, qui décrivent ce type de phénomène.

A.2 Thermodynamique chimique

A.2.1 Enthalpie libre

Sans se focaliser pour l'instant sur un type particulier de réaction chimique, considérons de manière très générale un réacteur fermé isobare et isotherme, au sein duquel se déroule la réaction chimique suivante :



Les symboles A désignent les composants de la réaction et les ν leurs coefficients stœchiométriques respectifs. \mathcal{R} et \mathcal{P} représentent respectivement l'ensemble des réactifs et des produits de la réaction. L'utilisation du symbole « \leftrightarrow » dans la relation précédente signifie que nous ne savons pas pour l'instant dans quel sens le processus chimique se produit. Le principal intérêt des relations que nous allons détailler maintenant est d'utiliser les lois fondamentales de la thermodynamique afin de déterminer le sens et le caractère total ou non d'une réaction telle que (A.1). Pour cela, on applique à notre réacteur fermé le premier principe de la thermodynamique, soit :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

avec U l'énergie interne et δW et δQ les quantités de travail et de chaleur échangées par le système avec le milieu extérieur. En supposant que le seul travail échangé est celui des forces de pression, on a $\delta W = -p \cdot dV$, qui nous donne :

$$dU + d(p \cdot V) = dH = \underbrace{V \cdot dp}_{=0} + \delta Q \quad (\text{A.2})$$

avec $H = U + p \cdot V$ l'enthalpie du système. Nous verrons plus loin dans le §A.2.4 que l'identification de la quantité de chaleur échangée avec la variation d'enthalpie du système permet de définir la notion fondamentale de chaleur de réaction. Pour l'instant cependant, continuons à utiliser la thermodynamique, et notamment son second principe. De façon générale, la variation de l'entropie d'un système quelconque est définie par la somme [159] :

$$dS = d_e S + d_i S$$

avec $d_e S$ une variation due à l'échange d'entropie avec le milieu extérieur (égal pour un système fermé au rapport $\delta Q/T$ de CLAUSIUS) et $d_i S \geq 0$ le terme représentant la production interne d'entropie du système¹. On obtient ainsi l'expression de la quantité de chaleur échangée par ce système fermé :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S \Rightarrow \delta Q = T \cdot dS - T \cdot d_i S$$

Cette relation nous permet de faire apparaître dans l'expression (A.2) l'enthalpie libre G (ou énergie de GIBBS), potentiel thermodynamique intéressant pour décrire des systèmes à la fois isobares et isothermes :

$$dH - d(T \cdot S) = dG = -S \cdot \underbrace{dT}_{=0} - T \cdot d_i S \quad (\text{A.3})$$

Le produit $T \cdot d_i S$ étant toujours positif² lors d'une transformation physique réelle, l'enthalpie libre G ne peut que diminuer jusqu'à atteindre un minimum à l'équilibre thermodynamique (et donc chimique³) du système :

$$dG \leq 0 \Rightarrow G \rightarrow \min \quad (\text{A.4})$$

Cette relation est fondamentale puisqu'elle permet de déterminer de manière unique le sens d'évolution de la composition du système chimique, défini comme le sens de diminution de G . Pour se représenter l'importance d'une telle formulation, on peut faire l'analogie entre notre réaction chimique (A.1) et un système mécanique. Sans apport extérieur d'énergie, ce dernier ne peut évoluer que dans le sens de la diminution de son énergie potentielle. De la même manière, une réaction chimique ne peut avoir lieu que dans le sens de la diminution de l'enthalpie libre G du dit système.

Une réaction chimique isotherme et isobare ne peut avoir lieu que dans le sens de la diminution de son enthalpie libre de réaction, notée G . Ce potentiel thermodynamique joue le même rôle que l'énergie potentielle pour un système mécanique, qui ne peut évoluer que dans le sens de sa diminution.

A.2.2 Avancement réactionnel et opérateur de Lewis

Notre réacteur chimique de départ étant fermé, la quantité totale de matière qu'il contient ne varie pas au cours du temps. Par contre, les quantités respectives des différents composants varient du fait de la réaction (A.1). L'enthalpie libre du système ne peut alors varier que sous l'effet des variations de chacune de ces quantités. La différentielle totale de G par rapport à celles-ci s'écrit alors :

$$dG = \sum_{j \in \{\mathcal{RUP}\}} \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{p,T} \cdot dN_j = \sum_{j \in \{\mathcal{RUP}\}} \mu_j \cdot dN_j \leq 0 \quad (\text{A.5})$$

Les termes μ_j , historiquement introduit par GIBBS [90], sont appelés *potentiels chimiques* et, d'après la relation précédente, ont la dimension d'enthalpies libres molaires⁴ :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{p,T} \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{A.6})$$

1. Cette production interne d'entropie est en fait la cause réelle de la fameuse inégalité formulée par RUDOLPH CLAUSIUS, lors de son célèbre énoncé du second principe de la thermodynamique en 1865 [59]

2. La température est positive par définition et l'entropie produite au sein d'un système fermé ne peut qu'augmenter d'après le second principe [159].

3. L'équilibre chimique est la situation dans laquelle les quantités des différents composants, qu'ils soient réactifs ou produits, ne varient plus au sein du système.

4. À noter que cette définition n'est pas absolue, mais dépend des hypothèses de départ. Si notre processus chimique a lieu par exemple dans un milieu isochore ($dV = 0$) et non isobare, le potentiel thermodynamique le mieux adapté à la description de l'évolution du système est alors l'énergie libre (ou énergie de HELMOLTZ). Par un raisonnement identique, les potentiels chimiques seront alors homogènes à des énergies libres molaires.

Le potentiel chimique d'un composant est ainsi l'enthalpie libre contenue dans une mole de celui-ci. Quelle que soit la réaction chimique en question, les quantités de réactifs et de produits échangées sont liées entre elles par le fait qu'une consommation des premiers entraînent une production des seconds, ou réciproquement selon le sens (direct « \rightarrow » ou inverse « \leftarrow ») de cette réaction. Il est alors intéressant de faire apparaître l'avancement réactionnel ξ , défini initialement par DE DONDER [68] :

$$\xi = \left(-\frac{N_j - N_j(0)}{\nu_j} \right)_{j \in \mathcal{R}} = \left(\frac{N_k - N_k(0)}{\nu_k} \right)_{k \in \mathcal{P}} \Rightarrow d\xi = \left(-\frac{dN_j}{\nu_j} \right)_{j \in \mathcal{R}} = \left(\frac{dN_k}{\nu_k} \right)_{k \in \mathcal{P}} \quad (\text{A.7})$$

Avec $N_j(0)$ la quantité initiale (au commencement de la réaction) de matière du composant j . Un degré d'avancement $d\xi$ positif traduit donc une consommation des réactifs et une production des produits, la réaction chimique (A.1) s'effectuant « normalement » de gauche à droite. Par ailleurs, la valeur de l'avancement de la réaction est compris entre zéro (correspondant à l'état initial du phénomène chimique) et une valeur maximale ξ_{\max} (positive ou négative selon le sens de la réaction) correspondante à une réaction complète, c'est-à-dire dans laquelle le réactif présent en proportion la plus faible est totalement consommé.

Ainsi, on peut utiliser la relation précédente pour exprimer la variation de la quantité de chacun des composants sous la forme : $dN_j = \pm \nu_j \cdot d\xi$. L'introduction de cette expression dans celle de la variation dG nous donne :

$$dG = \sum_{j \in \{\mathcal{R} \cup \mathcal{P}\}} \mu_j \cdot dN_j = \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \mu_k \cdot \nu_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \mu_j \cdot \nu_j \right) \cdot d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \cdot d\xi \quad (\text{A.8})$$

La variation de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement réactionnel est alors appelée *enthalpie libre molaire de réaction* et notée le plus souvent sous la forme :

$$\Delta_r g = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \mu_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \mu_j \quad (\text{A.9})$$

Le terme mathématique Δ_r est fréquemment désigné par l'appellation d'« opérateur de LEWIS⁵ ». Ainsi, quel que soit le sens de la réaction (A.1), si celle-ci a lieu on aura toujours :

$$dG = \Delta_r g \cdot d\xi \leq 0$$

ce qui signifie que la réaction chimique ne peut avoir lieu dans le sens direct ($d\xi > 0$) que si $\Delta_r g < 0$. Dans le cas contraire, la réaction (A.1) ne peut s'effectuer que dans le sens de la disparition des produits, c'est-à-dire de droite à gauche. Le fait que cette réaction puisse avoir lieu dans le sens qui nous intéresse est alors imposé à la fois par le respect du second principe, et par l'expression de l'enthalpie libre molaire de réaction.

A.2.3 Quotient réactionnel et constante d'équilibre

Pour obtenir la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r g$ d'un processus chimique, nous devons commencer par détailler les expressions des potentiels chimiques μ_j des différents composants qui y participent. Les composants de la réaction (A.1) n'étant présents qu'à une fraction molaire réduite, nous allons relier les expressions de leur potentiel chimique respectif à celles correspondantes aux cas où chacun d'eux est pris seul au sein du système à la pression p et à la température T , valeurs connues *a priori* d'après expérimentations. Ainsi, reprenant l'expression $G = H - T \cdot S$ de l'enthalpie libre d'un système quelconque, nous la différencions pour obtenir :

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT = \cancel{dU} + \cancel{p \cdot dV} + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT$$

5. Et défini de façon générale pour toute grandeur physique Φ propre au système, par :

$$\Delta_r \Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

les termes éliminés l'étant par simple application du premier principe. Ceci nous permet alors d'écrire en toute généralité que pour une transformation isotherme :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Si le composant i en question est un gaz parfait décrit par l'équation d'état $p_i \cdot V = N_i \cdot R \cdot T$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p_i}\right)_T = \frac{N_i \cdot R \cdot T}{p_i} \xrightarrow{f_{(0)}^{(1)}} G^{(1)} = G^{(0)} + N_i \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i^{(1)}}{p_i^{(0)}}\right)$$

On peut alors identifier l'état (1) à l'état courant et l'état (0) à un état de référence et une simple division par le nombre de moles N_i du composant nous permet d'exprimer le potentiel chimique de ce gaz parfait sous la forme [94] :

$$\mu_j(p_j, T) = \mu_j(p^\circ, T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_j}{p^\circ}\right) = \mu_j^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_j \cdot p}{p^\circ}\right) \quad (\text{A.10})$$

avec μ_j° qui correspond au potentiel chimique du composant j pris seul à la température T et à la pression de référence $p^\circ = 1$ bar. Cette valeur ne dépend donc pas de la composition du mélange. R est la constante des gaz parfaits et x_j la fraction molaire définie dans ce cas par le rapport $x_j = N_j/N = p_j/p$. Dans le cas où le composant chimique j n'est plus un gaz parfait, le rapport p_j/p de l'expression précédente est remplacé par le rapport [63] :

$$\frac{\gamma_j \cdot c_j}{c_j^\circ} \quad (\text{A.11})$$

avec γ_j le coefficient d'activité du composant, c_j sa concentration molaire. Revenant à l'expression de l'enthalpie libre molaire de réaction dans laquelle on note l'ensemble des fractions molaires sous la forme du vecteur $\mathbf{x} = \{x_i\}$, $i = \{\mathcal{R} \cup \mathcal{P}\}$, on obtient de (A.10) :

$$\begin{aligned} \Delta_r g(p, T, \mathbf{x}) &= \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \mu_k(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \mu_j(p_j, T) \\ &= \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \mu_k^\circ(T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \mu_j^\circ(T) \right) + R \cdot T \cdot \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \ln\left(\frac{x_k \cdot p}{p^\circ}\right) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \ln\left(\frac{x_j \cdot p}{p^\circ}\right) \right) \\ &= \underbrace{\Delta_r g^\circ(T)}_{\Delta_r g(p, T)} + R \cdot T \cdot \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \right) \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\prod_{k \in \mathcal{P}} x_k^{\nu_k}}{\prod_{j \in \mathcal{R}} x_j^{\nu_j}}\right) \end{aligned}$$

Le premier terme $\Delta_r g(p, T)$ est ici l'enthalpie libre de réaction calculée en considérant que tous les composants sont seuls dans leurs phases et à la pression totale p . Il est par ailleurs courant de définir le *quotient réactionnel* \mathcal{Q} par le rapport :

$$\mathcal{Q}(\mathbf{x}) = \prod_{k \in \mathcal{P}} x_k^{\nu_k} / \prod_{j \in \mathcal{R}} x_j^{\nu_j} \quad (\text{A.12})$$

Le système ne peut alors atteindre l'équilibre ($dG = 0$) que si l'enthalpie libre molaire de réaction s'annule. Le quotient réactionnel prend alors dans ce cas une valeur particulière appelée constante d'équilibre et notée \mathcal{K} :

$$\Delta_r g(p, T, \mathbf{x}) = 0 \Rightarrow \Delta_r g(p, T) = -R \cdot T \cdot \ln \mathcal{K}(p, T) \Rightarrow \mathcal{K}(p, T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g(p, T)}{R \cdot T}\right) \quad (\text{A.13})$$

Cette dernière relation est appelée *loi d'action de masses* [94]. Le signe de $\Delta_r g$, dont nous avons vu qu'il conditionne le sens de la réaction chimique (A.1), est alors dépendant de la position du quotient réactionnel par rapport

à la constante d'équilibre :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} < \mathcal{K} &\Rightarrow \Delta_r g < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \\ \mathcal{Q} = \mathcal{K} &\Rightarrow \Delta_r g = 0 \Rightarrow d\xi = 0 \\ \mathcal{Q} > \mathcal{K} &\Rightarrow \Delta_r g > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \end{aligned}$$

La réaction chimique évoluera donc jusqu'à ce que le quotient réactionnel \mathcal{Q} atteigne la valeur de la constante d'équilibre \mathcal{K} . Deux cas peuvent alors être rencontrés :

1. Si le quotient réactionnel est proche de la constante d'équilibre, la réaction évolue dans le sens du rapprochement de ceux-ci, jusqu'à égalité.
2. Si ces deux grandeurs sont trop éloignées l'une de l'autre, le processus chimique se déroule jusqu'à ce que le réactif présent initialement dans la proportion la plus faible soit totalement consommé. On dit alors de la réaction qu'elle est *totale* ou *complète*.

À noter que dans le cas particulier d'une pile à combustible, c'est-à-dire d'un système ouvert échangeant des réactifs et des produits de manière continue, la constante d'équilibre n'est jamais atteinte, ce qui risquerait de stopper le processus chimique et par voie de conséquence la production de courant électrique recherchée.

A.2.4 Chaleur de réaction

Nous avons vu précédemment, lors de l'établissement de la relation (A.2), que si la réaction chimique (A.1) se déroule à pression constante, la chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation d'enthalpie du système : $dH = \delta Q$. En tant que grandeur extensive, l'enthalpie d'un mélange est égale à la somme des enthalpies de ses différents composants [64] :

$$H = \sum_{j \in \{\mathcal{R} \cup \mathcal{P}\}} h_j \cdot N_j \quad (\text{A.14})$$

avec h_j l'enthalpie molaire du composant j . De plus, l'enthalpie du système étant une grandeur d'état, la variation de celle-ci provoquée par le déroulement de la réaction chimique peut être obtenue par la différence entre l'enthalpie du mélange final et celle du mélange initial, sans se soucier des états intermédiaires du système. On définit ainsi l'*enthalpie de réaction* (ou *chaleur de réaction*) comme la différence entre la somme des enthalpies molaires des produits de la réaction et la somme de celles des réactifs [64, 147]. On notera ainsi :

$$\Delta_r h = \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot h_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot h_j \quad \text{en [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (\text{A.15})$$

soit l'opérateur de LEWIS appliqué à l'enthalpie du système. Ainsi, la chaleur échangée par le système lors d'une faible variation de l'avancement réactionnel peut s'écrire :

$$dQ = \Delta_r h \cdot d\xi$$

Le signe de la variation d'enthalpie $\Delta_r h$ d'une réaction permet de qualifier celle-ci :

- si $\Delta_r h < 0$, la réaction produit de la chaleur, on dit alors qu'elle est *exothermique* ;
- si $\Delta_r h > 0$, la réaction consomme de la chaleur, on dit qu'elle est *endothermique*.

La relation (A.15) est en fait une conséquence de la loi de HESS qui stipule que l'enthalpie de formation ne dépend pas du nombre d'états ou de réactions chimiques intermédiaires [64]. Ce principe est applicable aux autres grandeurs d'état caractérisant le mélange, notamment l'entropie :

$$\Delta_r s = \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot s_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot s_j \quad (\text{A.16})$$

avec s l'entropie molaire et $\Delta_r s$ l'entropie dite de réaction. De ces deux relations, on peut tirer l'expression de l'enthalpie libre molaire de réaction :

$$\Delta_r g = \Delta_r (h - T \cdot s) = \Delta_r h - T \cdot \Delta_r s \quad (\text{A.17})$$

ou même de l'exergie de réaction [27] :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r \text{ex} &= \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \text{ex}_k - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \text{ex}_j \\
 &= \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot (h_k - T_\infty \cdot s_k) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot (h_j - T_\infty \cdot s_j) \\
 &= \Delta_r h - T_\infty \cdot \Delta_r s
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

ex étant ici l'exergie molaire des différents composants de la réaction chimique. L'enthalpie d'un système étant défini à une constante près, on considère par convention que l'enthalpie molaire des corps purs est nulle⁶ si ceux-ci sont pris dans les conditions standards (pression $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ et température $T^\circ = 25^\circ \text{C} = 298,15 \text{ K}$). Ainsi, l'enthalpie de formation d'un composé à partir de corps simples, dans les conditions standards (et alors notée $\Delta_r h^\circ$), est égal simplement à son enthalpie molaire. Une réaction chimique ne se produisant pas toujours dans les conditions standards, nous devons déterminer la valeur d'une enthalpie de réaction dans des conditions quelconques à partir de celle connue dans ces conditions standards.

A.2.5 Loi de Kirchhoff

Cette loi précise la dépendance à la température de l'enthalpie de réaction $\Delta_r h$. On l'obtient simplement en différenciant l'expression (A.15) par rapport à la température T :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Delta_r h}{\partial T} &= \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot \frac{\partial h_k}{\partial T} - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot \frac{\partial h_j}{\partial T} \\
 &= \sum_{k \in \mathcal{P}} \nu_k \cdot C_{p,k} - \sum_{j \in \mathcal{R}} \nu_j \cdot C_{p,j} = \Delta C_p
 \end{aligned} \tag{A.19}$$

avec les termes qui désignent les *chaleurs spécifiques molaires* à pression constante des différents composants. Ainsi, la chaleur de réaction à une température quelconque peut être déterminée à partir de celle connue à la température de référence T° :

$$\Delta_r h(p, T) = \Delta_r h(p, T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta C_p(p, \vartheta) \cdot d\vartheta \tag{A.20}$$

La loi de HESS étant applicable aussi à l'entropie de formation, il en va de même de celle de KIRCHHOFF :

$$\Delta_r s(p, T) = \Delta_r s(p, T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta C_p(p, \vartheta) \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} \tag{A.21}$$

qui nous permet, connaissant les dépendances des capacités $C_{p,j}$ à la température, de calculer l'enthalpie libre molaire de la réaction à n'importe quelle température. Généralement, ces fonctions sont approchées par des polynômes dont les coefficients sont issues de données expérimentales [52] :

$$C_p(T) = \sum_k \alpha_k \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^k \tag{A.22}$$

On présente dans le tableau A.1 des corrélations relatives à quelques éléments importants et construites sur la base de la formule d'approximation précédente.

6. L'expression « corps pur » est ici un abus de langage puisque les corps considérés sont en fait les éléments physiques sous leurs formes les plus stables (dioxygène O_2 à la place de l'oxygène O).

Corps	α_{-2}	α_0	α_1	α_2	α_3	Validité [K]
H ₂	- 0,158 558	33,066 178	-11,363 417	11,432 816	-2,772 874	298 ≤ T ≤ 1 000
	1,977 990	18,563 083	12,257 357	-2,859 786	0,268 238	1 000 < T ≤ 2 500
	-20,533 862	43,413 560	- 4,293 079	1,272 428	-0,096 876	2 500 < T ≤ 6 000
H ₂ O (vap)	0,082 139	30,092 00	6,832 514	6,793 435	-2,534 480	500 ≤ T ≤ 1 700
	-11,157 64	41,964 26	8,622 053	-1,499 780	0,098 119	1 700 < T ≤ 6 000
O ₂	- 0,219 663	29,659 00	6,137 261	-1,186 521	0,095 780	298 ≤ T ≤ 6 000

TABLE A.1 – Quelques exemples de coefficients expérimentaux utilisés dans la formule (A.22) pour le calcul de capacités thermiques massiques à pression constante (exprimées en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [52].

L'exergie

B.1 Exergie et Anergie

Les deux premiers principes de la thermodynamique sont souvent qualifiés respectivement de *principe de conservation* et *d'évolution*. Le premier impose en effet la conservation de l'énergie alors que le second traite de la transformation de cette énergie dans le sens de sa dégradation, c'est-à-dire de sa conversion inévitable d'une forme utile (travail mécanique ou électrique) en une forme dégradée : la chaleur. L'augmentation de l'entropie du système est en fait la traduction directe de ce processus de dégradation.

Néanmoins, comme certains auteurs l'ont fait remarquer [29], l'utilisation et l'interprétation concrète de l'entropie ne sont pas choses aisées ; la nature protéiforme du concept même d'entropie compliquant sa manipulation [17]. Pour contourner cette difficulté conceptuelle, il est possible d'exprimer simultanément la conservation et la dégradation de l'énergie à l'aide des notions d'*exergie* et d'*anergie* [24, 27, 34, 82]. On suppose ainsi que l'énergie fournie à un système quelconque est composée de deux parties, la première que l'on pourra dans le meilleur des cas convertir en travail utile est appelée *exergie*¹ et notée dans la suite Ex . La partie restante de l'énergie, c'est-à-dire la fraction minimale de celle-ci qui sera dégradée en chaleur² est appelée *anergie*, notée An . Le premier principe, stipulant l'invariance de l'énergie totale, aboutit à la constance de la somme de l'exergie et de l'anergie » :

$$\Delta(Ex + An) = 0 \quad (\text{B.1})$$

Le second principe quant à lui, nous dit qu'une transformation est réversible lorsque les fractions respectives d'exergie et d'anergie ne varient pas. Si au contraire certaines irréversibilités ont lieux lors de la transformation, une partie de l'exergie sera détruite et se transformera alors en anergie, d'où la formulation :

$$\Delta Ex \leq 0 \quad \Delta An \geq 0 \quad (\text{B.2})$$

les inégalités devenant des égalités seulement lors de transformations thermodynamiques réversibles. Afin d'établir un lien avec les résultats précédents et de mieux comprendre l'usage pratique que l'on peut faire d'un tel formalisme, considérons l'exemple simple de la machine thermique.

B.2 Application à la machine thermique

Considérons une machine de CARNOT notée 1 qui fonctionne entre une source chaude de capacité infinie à la température T_c et une source froide à la température ambiante T_∞ , de capacité infinie elle aussi. De tous les systèmes de ce type évoluant dans ces conditions, la machine idéale produit la plus grande quantité possible de

1. Le mot « exergie », proposé initialement par RANT [165] en 1956, est dérivé du mot « énergie », lui-même issu des mots grecs $\epsilon\nu$ (en) et $\epsilon\rho\gamma\omicron\nu$ (ergon) signifiant respectivement « à l'intérieur » et « travail ». Le préfixe ex ($\epsilon\xi$) de l'exergie signifie quant à lui « à l'extérieur » [173].

2. Si l'énergie en question n'est pas initialement sous forme de chaleur. Dans le cas contraire, l'anergie désigne la fraction minimale de la chaleur entrante qui ne pourra jamais être convertie en travail, comme nous le verrons bientôt dans le cas de la machine thermique.

travail utile³, quantité de l'on identifie alors à l'exergie entrant dans le système, notée Ex_c :

$$W_{rev,1} \equiv Ex_c = Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_c}\right) \quad [J] \quad (B.3)$$

L'anergie étant la fraction minimale de l'énergie entrante Q_c qui ne sera pas convertie en travail, elle s'écrira par la différence :

$$An_c = Q_c - Ex_c = Q_c \cdot \frac{T_\infty}{T_c} \quad [J]$$

La somme des deux termes Ex et An vérifie bien l'expression (B.1) du premier principe ($Q_c = Ex_c + An_c$). La machine de CARNOT est réversible et ne transforme donc pas d'exergie en anergie. Les deux relations précédentes sont alors valables autant à l'entrée qu'à la sortie du système. Dans le cas contraire (présenté sur la Figure B.1a), si une production d'entropie $\Delta_i S$ est présente au sein de la machine, la quantité de travail maximale produite est diminuée de la manière suivante :

$$W_1 = Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_c}\right) - T_\infty \cdot \Delta_i S = Ex_c - T_\infty \cdot \Delta_i S \quad [J] \quad (B.4)$$

L'énergie utile produite par le système n'est alors plus égale à l'exergie entrante : on dit qu'il y a eu « destruction d'exergie » au profit de l'anergie qui a logiquement augmenté, et s'écrit alors en sortie du système :

$$An_f = T_\infty \cdot \left(\frac{Q_c}{T_c} + \Delta_i S\right) \quad [J]$$

Ainsi, le terme $Ex_d = T_\infty \cdot \Delta_i S$ est appelé *exergie détruite* et correspond à la fraction de l'exergie entrante qui s'est dégradée en anergie lors de la « traversée » du système. Le fonctionnement de la machine irréversible peut être représenté simplement, comme sur le diagramme de la figure B.1b. À noter que la différence (B.3) – (B.4) constitue le théorème de GOUY-STODOLA [92, 184] :

$$W_{rev,1} - W_1 = T_\infty \cdot \Delta_i S > 0 \quad [J]$$

3. La quantité de travail produite est la plus grande qui soit non seulement parce que notre machine est réversible, mais aussi parce qu'elle fonctionne entre une température chaude donnée et la température froide la plus basse possible, c'est-à-dire la température ambiante.

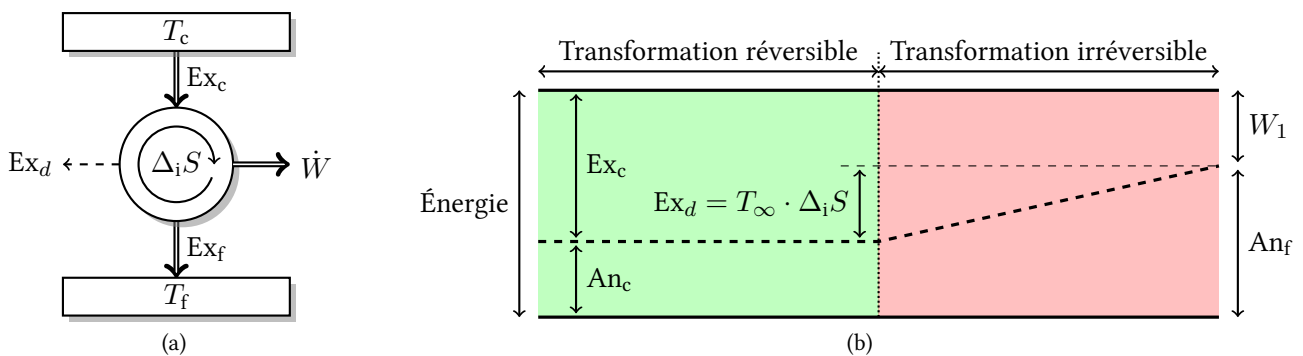


FIGURE B.1 – (a) Représentation exergétique d'une machine thermique. (b) Représentation géométrique simple du bilan exergétique de la machine thermique 1 fonctionnant entre T_c et T_∞ .

Si l'on considère maintenant une autre machine thermique, notée 2, qui utilise un puits froid isotherme à une température $T_f > T_\infty$, la quantité de travail qu'elle peut produire s'écrit :

$$\begin{aligned} W_2 &= Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) - T_f \cdot \Delta_i S = Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T_c} + \frac{T_\infty}{T_c} - \frac{T_\infty}{T_c}\right) - T_f \cdot \Delta_i S \\ &= Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_c}\right) - \frac{Q_c}{T_c} \cdot (T_f - T_\infty) - T_f \cdot \Delta_i S = \text{Ex}_c - \left(\frac{Q_f}{T_f} - \Delta_i S\right) \cdot (T_f - T_\infty) - T_f \cdot \Delta_i S \\ &= \text{Ex}_c - Q_f \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_f}\right) - T_\infty \cdot \Delta_i S = \text{Ex}_c - \text{Ex}_f - \text{Ex}_d \quad [\text{J}] \end{aligned}$$

Cette nouvelle expression est amputée, par rapport à la précédente (B.4), d'une nouvelle quantité d'exergie Ex_f perdue au puits froid. Cette exergie est perdue sans forcément être détruite ! Il suffit en effet — en théorie tout du moins — de placer une seconde machine entre le rejet de la chaleur de la première et l'ambiance pour transformer en travail une partie du flux de chaleur Q_f rejeté. À noter dans le cas d'une machine réversible on a $\text{Ex}_d = 0 \Rightarrow W_{\text{rev}} = \text{Ex}_c - \text{Ex}_f$ et que ce dernier bilan correspond bien à ce qu'on peut lire aisément sur le schéma de la Figure B.1a. En plus de s'exprimer sous la forme d'une seule relation, le bilan d'exergie d'un système quelconque est très aisé à établir. Dans la pratique, une combinaison linéaire des bilans d'énergie et d'entropie suffit. Ainsi, considérant une machine thermique irréversible fonctionnant entre les températures T_f et T_c , pour laquelle ces deux bilans s'écrivent :

$$W = Q_c - Q_f \quad (\text{B.5})$$

$$\Delta_i S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} \quad (\text{B.6})$$

Le bilan d'exergie peut être directement tiré de la combinaison (B.5)+ T_∞ ×(B.6) :

$$W = Q_c \cdot \Theta_c - Q_f \cdot \Theta_f - T_\infty \cdot \Delta_i S \quad [\text{J}]$$

Dans la suite de ce document, nous noterons de la même manière Θ le facteur de CARNOT⁴, définit par :

$$\Theta_i = 1 - \frac{T_\infty}{T_i} \quad (\text{B.7})$$

qui désigne l'efficacité énergétique d'une machine de CARNOT fonctionnant entre les températures T_i et T_∞ .

D'une manière assez similaire à la représentation de la figure B.1b, il est courant de représenter le bilan exergetique d'une machine quelconque à l'aide d'un diagramme de GRASSMANN qui représente les transformations successives subies par l'exergie entrante. À titre d'exemple, les diagrammes de GRASSMANN des machines thermiques 1 et 2 sont présentés sur la figure B.2. Les différentes exergies y sont clairement représentées.

B.2.1 Efficacité exergetique

Ayant maintenant défini, à l'aide de l'exergie, la quantité maximale de travail que peut fournir notre système, nous pouvons nous servir de celle-ci pour formuler un critère de performance appelé *efficacité exergetique* (ou *efficacité au sens du second principe* [82]) et égal au rapport du travail réellement produit à l'exergie entrante, c'est-à-dire au travail qui pourrait être produit dans le meilleur des cas :

$$\eta_{\text{II}} = \frac{W}{\text{Ex}_c} \quad (\text{B.8})$$

le critère précédent est aussi connu comme l'efficacité de GRASSMANN [93]. En reprenant le cas de nos deux machines parfaites fonctionnant avec deux puits froids à des températures différentes, on constate que $\eta_{\text{II},1} = 1$

4. À noter que certains auteurs parlent de température de CARNOT [168] pour ce terme sans dimension, arguant que l'utilisation d'une telle échelle de températures n'est au final pas plus arbitraire que celle de l'échelle des degrés celsius.

alors que :

$$\eta_{II,2} = \frac{Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)}{Q_c \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_c}\right)} = \frac{T_c - T_f}{T_c - T_\infty} < 1 \text{ car } T_\infty < T_f$$

Les deux machines étant réversibles, la différence entre ces deux valeurs de l'efficacité s'explique par la prise en compte dans le calcul de l'exergie perdue Ex_f . Afin d'éviter ce genre de biais et de comparer différents systèmes sur une même base, BRODYANSKY *et al.* [39], ont proposé une autre expression de l'efficacité exergetique, dite intrinsèque :

$$\eta_{II,i} = \frac{W}{Ex_c - Ex_f} \quad (B.9)$$

dont la valeur est égale à l'unité pour les deux machines idéales. Cette dernière relation rapporte le travail produit à la différence entre les exergies entrante et sortante, et non à la seule exergie entrante. Dans le cas des machines irréversibles, les efficacités précédentes s'écrivent :

$$\eta_{II} = 1 - \frac{Ex_d}{Ex_c} \quad \eta_{II,i} = 1 - \frac{Ex_d}{Ex_c - Ex_f}$$

Si l'on ne s'exprime plus en termes d'énergies mais de puissances, les différentes exergies sont remplacées par des flux d'exergie $\dot{Ex} = dEx/dt$. Comme dans le cas de l'énergie, les efficacités que nous venons de définir ne sont que des indicateurs partiels, car subjectifs, des performances des systèmes étudiés. Nous sélectionnons en effet les grandeurs considérées comme des objectifs et celles supposées être nécessaires au processus. Une véritable évaluation des performances thermodynamiques d'un système quel qu'il soit ne peut se baser que sur l'utilisation d'un critère objectif dont l'expression est indépendante à la fois de la nature du système étudié et de choix arbitraires plus ou moins pertinents. Un tel critère existe : il s'agit du rendement exergetique [34].

B.2.2 Rendement exergetique

Nous l'avons dit au début de ce chapitre, le rendement est pour nous le rapport des grandeurs sortantes aux grandeurs de même nature qui entrent dans un système donné. Appliqué aux énergies échangées par ce système lorsque celui-ci fonctionne en régime permanent (sans stockage temporaire d'énergie), un tel critère ne peut qu'être égal à l'unité, du fait du seul premier principe [34].

L'exergie au contraire n'est pas une grandeur conservative et varie (diminue) lorsque la transformation physique en question est irréversible. Le rapport des exergies entrantes aux exergies sortantes d'un système donné, appelé logiquement « rendement exergetique », est donc un critère intéressant de quantification des performances

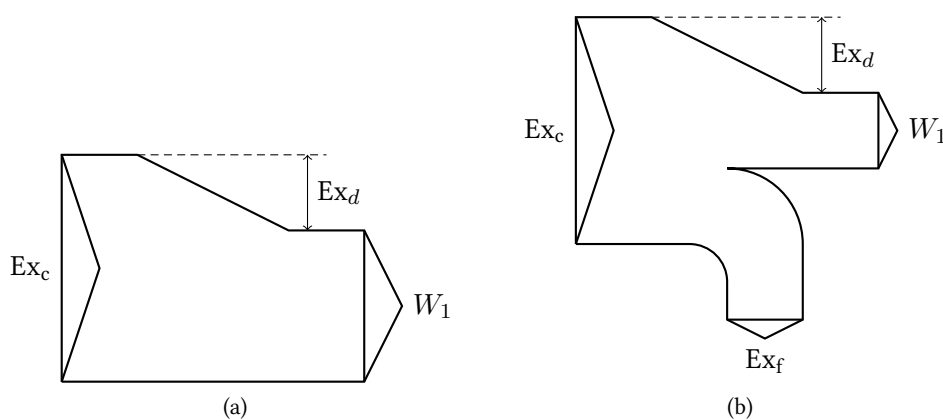


FIGURE B.2 – Diagrammes de GRASSMANN des deux machines thermiques (a) 1 et (b) 2.

thermodynamiques de celui-ci. On le définira donc dans la suite par le rapport :

$$\epsilon_{II} = \frac{\sum_{\text{sortantes}} Ex}{\sum_{\text{entrantes}} Ex} \leq 1 \tag{B.10}$$

qui ne peut être égal à l'unité que si aucune exergie n'est détruite au sein du système étudié et que celui-ci évolue de manière réversible.

B.2.3 Utilisation du diagramme exergetique

Les différents bilans exergetiques peuvent être représentés sur un diagramme de même nature, appelé parfois diagramme (Q, Θ) [168] (ou (\dot{Q}, Θ) selon le cas). Ce type de diagramme est caractérisé par une quantité (ou un flux) de chaleur en abscisse et un facteur de CARNOT en ordonnée. Son principal intérêt est en fait d'associer les valeurs des exergies (ou des flux d'exergies) aux aires comprises sous les courbes qui y sont tracées. En effet, la quantité élémentaire d'exergie contenue dans une faible quantité de chaleur peut s'écrire $dEx = \Theta \cdot dQ$ ce qui nous donne par intégration :

$$\Delta Ex = \int \Theta \cdot dQ \quad [J] \tag{B.11}$$

Le bilan de la machine thermique parfaite fonctionnant entre les températures T_f et T_c est représenté sur le diagramme de la figure B.3.

B.2.4 Différentes formes d'exergie

Généralités

La définition de l'exergie, comme la forme utile de l'énergie, est généralisable aux autres types d'énergies que la chaleur. En ce qui concerne les différentes formes de travail, électrique et mécanique notamment, celles-ci sont par définition constituées d'exergie pure : elle peuvent être, lors d'une transformation réversible, intégralement converties en travail. Si au contraire un processus physique irréversible a lieu au sein du système en question (résistance électrique ou mécanique, etc.), une partie de l'exergie entrante sera détruite et convertie en anergie.

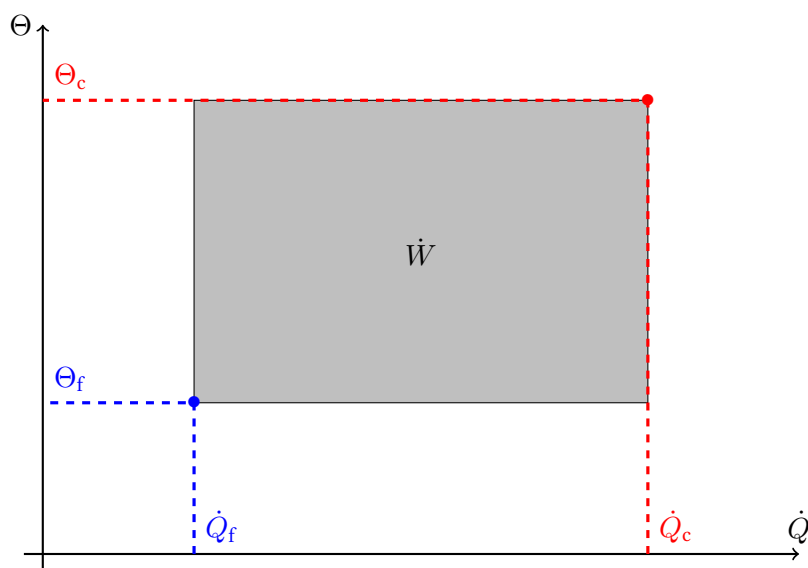


FIGURE B.3 – Représentation du fonctionnement d'une machine de CARNOT dans un diagramme exergetique de type (\dot{Q}, Θ) , l'aire colorée représentant la puissance utile produite, c'est-à-dire la différence entre les flux d'exergies alimentant et rejeté par la machine.

Cette possibilité d'étendre le concept d'exergie à tout convertisseur de puissance en fait un outil de description et de comparaison presque inégalable. Les efficacités exergetiques définies précédemment sont en effet applicables à n'importe quel type de système, quelle que soit la nature des énergies que celui-ci échange avec son milieu extérieur. En guise d'exemple, on peut considérer le cas du moteur électrique présenté schématiquement sur la Figure B.4. Celui-ci est alimenté par une tension continue notée E et monté en série avec une résistance R . Si

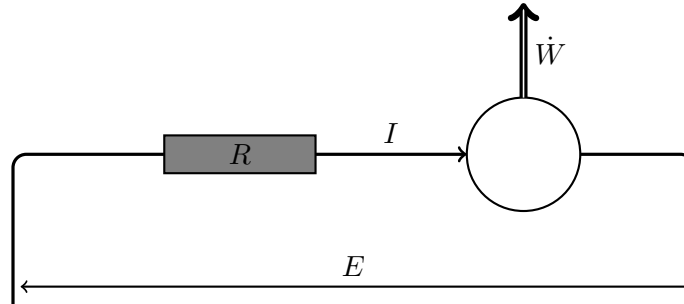


FIGURE B.4 – Moteur électrique alimenté par une tension continue E .

le moteur en question est parfait (pas de dégradations internes de l'énergie) la puissance mécanique qu'il peut produire s'écrit [24, 25] :

$$\dot{W} = (E - R \cdot I) \cdot I$$

La puissance électrique fournie $E \cdot I$ est alors identifiée au flux d'exergie entrant $\dot{E}x_e$. L'exergie détruite l'est au travers de la résistance ($\dot{E}x_d = R \cdot I^2$) et on obtient bien $\dot{W} = \dot{E}x_e - \dot{E}x_d$. L'efficacité au sens de GRASSMANN (relation (B.8)) devient alors :

$$\eta_{\text{II}} = \frac{\dot{W}}{\dot{E}x_e} = 1 - \frac{R \cdot I}{E}$$

aucune exergie n'étant perdue par le système si la référence de la tension E est à un potentiel électrique nul. Le calcul du rendement exergetique ϵ_{II} du système précédent doit inclure en plus le flux d'exergie thermique produit par l'effet Joule dans la résistance électrique. Ainsi, les composants véhiculant une puissance électrique, mécanique ou toute autre forme pure d'exergie peuvent être analysés d'une façon similaire.

Le cas particulier de l'exergie chimique

Parallèlement à la chaleur, il existe un autre type d'énergie contenant une fraction anergétique : l'énergie chimique. Nous avons vu précédemment lors de l'analyse thermodynamique de la pile à combustible réversible que l'énergie chimique totale, identifiée à l'enthalpie de réaction $\Delta_r h$, se décomposait en deux parts distinctes :

- la première convertible en travail utile est l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r g$;
- la seconde uniquement dégradée en chaleur est le produit $-T \cdot \Delta_r s$ avec $\Delta_r s$ l'entropie de réaction.

L'énergie chimique peut donc être divisée en fractions utile et dégradée, ce qui représente un pas important vers une représentation exergetique. Afin de fixer définitivement les idées, nous pouvons considérer de nouveau une machine thermique parfaite alimentée en chaleur par une réaction chimique, comme par exemple celle représentée sur la figure ???. Rapportée à l'avancement de la réaction, la quantité de chaleur alimentant la machine est tout simplement égale à la variation d'enthalpie de la réaction :

$$q^*(T) = -\Delta_r h(T) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Comme nous l'avons vu aussi, la température de la source chaude parfaite est la température entropique T^* définie par la relation (2.26) page 68. En supposant que la température du puits froid de la machine est T , comme lors de la représentation de la pile à combustible réversible, le travail molaire produit par la machine de CARNOT s'écrit :

$$w = q^*(T) \cdot \left(1 - \frac{T}{T^*(\mathbf{p}, T)}\right) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

travail qui prendra une valeur maximale, égale par définition à l'exergie de la réaction chimique, lorsque $T = T_\infty$ c'est-à-dire lorsque la différence entre les températures chaude et froide sera maximale⁵. Il est important de noter que l'exergie chimique est la quantité de travail utile issue du processus chimique seul, c'est-à-dire que les réactifs et produits de réaction sont supposés être en équilibre thermique et mécanique avec le milieu ambiant [27]. Leurs pressions partielles sont donc les mêmes que s'ils se trouvaient tous mélangés dans l'ambiance, soit $p_i = p_\infty \Rightarrow \mathbf{p} = \mathbf{p}_\infty$. Ainsi, l'exergie molaire de la réaction peut s'écrire :

$$\begin{aligned} w &= q^*(T_\infty) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T^*(\mathbf{p}_\infty, T_\infty)}\right) = -\Delta_r h(T_\infty) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}_\infty, T_\infty)}{\Delta_r h(T_\infty)}\right) \\ &= -\Delta_r h(T_\infty) + T_\infty \cdot \Delta_r s(\mathbf{p}_\infty, T_\infty) = -\Delta_r g(\mathbf{p}_\infty, T_\infty) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

et correspond donc à l'enthalpie libre de réaction lorsque cette dernière a lieu à température et pression ambiantes. Une combinaison linéaire du type de (B.6), des bilans d'enthalpie et d'entropie du système de la figure ?? nous donnent bien entendu le même résultat. On peut remarquer par ailleurs que l'exergie telle que définie dans la relation précédente, peut s'exprimer sous la forme classique d'un produit $q^* \cdot \Theta^*$ avec q^* la chaleur de réaction à température ambiante et Θ^* le facteur de CARNOT basé sur la température entropique maximale $T^*(\mathbf{p}_\infty, T_\infty)$. Afin de maintenir par la suite l'homogénéité des notations, nous noterons l'exergie de réaction sous la forme Δ_{rex} avec ex l'exergie molaire.

B.2.5 Exergie et thermodynamique en dimensions finies

Reformulation de l'exergie thermique

Tout comme nous l'avons fait pour la thermodynamique « classique », nous pouvons décrire la thermodynamique en dimensions finies à l'aide du vocabulaire exergetique. Nous avons vu que l'exergie contenue dans une quantité donnée d'énergie est la fraction de celle-ci que l'on peut dans le meilleur des cas convertir en travail utile. Dans le cas de l'énergie thermique, lorsque le réservoir à la température chaude est de capacité infinie, cette fraction est simplement égale au facteur de CARNOT Θ défini précédemment. Lorsqu'au contraire ce réservoir chaud ne dispose que d'une capacité finie, l'exergie thermique disponible prend une autre forme, correspondante au travail maximal produit par une infinité de machines endoréversibles fonctionnant en série entre ce réservoir et le milieu ambiant⁶. La configuration en question est alors la même que celle déjà présentée page 74. Le flux d'exergie recherché peut alors être déduit directement de l'expression (2.34) [26] :

$$\dot{E}X_c^f = \dot{C}_c \cdot \int_{T_\infty}^{T_c} \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) \cdot dT = \underbrace{\dot{C}_c \cdot (T_c - T_\infty)}_{=\dot{Q}_{c,\text{max}}} \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{T_\infty}{\tilde{T}_{\infty,c}}\right)}_{=\tilde{\Theta}_{\infty,c}} \quad [\text{W}] \quad (\text{B.12})$$

avec $\tilde{T}_{\infty,c}$ la température moyenne logarithmique entre l'ambiance et la température de la source chaude, et \dot{C}_c la conductance équivalente chaude que l'on suppose ici indépendante de la température. L'exposant f utilisé dans la relation précédente le sera dans la suite pour désigner les exergies transportées par des fluides. Le flux d'exergie précédent correspond donc à la quantité de travail utile que l'on peut dans le meilleur des cas (c'est-à-dire en disposant d'une surface d'échange infinie) extraire d'une quantité finie d'énergie thermique (voir les explications de la page 75). Nous avons tracé sur le graphe B.5a l'évolution du flux d'exergie de la relation (B.12) en fonction de la température T_c lorsque celle-ci varie de 298,15 à 2400 K.

Le simple remplacement de la conductance thermique \dot{C}_c par un débit thermique $\dot{m} \cdot C_p$ nous permet d'utiliser la relation précédente afin d'exprimer le flux d'exergie thermique transporté par un écoulement fluide. Pour s'en convaincre, on peut considérer le bilan exergetique d'un système ouvert tel par exemple que la pile à combustible

5. Ce fait est dû non seulement à l'abaissement de la température du puits froid mais aussi, ne l'oublions pas, au fait que la température entropique peut diminuer avec la température T comme dans le cas d'une réaction de combustion du dihydrogène dans l'air (courbe de la figure 2.12b).

6. On notera en effet que le milieu ambiant est le seul réservoir thermique de capacité infinie dont nous pouvons réellement disposer, le rejet de chaleur par un système quelconque, même de grande puissance, ne pouvant pas modifier sa température T_∞ .

réversible et isotherme étudiée au début de ce chapitre. On partira ainsi de la combinaison linéaire (2.2)+ $T_\infty \times$ (2.4) des relations des pages 49 et 50, pour exprimer le travail produit sous la forme :

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{rev}} &= \left(\sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot h_j(T) - \dot{Q}_{\text{rev}} - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot h_k(T) \right) + T_\infty \cdot \left(\sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot s_k(p_k, T) - \sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot s_j(p_j, T) + \frac{\dot{Q}_{\text{rev}}}{T} \right) \\ &= \sum_{j \in \mathcal{R}} \dot{N}_j \cdot \underbrace{(h_j(T) - T_\infty \cdot s_j(p_j, T))}_{=\text{ex}_j(p_j, T)} - \sum_{k \in \mathcal{P}} \dot{N}_k \cdot \underbrace{(h_k(T) - T_\infty \cdot s_k(p_k, T))}_{=\text{ex}_k(p_k, T)} - \dot{Q}_{\text{rev}} \cdot \Theta \end{aligned}$$

bilan dans lequel apparaissent les exergies molaires $\text{ex}_i = h_i - T_\infty \cdot s_i$. On peut ensuite utiliser les lois de KIRCHHOFF (§A.2.5 page 191) pour déterminer les valeurs des exergies molaires de chacun des fluides en considérant comme référence la température ambiante (et non plus la température standard) :

$$\begin{aligned} \text{ex}(p_i, T) &= h(T) - T_\infty \cdot s(p_i, T) = \left(h_i(T_\infty) + \int_{T_\infty}^T C_{p,i}(\vartheta) \cdot d\vartheta \right) - T_\infty \cdot \left(s_i(p_i, T_\infty) + \int_{T_\infty}^T C_{p,i}(\vartheta) \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} \right) \\ &= \underbrace{h_i(T_\infty) - T_\infty \cdot s_i(p_i, T_\infty)}_{=\text{ex}(p_i, T_\infty)} + \int_{T_\infty}^T C_{p,i}(\vartheta) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{\vartheta} \right) \cdot d\vartheta \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

en imposant une valeur nulle à l'exergie thermique du fluide⁷ lorsque celui-ci est à la même température que l'ambiance et en supposant la capacité thermique massique comme suffisamment constante sur la gamme de températures pour pouvoir être remplacée par sa valeur moyenne, l'intégrale de droite de la relation précédente prend alors une forme identique aux relations (2.34) puis (B.12) :

$$\text{ex}_i(T) = \overline{C_{p,i}} \cdot (T - T_\infty) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T} \right)$$

Par extension, on peut montrer qu'entre les températures quelconques T_1 et T_2 , la variation d'exergie thermique molaire du fluide considéré est donnée par :

$$\Delta \text{ex}_i = \text{ex}_i(T_1) - \text{ex}_i(T_2) = \overline{C_{p,i}} \cdot (T_1 - T_2) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_{1,2}} \right) = q_{i,1 \rightarrow 2} \cdot \check{\Theta}_{1,2}$$

Autrement dit :

La quantité d'exergie thermique délivrée par un fluide lors de son refroidissement, telle que calculée à l'aide de la différence d'exergies thermiques molaires ou massiques (défini par la relation (B.13)) est égale à la quantité maximale d'énergie utile que pourrait produire une infinité de machines endoréversibles alimentées en chaleur par ce même fluide et fonctionnant entre ces deux températures.

Afin de voir l'intérêt d'une telle conclusion, reconsidérons certaines machines thermiques endoréversibles étudiées précédemment.

Machine thermique endoréversible à un échangeur

Échangeur chaud Maintenant que nous avons exprimé l'exergie thermique en dimensions finies (relation (B.12)), voyons quelle part de celle-ci peut-être valorisée par une machine endoréversible. Considérons donc de nouveau une machine de ce type n'utilisant qu'un seul échangeur chaud de température de sortie T_M , telle que représentée sur la figure B.5b. On suppose par ailleurs que la source froide de la machine est l'ambiance à la température T_∞ . La détermination de la valeur du flux d'exergie délivré par cet échangeur chaud peut ainsi être déduite de la différence entre les flux d'exergies entrant et sortant, tels que calculés à l'aide de la relation (B.12) :

7. On ne tient en effet pas compte ici de l'exergie mécanique provenant du fait que la pression partielle du composant peut être différente de celle du milieu extérieur.

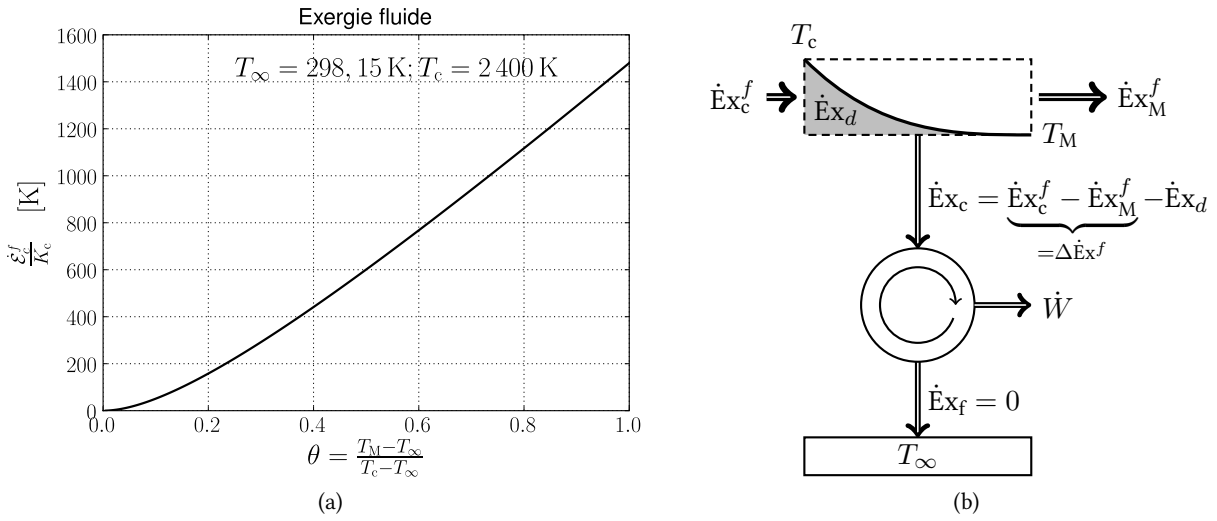
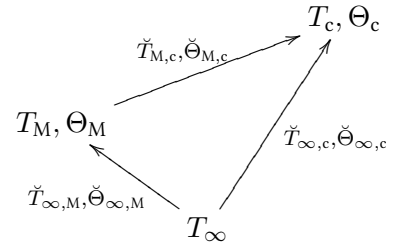


FIGURE B.5 – (a) Flux d'exergie véhiculé par un fluide chaud à la température T_c , relation (B.12) page 199. K_c désigne ici la conductance \dot{C}_c . (b) Représentation des flux d'exergie thermique transitant par une machine endoréversible à un échangeur chaud.

$$\begin{aligned}
 \Delta \dot{E}_{X^f} &= \dot{E}_{X_c}^f - \dot{E}_{X_M}^f = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,c} - \dot{C}_c \cdot (T_M - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,M} \\
 &= \dot{C}_c \cdot \left[(T_c - T_\infty) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_{\infty,c}}\right) - (T_M - T_\infty) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_{\infty,M}}\right) \right] \\
 &= \dot{C}_c \cdot \left[T_c - T_\infty - T_\infty \cdot \ln \left(\frac{T_c}{\check{T}_{\infty,c}} \right) - T_M + T_\infty + T_\infty \cdot \ln \left(\frac{T_M}{\check{T}_{\infty,M}} \right) \right] \\
 &= \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_{M,c}}\right) = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \check{\Theta}_{M,c}
 \end{aligned}$$



$\check{\Theta}$ représente ici le facteur de CARNOT calculé à partir d'une température moyenne logarithmique⁸. La source chaude de la machine étant supposée isotherme à la température T_M le flux d'exergie réellement délivré à celle-ci s'écrit :

$$\dot{E}_{X_c} = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_M}\right) = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \Theta_M$$

dont l'expression est de la même forme que la puissance (2.29) développée par la machine endoréversible du §2.3.2. Ainsi, ce flux d'exergie entrant atteint une valeur maximale pour une température de sortie de l'échangeur égale à $T_{\text{opt}} = \hat{T}_{\infty,c}$, comme présenté indirectement sur la figure B.6b. L'exergie détruite dans l'échangeur chaud est quant à elle donnée par la différence entre celle délivrée par le fluide chaud et celle pratiquement envoyée à la machine :

$$\dot{E}_{X_d} = \dot{E}_{X_c}^f - \dot{E}_{X_c} = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot (\check{\Theta}_{M,c} - \Theta_M)$$

Cette exergie détruite ne s'annule que si l'échangeur est isotherme et ne délivre pas de puissance thermique à la machine. Ainsi, comme vu précédemment, un machine endoréversible de ce type ne peut pas produire de travail utile sans détruire une part de l'exergie qu'elle consomme. Les efficacités exergetiques de notre machine s'écrivent

8. Et non la moyenne logarithmique de deux facteurs de CARNOT, comme la notation utilisée pourrait le laisser croire de prime abord.

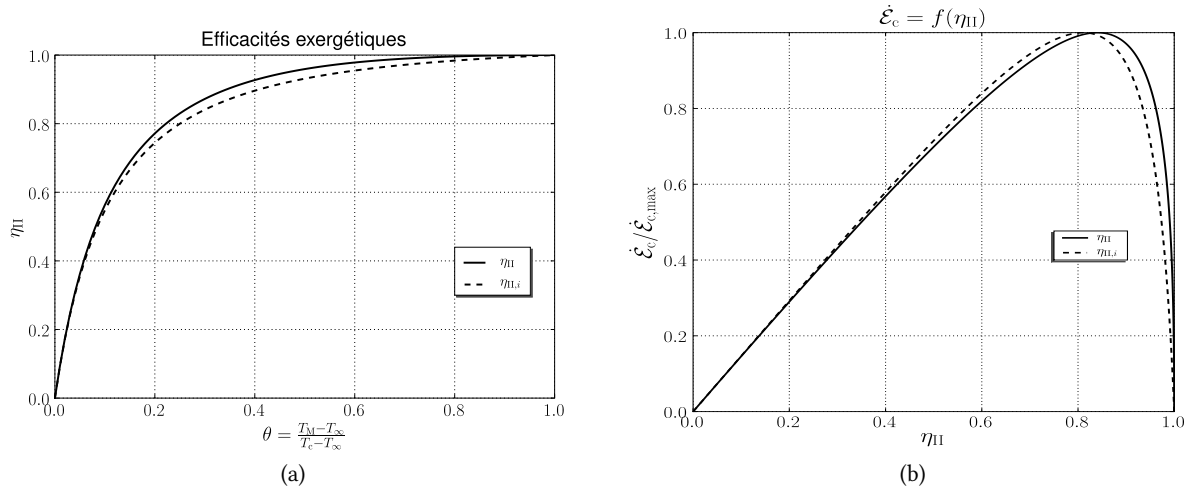


FIGURE B.6 – (a) Efficacités exergetiques d'une machine thermique endoreversible fonctionnant avec un seul échangeur chaud (comme présentée sur la figure B.5b). (b) Courbe liant le flux d'exergie délivré par l'échangeur chaud $\dot{\mathcal{E}}_c$ à chacune des efficacités exergetiques d'une machine endoreversible fonctionnant avec un puits froid isotherme à la température ambiante.

quant à elles :

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}}{\dot{\mathcal{E}}_{X_c^f}} = \frac{\dot{\mathcal{E}}_c}{\dot{\mathcal{E}}_{X_c^f}} = 1 - \frac{\dot{\mathcal{E}}_d}{\dot{\mathcal{E}}_{X_c^f}} = 1 - \frac{T_c - T_M}{T_c - T_\infty} \cdot \frac{\check{\Theta}_{M,c} - \Theta_M}{\check{\Theta}_{\infty,c}}$$

$$\eta_{II,i} = \frac{\dot{W}}{\Delta \dot{\mathcal{E}}_{X^f}} = 1 - \frac{\dot{\mathcal{E}}_d}{\Delta \dot{\mathcal{E}}_{X^f}} = \frac{\Theta_M}{\check{\Theta}_{M,c}}$$

Nous avons dessiné sur la figure B.6a les courbes représentatives de ces deux efficacités pour une température de sortie d'échangeur chaud T_M variant entre $T_\infty = 298,15 \text{ K}$ et $T_c = 2400 \text{ K}$ (exemple identique à celui de la machine endoreversible étudiée page 72). Comme c'est le cas pour l'efficacité énergétique η_{II} , nos deux critères de performances exergetiques ne tendent vers l'unité que si $T_M \rightarrow T_c$ c'est-à-dire si la machine ne produit aucune puissance utile (échangeur isotherme). On peut remarquer aussi que dans ce cas particulier, le rendement exergetique est égal à l'efficacité de GRASSMANN : $\epsilon_{II} = \eta_{II}$. La courbe représentative du flux d'exergie délivré par l'échangeur en fonction des deux efficacités exergetiques est présentée sur la figure B.6b. Cette courbe est logiquement très proche de celle de la figure 2.13b représentant la puissance utile produite par une machine endoreversible en fonction de son efficacité énergétique.

En guise d'illustration, nous avons représenté sur la figure B.7 le diagramme (\dot{Q}, Θ) d'une machine thermique endoreversible utilisant un seul échangeur chaud. Par rapport au diagramme précédent de la figure B.3, la valeur du flux d'exergie chaud est maintenant fonction de la température de sortie de l'échangeur T_M et donc du facteur de CARNOT Θ_M qui en découle : $\Delta \dot{\mathcal{E}}_c = f(\Theta_M)$. Les deux valeurs extrêmes de cette fonction sont similaires aux points 1 et 2 mis en évidence sur les graphiques 2.13. Pour $\Theta = \Theta_c$ (à gauche du diagramme), l'échangeur est isotherme et le flux de chaleur délivré nul. Pour $\Theta = \Theta_f$, le flux est au contraire maximum, mais le facteur de CARNOT nul. Entre ces deux points, le travail maximal \dot{W}_{\max} que la machine peut produire correspond alors au couple $(\dot{Q}_{c,\text{opt}}, \Theta_{\text{opt}})$ qui maximise l'aire coloriée représentant le flux d'exergie chaud.

Si la machine dispose maintenant d'un puits froid isotherme à la température $T_f > T_\infty$, le flux d'exergie perdu vers ce même puits froid s'écrit :

$$\dot{\mathcal{E}}_{X_f} = \dot{Q}_f \cdot \Theta_f = \dot{Q}_c \cdot (1 - \eta_c) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_f}\right) = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \frac{T_f}{T_M} \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_f}\right)$$

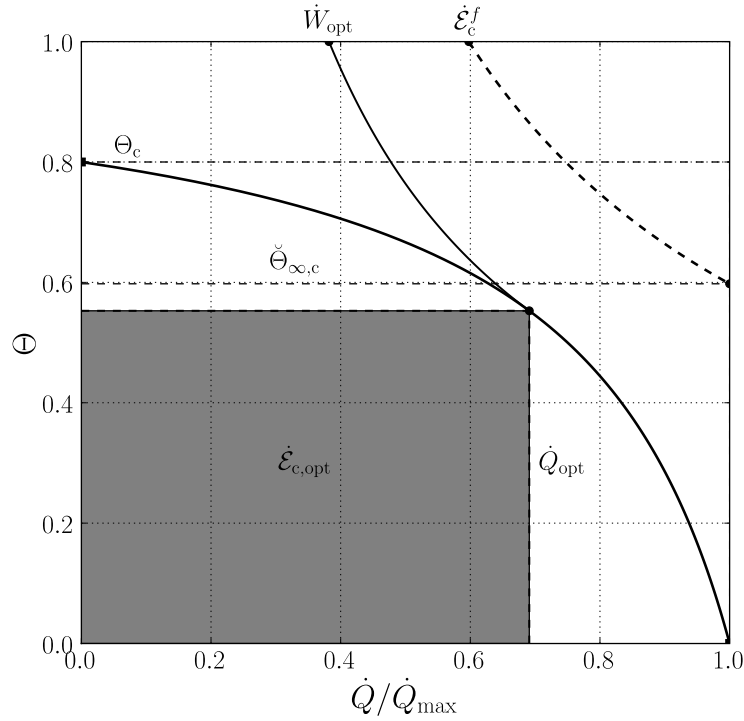


FIGURE B.7 – Diagramme (\dot{Q}, Θ) d'une machine endoreversible utilisant un échangeur chaud et un puits froid isotherme à la température ambiante.

Comme nous l'avons vu précédemment, la puissance utile développée par une telle machine peut être exprimée comme la différence de ces deux flux d'exergie, ce qui donne ici :

$$\dot{W} = \dot{E}_{x_c} - \dot{E}_{x_f} = \dot{C}_c \cdot (T_c - T_M) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_M} - \frac{T_f}{T_M} + \frac{T_\infty}{T_M} \right)$$

relation identique à (2.29). La température de sortie de l'échangeur qui maximise la puissance produite par la machine, ainsi que la valeur de cette puissance maximale, sont alors logiquement modifiées du fait de la hausse de température du puits froid de T_∞ à T_f .

Échangeur froid Si la machine réversible dispose d'une source chaude isotherme à la température T_c et rejette le flux de chaleur \dot{Q}_f au travers d'un échangeur froid de conductance \dot{C}_f , le flux d'exergie ainsi perdu dans le fluide de refroidissement s'écrit :

$$\dot{E}_{x_f}^f = \dot{C}_f \cdot (T_m - T_f) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_{f,m}} \right) = \dot{C}_f \cdot (T_m - T_f) \cdot \check{\Theta}_{f,m}$$

avec T_m la température de sortie de cet échangeur. La différence entre celui-ci et le flux d'exergie perdu par la machine :

$$\dot{E}_{x_f} = \dot{C}_f \cdot (T_m - T_f) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_m} \right) = \dot{C}_f \cdot (T_m - T_f) \cdot \Theta_m$$

nous permet d'exprimer l'exergie détruite :

$$\dot{E}_{x_d} = \dot{E}_{x_f} - \dot{E}_{x_f}^f = \dot{C}_f \cdot (T_m - T_f) \cdot (\Theta_m - \check{\Theta}_{f,m})$$

La puissance maximale produite par une telle machine ainsi que la température correspondante de sortie de l'échangeur froid sont bien entendu les mêmes que celles déjà calculées page 72.

Machine irréversible

La représentation exergetique d'une machine thermique dite irréversible peut alors se baser simplement sur l'introduction d'une nouvelle exergie détruite $\dot{E}_{x'_d} = T_\infty \cdot \Delta_i \dot{S}$ relative à la machine prise seule, exergie détruite qui vient s'ajouter à celles issues des transferts de chaleur dans le ou les échangeurs. Si l'on suppose ainsi qu'une machine irréversible est alimentée par un échangeur chaud de capacité finie, la puissance utile produite s'écrit :

$$\dot{W} = \underbrace{\Delta \dot{E}_{x^f} - \dot{E}_{x_d}}_{=\Delta \dot{E}_{x_c}} - \dot{E}_{x'_d} - \dot{E}_{x_f} = \dot{Q}_c \cdot \Theta_M - \dot{Q}_f \cdot \Theta_f - T_\infty \cdot \Delta_i \dot{S}$$

si le puits froid de la machine est isotherme à la température $T_f > T_\infty$.

Les échangeurs de chaleur

C.1 Généralités

C.1.1 Définitions

On désigne par *échangeur de chaleur* un dispositif permettant le transfert d'énergie thermique entre deux fluides sans que ceux-ci ne soient nécessairement mélangés. Les deux fluides en question peuvent être à l'état liquide ou gazeux, l'un des deux pouvant même changer de phase à l'intérieur de l'échangeur (on parle alors d'*évaporateur* ou de *condenseur* selon le cas). Le transfert de chaleur du fluide chaud au fluide froid peut se faire par exemple au travers de tube cylindriques ou au sein d'un empilement de plaques parallèles. Selon le mode de fonctionnement de l'échangeur de chaleur, on peut le qualifier de :

- *récupérateur* si les deux fluides transitent simultanément et échangent « directement » de la chaleur ;
- ou de *régénérateur* si les deux fluides traversent le système alternativement et échangent de la chaleur « indirectement », le matériau composant l'échangeur servant au stockage intermédiaire de la chaleur [175].

Nous ne nous intéresserons dans le cadre de cette thèse qu'à la première catégorie d'échangeurs, fonctionnant en régime permanent. En fonction des sens relatifs de circulation des deux fluides, on peut distinguer aussi :

- les échangeurs à *courant parallèles* qui désignent les systèmes au sein desquels les deux fluides s'écoulent parallèlement l'un par rapport à l'autre, et qui comprennent :
 - les échangeurs dits *co-courant* dans lesquels fluides chaud et froid s'écoulent dans le même sens ;
 - les échangeurs à *contre-courant* qui voient leurs deux fluides s'écouler en sens inverse l'un de l'autre.
- les échangeurs à *courant croisés* dans lesquels les deux fluides s'écoulent perpendiculairement l'un par rapport à l'autre.

Dans tous ces cas, lorsque fluides chaud et froid ne se rencontrent qu'une seule fois pour échanger de la chaleur, on parle d'échangeurs à une seule *passé*. Il existe par ailleurs des échangeurs de chaleur dits à *plusieurs passes*, qui combinent successivement plusieurs de ces modes de fonctionnement. Dans un échangeur « en U » par exemple, les deux fluides peuvent s'écouler à contre-courant l'un de l'autre sur une fraction de la longueur du système et en co-courant sur une autre. Il existe différentes manières de classer les échangeurs, en fonction du mode de transfert de chaleur, du nombre de fluides participants, *etc.* Le lecteur intéressé pourra se référer à [175, p. 2].

C.1.2 Contraintes usuelles de fonctionnement

En tant que dispositifs mécaniques devant héberger des écoulements fluides à pressions et températures variées, les échangeurs de chaleur sont soumis à certaines contraintes dépendantes de leurs conditions d'utilisation :

- en fonction de la pression de fonctionnement de l'un ou l'autre des fluides, l'échangeur de chaleur peut être soumis à des contraintes mécaniques très importantes que certaines architectures tolèrent bien et d'autres beaucoup moins ;
- certaines différences de températures élevées entre les deux écoulements peuvent être à l'origine de gradients thermiques et d'effets de dilatation très importants, contribuant eux aussi à contraindre mécaniquement

l'ensemble ;

- les fluides chaud ou froid peuvent être corrosifs ou mélangés avec des impuretés de différentes natures ce qui peut induire dans le premier cas une durée de vie limitée pour le système et dans le second la nécessité de fréquentes opérations de maintenances afin de déboucher certains canaux d'écoulements.

À ces contraintes sont généralement ajoutées des exigences de compacité¹, de pertes de charges faibles et d'isolations thermiques avec l'ambiance.

C.1.3 Typologie des échangeurs de chaleur

Afin de répondre positivement aux contraintes précédentes dans des situations très diverses, différents types d'échangeurs de chaleur ont été mis au point au fil du temps, dont notamment :

- l'échangeur tubulaire simple formé par deux tubes concentriques de diamètres différents, les deux fluides s'écoulant respectivement dans le tube intérieur et entre celui-ci et le tube extérieur. Ce type d'échangeur, de moins en moins utilisé en pratique, correspond aux échangeurs dits co-courant et contre-courant que nous étudierons dans la suite. Dans beaucoup d'applications réelles, on lui préfère l'échangeur à faisceau tubulaire ;
- l'échangeur à *faisceau tubulaire*, composé comme son nom l'indique d'un faisceau de tubes, le plus souvent cylindriques, hébergeant le fluide noté 1. Ce faisceau est lui-même enfermé dans une *calandre* au sein de laquelle s'écoule le second fluide, noté 2. Un échangeur de ce type, ne comportant qu'une seule passe, est présenté sur la figure C.1a. Sa calandre est équipée de chicanes permettant de forcer le fluide 2 à un contact plus intense avec les tubes du fluide 1. Un exemple de faisceau de tube réel est présenté sur la photographie C.1b. Du fait de sa structure complexe, l'échangeur à faisceau tubulaire est le plus souvent utilisé au sein d'installations industrielles dans lesquelles il doit gérer des débits fluides importants et des puissances thermiques élevées. Il peut être utilisé avec une grande variété de fluides, supporte des pressions et des différences de températures importantes, mais nécessite des opérations de maintenance complexes en cas d'encrassement des tubes ;
- l'échangeur à *plaques* est construit sur le principe du millefeuille entre les couches duquel s'écoulent alternativement les deux fluides chaud et froid, comme présenté schématiquement sur la figure C.1c. Les plaques au contact desquelles s'écoulent les fluides sont généralement striées afin de générer des effets de turbulence favorables aux échanges thermiques. Les échangeurs de ce type ont l'avantage d'être compacts, d'exposer une surface minimale à l'ambiance (ce qui diminue d'autant les pertes convectives vers le milieu extérieur) et de pouvoir être assemblés de façon modulaire. Des plaques peuvent en effet être ajoutées ou retirées afin de faire varier la surface de contact. Leurs joints d'étanchéité placés sur le pourtour des plaques en limitent cependant la pression d'utilisation. Cette architecture ne tolérant que très modérément les effets de dilatation, les différences de températures doivent elles aussi être limitées. La photographie de la figure C.1d montre un exemple d'échangeurs à plaques réels ;
- l'échangeur à *spirale*, composé de deux canaux enroulés en spirales concentriques, présente des performances à mi-chemin entre l'échangeur à tubes et l'échangeur à plaques. Son principal intérêt réside dans son caractère autonettoyant qui permet son utilisation avec des fluides « sales » (par exemple mélangés avec des éléments solides) ;
- l'échangeur à *bloc* est en fait constitué d'un bloc de matériau au travers duquel sont creusés des canaux permettant l'écoulement des deux fluides. Les phénomènes de conduction thermique intervenant lors des transferts de chaleur des canaux vers les canaux froids sont alors prédominants et procurent à ce type d'échangeur une fonction supplémentaire de stockage de chaleur. En fonction du matériau choisi pour composer le bloc, un échangeur de ce type peut être très résistant aux effets de corrosion, mais peut aussi supporter assez mal les chocs et les vibrations.

Nous avons résumé dans le tableau C.1 les avantages et inconvénients de ces principaux types d'échangeurs de chaleur.

1. La compacité β d'un échangeur étant exprimée comme le rapport de sa surface effective d'échange S de chaleur à son volume total V : $\beta = S/V$ [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$], voir [175]. Un échangeur est dit compact si $\beta > 700 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, un radiateur typique d'automobile correspond à $\beta \simeq 1\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, un régénérateur de moteur Stirling à $\beta \simeq 15\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ et les poumons d'un être humain à $\beta \simeq 20\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ [50].

6. Photographie mise à disposition à l'adresse : [flickr.com/photos/8582207@N07/2038792010/](https://www.flickr.com/photos/8582207@N07/2038792010/)

7. alfalaval.com/

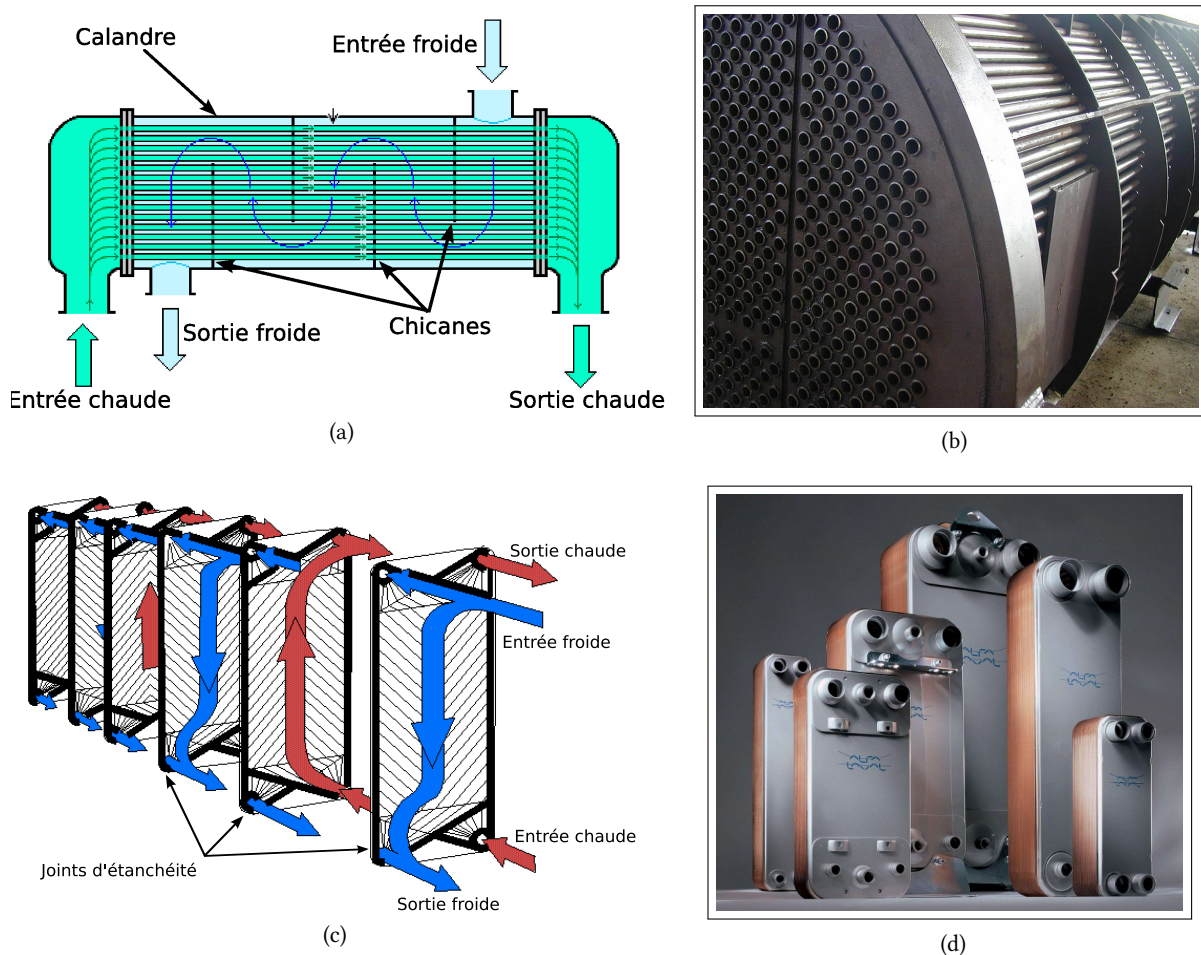


FIGURE C.1 – (a) Représentation d'un échangeur de chaleur à faisceau tubulaire avec chicanes. Afin d'intensifier l'échange de chaleur entre les deux fluides, des chicanes sont placées à l'intérieur de la calandre, forçant le fluide froid s'écouler perpendiculairement aux tubes contenant le fluide chaud. (b) Photographie d'un faisceau de tube d'échangeur de chaleur, sortit de sa calandre⁶. (c) Mode de fonctionnement d'un échangeur à plaques. (d) Exemple d'échangeurs à plaques fabriqués par *alfalava*⁷.

Performances et dimensionnement

Méthodes de dimensionnement Le choix d'un échangeur de chaleur adapté à une tâche particulière peut se faire grâce à des méthodes de dimensionnement qu'il est courant de séparer en deux catégories [32] :

- les méthodes dites *analytiques*, basées sur des calculs et des nombres caractéristiques propres aux comportements globaux des systèmes étudiés ;
- les méthodes dites *numériques* qui discrétisent tout ou partie de l'échangeur en question et appliquent des techniques numériques usuelles (volumes finis par exemple) afin d'en déterminer les performances et d'en déduire les dimensions nécessaires.

Autant dans un soucis d'homogénéité du propos que dans l'objectif de fournir des outils pratiques de calculs, nous nous concentrerons dans la suite uniquement sur les méthodes dites analytiques. La présentation de celles-ci passe par un rappel des hypothèses fondamentales utilisées lors des calculs usuels propres aux échangeurs de chaleur.

Hypothèses fondamentales Les différents développements ultérieurs se basent sur un certain nombre d'hypothèses restrictives couramment adoptées lors d'analyses d'échangeurs de chaleur [32] :

1. Les phénomènes physiques étudiés sont tous supposés se dérouler de manière stationnaire.
2. Les flux de chaleur échangés transversalement entre les deux écoulements sont beaucoup plus importants que ceux échangés au sein du fluide et de la paroi dans le sens de l'écoulement.

Avantages	Inconvénients
Échangeur à faisceau de tubes	
Vaste gamme de puissances. Adapté aux fortes pressions. Supporte de grands écarts de températures.	Difficulté de nettoyage. Fragilité mécanique (vibrations). Contraintes mécaniques sur les tubes.
Échangeur à plaques	
Grande compacité. Peu de pertes thermiques vers l'ambiance. Structures modulables.	Écarts de températures limités. Perte de charges importantes. Pressions de fonctionnement limitées.
Échangeur à spirale	
Grande compacité. Excellent condenseur. Autonettoyant.	Écarts de températures limités. Non démontables.
Échangeur à bloc	
Grande inertie thermique. Peu de pertes thermiques vers l'ambiance. Bonne résistance chimique.	Écarts de températures limités. Fragilité mécanique (chocs).

TABLE C.1 – Bilan technologique des principaux types d'échangeurs de chaleur.

- Les écoulements sont conservatifs (pas de transfert de matière au sein du système). Cette hypothèse n'exclue bien entendu pas la possibilité de prendre en compte des effets de changement de phase dans l'un ou l'autre des fluides.
- Les propriétés physiques des fluides et des matériaux composants l'échangeur sont supposées constantes, en particulier vis-à-vis de leurs températures respectives.
- L'échangeur de chaleur est supposé adiabatique, toute la chaleur apportée par le fluide chaud est absorbée par le fluide froid.
- Les coefficients d'échanges thermiques convectifs sont considérés comme constants tout au long des écoulements des deux fluides.

Les échangeurs à courants parallèles Nous verrons dans la suite que les méthodes analytiques de dimensionnement des échangeurs se basent en grandes parties sur une comparaison permanente avec l'échangeur à contre-courant, ce qui implique un retour sur les principaux modes de représentation des échangeurs à courants parallèles. Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'aux échangeurs ne présentant qu'une seule passe entre les deux fluides.

Échangeur co-courant Commençons donc par le cas simple de l'échangeur de type co-courant. Celui-ci est composé par deux écoulements fluides, chaud et froid, notés respectivement par les indices c et f dans la suite.

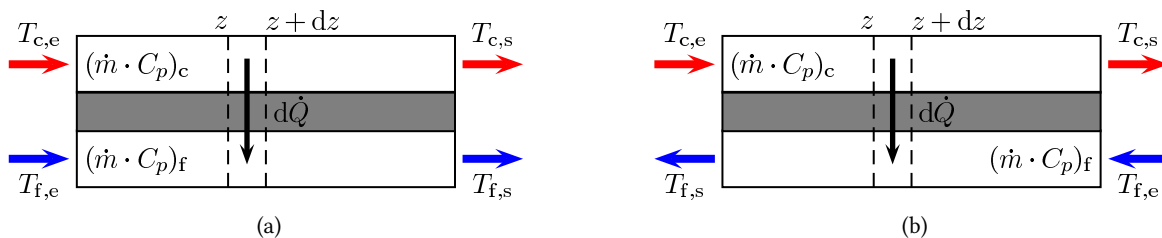


FIGURE C.2 – (a) Représentation d'un échangeur co-courant à une seule passe. (b) Représentation d'un échangeur contre-courant à une seule passe.

Les deux fluides en question s'écoulent donc dans le même sens et ce, de part et d'autre d'une paroi étanche mais conductrice de chaleur, comme présenté schématiquement sur la figure (C.2a). Le parcours du fluide sera ici repéré par la coordonnée $z \in [0; \ell]$ avec ℓ la longueur de l'échangeur. Le fluide chaud entre ainsi dans le volume de contrôle de longueur dz à la température $T_{c,e} = T_c(z = 0)$ et le fluide froid à $T_{f,e} = T_f(z = 0)$. Du fait du transfert de chaleur entre les deux écoulements, entre les coordonnées z et $z + dz$, le fluide chaud va se refroidir de T_c à $T_c - dT_c$ et le fluide froid va se réchauffer de T_f à $T_f + dT_f$. En appelant \dot{m}_c et \dot{m}_f puis $C_{p,c}$ et $C_{p,f}$ les débits massiques et les capacités thermiques des deux fluides, on peut exprimer le flux de chaleur échangé à cet endroit sous la forme :

$$d\dot{Q}(z) = -(\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot dT_c(z) = (\dot{m} \cdot C_p)_f \cdot dT_f(z) > 0 \quad [\text{W}] \quad (\text{C.1})$$

De plus, on suppose que le mode de transfert de chaleur est à la fois convectif (entre chacun des écoulements et la paroi) et conductif (dans la paroi), et peut être représenté sous la forme d'un coefficient d'échange global², noté h [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]. Le même flux de chaleur que précédemment s'écrira donc :

$$d\dot{Q}(z) = h \cdot (T_c(z) - T_f(z)) \cdot dS = h \cdot (T_c(z) - T_f(z)) \cdot P \cdot dz \quad [\text{W}] \quad (\text{C.2})$$

avec $dS = P \cdot dz$ l'élément de surface d'échange et P l'équivalent du « périmètre mouillé » de l'écoulement. En combinant les relations (C.1) et (C.2), on peut écrire les deux égalités suivantes :

$$\frac{dT_c}{T_c - T_f}(z) = -\frac{h \cdot P}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot dz \quad \frac{dT_f}{T_c - T_f}(z) = \frac{h \cdot P}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \cdot dz \quad (\text{C.3})$$

que l'on soustrait l'une de l'autre afin d'obtenir :

$$\frac{d(T_c - T_f)}{T_c - T_f}(z) = -h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} + \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot dz$$

Par application des hypothèses vues précédemment (h et les produits $\dot{m} \cdot C_p$ constants), on peut intégrer la relation précédente entre l'entrée et la coordonnée z , ce qui donne :

$$\frac{\Delta T(z)}{\Delta T(0)} = \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} + \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \quad (\text{C.4})$$

Cette dernière formule permet par ailleurs d'exprimer le lien entre les différences de températures en entrée et sortie de système en remplaçant simplement la valeur de z par ℓ . On peut remarquer que la différence de températures tend vers 0 si la surface d'échange tend vers l'infini : $S \rightarrow \infty$. On rappelle par ailleurs que le point de *pincement* de l'échangeur est défini comme l'endroit de celui-ci où la différence de températures est minimale. Le *pincement*, noté dans la suite ΔT_{pinc} , désigne couramment la valeur de cette différence minimale, ici $\Delta T(\ell)$. Dans notre cas (ainsi que de manière très générale comme nous le verrons par la suite), une surface d'échange infinie coïncide avec un pincement nul.

Les évolutions individuelles de chacune de ces températures peuvent être exprimées, d'abord dans le cas du fluide chaud, en remplaçant la différence de températures $\Delta T(z)$ au dénominateur de la relation (C.3) par celle de (C.4) :

$$\frac{dT_c(z)}{\Delta T(0)} = -\frac{h \cdot P}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} + \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \cdot dz \quad (\text{C.5})$$

que l'on intègre sur le même domaine que précédemment (de 0 à z) pour obtenir :

$$T_c(z) = T_c(0) - \Delta T(0) \cdot \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_f}{(\dot{m} \cdot C_p)_f + (\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot \left(1 - \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} + \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \right) \quad (\text{C.6})$$

Le même raisonnement, appliqué au fluide froid nous donne une expression de la même forme :

$$T_f(z) = T_f(0) + \Delta T(0) \cdot \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_c}{(\dot{m} \cdot C_p)_f + (\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot \left(1 - \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} + \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \right) \quad (\text{C.7})$$

2. L'expression de ce coefficient global sera par ailleurs défini par la relation (??) page ??.

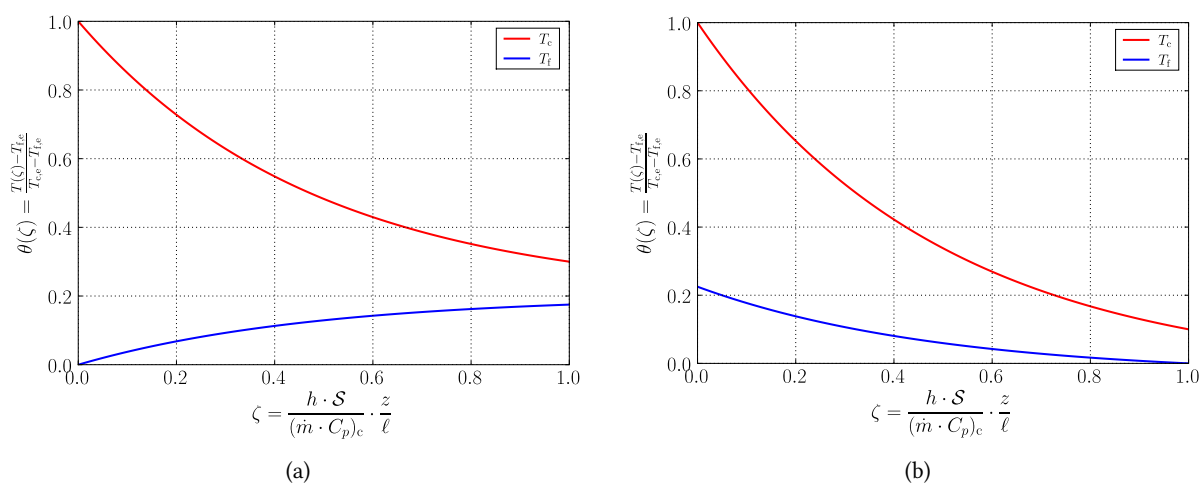


FIGURE C.3 – (a) Évolutions des températures au sein d'un échangeur co-courant pour $\dot{m}_f \cdot C_{p,f} = 4 \cdot \dot{m}_c \cdot C_{p,c}$. Les deux coordonnées ont ici été réduites. (b) Évolutions des températures au sein d'un échangeur contre-courant fonctionnant exactement dans les mêmes conditions.

La différence de températures tendant à s'annuler si l'on augmente indéfiniment la surface d'échange \mathcal{S} , les deux températures vont alors tendre vers une valeur limite, appelée *température de mélange*, et donnée par :

$$T_{\mathcal{S} \rightarrow \infty} = \frac{\dot{m}_f \cdot C_{p,f} \cdot T_{f,e} + \dot{m}_c \cdot C_{p,c} \cdot T_{c,e}}{\dot{m}_f \cdot C_{p,f} + \dot{m}_c \cdot C_{p,c}}$$

Nous avons dessiné sur le graphique de la figure C.3a l'évolution typique des températures des écoulements chaud et froid dans un échangeur co-courant tel que celui que nous venons de représenter. Passons maintenant à l'autre configuration d'écoulements parallèles, celle dans laquelle les fluides s'écoulent à contre-courant l'un de l'autre.

Échangeur contre-courant Dans une configuration à contre courant, l'entrée du fluide chaud coïncide avec la sortie du fluide froid et réciproquement. On suppose ainsi que le fluide chaud s'écoule dans le même sens que précédemment mais que son homologue froid entre maintenant à l'autre extrémité de l'échangeur ($T_{f,e} = T(z = \ell)$), comme présenté sur la figure (C.2b). Le rassemblement des relations (C.1) et (C.2) est quelque peu modifié :

$$d\dot{Q}(z) = -(\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot dT_c(z) = (-\dot{m} \cdot C_p)_f \cdot dT_f(z) = h \cdot (T_c(z) - T_f(z)) \cdot P \cdot dz \quad [W]$$

Le changement de sens de l'écoulement froid se traduit ici par le remplacement du débit massique \dot{m}_f par son opposé $-\dot{m}_f$. En appliquant rigoureusement les mêmes calculs que pour l'échangeur co-courant, on obtient pour le contre-courant le rapport :

$$\frac{\Delta T(z)}{\Delta T(0)} = \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} - \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \quad (C.8)$$

Cette nouvelle expression fait apparaître trois cas distincts :

– $(\dot{m} \cdot C_p)_f = (\dot{m} \cdot C_p)_c$: Ce cas très particulier aboutit à une valeur égale à l'unité pour la fraction précédente : la différence de température est ainsi constante tout au long de l'échangeur. Le calcul des évolutions individuelles des températures se simplifie alors notablement :

$$\begin{aligned} T_c(z) &= T_{c,e} - \frac{h \cdot P}{\dot{m} \cdot C_p} \cdot (T_{c,e} - T_{f,s}) \cdot z \\ T_f(z) &= T_{f,s} - \frac{h \cdot P}{\dot{m} \cdot C_p} \cdot (T_{c,e} - T_{f,s}) \cdot z \end{aligned} \quad (C.9)$$

avec $T_{f,s}$ la température de sortie du fluide froid. Les évolutions des températures sont alors toutes les deux linéaires ;

- $(\dot{m} \cdot C_p)_f > (\dot{m} \cdot C_p)_c$: l'argument de l'exponentielle de la relation (C.8) est alors négatif et la différence de température diminue avec z . Une valeur infiniment grande de la surface d'échange \mathcal{S} aboutit alors à une nullité de la différence de températures. Les évolutions des températures sont convexes et la différence de températures est maximale du côté de l'entrée du fluide chaud (sortie fluide froid), comme présenté sur la figure (C.3b). De ce fait, le point de pincement de l'échangeur se trouve du côté de l'entrée froide ;
- $(\dot{m} \cdot C_p)_f < (\dot{m} \cdot C_p)_c$: l'argument de l'exponentielle de la relation (C.8) est maintenant positif et la différence de température augmente avec z . Une valeur infiniment grande de la surface d'échange \mathcal{S} induit une valeur infiniment grande elle aussi de la différence de températures. Les évolutions des températures sont alors concaves et la différence de températures est maximale du côté de l'entrée du fluide froid (sortie fluide chaud). Le point de pincement se trouve donc maintenant du côté de l'entrée chaude.

Dans ces deux cas, les évolutions des températures chaude et froide s'écrivent :

$$\begin{aligned} T_c(z) &= T_{c,e} - \Delta T(0) \cdot \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_f}{(\dot{m} \cdot C_p)_f - (\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot \left(1 - \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} - \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \right) \\ T_f(z) &= T_{f,s} - \Delta T(0) \cdot \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_c}{(\dot{m} \cdot C_p)_f - (\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot \left(1 - \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} - \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Il nous reste maintenant à voir une dernière configuration très spéciale d'échangeurs à courants parallèles. Il s'agit de celle dans laquelle un des deux fluides peut être supposé isotherme.

Échangeur isotherme Loin de ne représenter qu'une sorte d'expérience de pensée, un échangeur de chaleur peut fonctionner de manière isotherme — c'est-à-dire que l'un de ses fluides peut être supposé à température constante — lorsqu'un de ces fluides change de phases comme c'est le cas à l'intérieur d'un évaporateur ou d'un condenseur. Une situation analogue peut apparaître aussi lorsque le produit $\dot{m} \cdot C_p$ de l'un des écoulements est négligeable devant l'autre. Par ailleurs, lorsqu'au chapitre précédent nous avons adjoint aux machines thermiques et piles à combustible étudiées des échangeurs de chaleur, les températures de ces piles et machines a toujours été supposée constante. L'étude de l'échangeur isotherme apparaît donc comme un point de passage incontournable dans le cadre de ce travail.

Supposons ainsi dans un premier temps que le fluide froid de l'échangeur est à température constante ($T_f(z) = T_{f,e} = T_f, \forall z$), comme dans un évaporateur. Le flux de chaleur échangé à la coordonnée z s'écrit alors :

$$d\dot{Q}(z) = -(\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot dT_c(z) = h \cdot P \cdot (T_c(z) - T_f) \cdot z$$

en remarquant que $dT_c(z) = d(T_c(z) - T_f)$, on peut écrire :

$$\frac{d(T_c(z) - T_f)}{T_c(z) - T_f} = -\frac{h \cdot P}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot dz \xrightarrow{\int} T_c(z) = T_f + \underbrace{(T_{c,e} - T_f)}_{=\Delta T(0)} \cdot \exp \left(-\frac{h \cdot P}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \cdot z \right) \quad (\text{C.11})$$

Et l'évolution de la température chaude suit alors une exponentielle décroissante de telle façon que $T_c(z) \rightarrow T_f$ si $\mathcal{S} \rightarrow \infty$. Il s'agit ici typiquement de la variation de température que subit un fluide traversant l'échangeur chaud qui alimente une machine thermique endoréversible telle que celle présentée sur la figure B.5b.

Si l'on considère maintenant le cas dans lequel le fluide chaud est isotherme ($T_c(z) = T_{c,e} = T_c$), comme dans un condenseur par exemple, les mêmes calculs donnent une évolution de la température froide de la forme :

$$T_f(z) = T_c - \underbrace{(T_c - T_{f,e})}_{=\Delta T(0)} \cdot \exp \left(-\frac{h \cdot P}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \cdot z \right) \quad (\text{C.12})$$

Passons maintenant à la première méthode de détermination de la surface d'échange d'un tel système.

Flux total échangé et différences de températures moyennes Quel que soit le type d'échangeur étudié, nous avons vu que la puissance thermique transférée à la coordonnée z (c'est-à-dire entre z et $z + dz$) pouvait s'écrire sous la forme de la relation (C.2). Les deux relations (C.4) et (C.8) nous ont par ailleurs montré que le rapport des différences de températures prises en $z > 0$ et $z = 0$ pouvait s'écrire :

$$\frac{\Delta T(z)}{\Delta T(0)} = \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \quad (\text{C.13})$$

En remplaçant la différence $\Delta T(z)$ de (C.2) par celle que nous venons d'obtenir, on peut exprimer le flux de chaleur $d\dot{Q}$ sous la forme :

$$d\dot{Q}(z) = h \cdot P \cdot \Delta T(0) \cdot \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \cdot dz$$

et l'intégration de ce flux élémentaire sur toute la surface de l'échangeur nous permet d'exprimer le flux total transféré :

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= h \cdot P \cdot \Delta T(0) \cdot \int_0^\ell \exp \left(-h \cdot P \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \cdot z \right) \cdot dz \\ &= \Delta T(0) \cdot \frac{1 - \exp \left(-h \cdot S \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \right)}{\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f}} \end{aligned}$$

Parallèlement, l'application de la formule (C.13) en $z = \ell$ nous permet d'écrire que :

$$\frac{\Delta T(\ell)}{\Delta T(0)} = \exp \left(-h \cdot S \cdot \left(\frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} \right) \right) \Rightarrow \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_c} \pm \frac{1}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} = -\frac{1}{h \cdot S} \cdot \ln \left(\frac{\Delta T(\ell)}{\Delta T(0)} \right)$$

et ce, quel que soit le type d'échangeur (co-courant ou contre-courant). L'utilisation de cette expression dans celle du flux de chaleur total nous donne au final :

$$\dot{Q} = \Delta T(0) \cdot \frac{1 - \Delta T(\ell)/\Delta T(0)}{-\frac{1}{h \cdot S} \cdot \ln \left(\frac{\Delta T(\ell)}{\Delta T(0)} \right)} = h \cdot S \cdot \frac{\Delta T(0) - \Delta T(\ell)}{\ln \left(\frac{\Delta T(0)}{\Delta T(\ell)} \right)}$$

on appelle alors *différence de températures moyenne logarithmique* (DTML) le rapport :

$$\Delta \check{T} = \frac{\Delta T(0) - \Delta T(\ell)}{\ln \left(\frac{\Delta T(0)}{\Delta T(\ell)} \right)} \quad (\text{C.14})$$

Qui correspond à la moyenne logarithmique déjà vue précédemment, mais appliquées aux différences de températures constatées de chaque côté de l'échangeur. Le flux de chaleur transféré au sein de l'échangeur peut finalement s'exprimer à l'aide de la formule dite de HAUSBRAND [101] :

$$\dot{Q} = h \cdot S \cdot \Delta \check{T} \quad (\text{C.15})$$

qui permet, moyennant la connaissance du coefficient d'échange global h et de trois des quatre températures³ d'entrée/sortie de l'échangeur, de calculer la surface d'échange S nécessaire au transfert du flux \dot{Q} . Cette formule est valable quelle que soit la configuration des écoulements parallèles (co-courant ou non) à condition que la côte $z = 0$ soit celle de l'entrée chaude du système ($T_{c,e} = T_c(z = 0)$).

La formule de Hausbrand (C.15) est la base de la méthode dite de *la différence de températures moyenne logarithmique* (ou méthode DTML [32]) qui permet le dimensionnement d'un échangeur de chaleur (calcul de la surface d'échange S) moyennant la connaissance de trois des quatre températures d'entrée et de sortie de l'échangeur et l'estimation du coefficient d'échange de chaleur global h .

3. La connaissance des températures d'entrée et de sortie de l'un ou l'autre des écoulements permet en effet de calculer la valeur du flux de chaleur échangé ($\dot{Q} = \dot{m}_c \cdot C_{p,c} \cdot (T_{c,e} - T_{c,s})$ par exemple pour l'écoulement chaud). Si une au moins des températures de l'autre écoulement est connue, la dernière s'en déduit directement.

Efficacité et nombre d'unité de transfert La première méthode que nous venons de voir pour dimensionner un échangeur de chaleur se base sur la connaissance de trois des quatre températures d'entrée et de sortie des fluides. Dans la pratique, il est malheureusement assez rare de disposer de trois valeurs de températures et seuls les deux températures d'entrée $T_{f,e}$ et $T_{c,e}$ sont généralement connues. La formule de HAUSBRAND (C.15) ne peut plus être utilisée directement, si ce n'est dans le cadre d'une méthode de résolution itérative. Il est alors nécessaire d'opter pour une autre méthode de dimensionnement, adaptée aux cas dans lesquels on ne connaît que deux températures. Cette méthode est couramment appelée *méthode d'efficacité et de nombre d'unité de transfert* ou de manière abrégée (\mathcal{E} , NUT) [105, 175].

L'efficacité d'un échangeur de chaleur n'a en fait pas grand chose en commun avec l'efficacité énergétique (ou exergetique) telles que nous les avons défini précédemment. C'est pourquoi nous la noterons dans la suite \mathcal{E} et non η .

L'efficacité \mathcal{E} d'un échangeur de chaleur est définie comme le rapport de la puissance thermique \dot{Q} que celui-ci échange à la puissance maximale notée \dot{Q}_{\max} qui peut être échangée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec les mêmes températures d'entrée des mêmes écoulements fluides.

On peut par ailleurs montrer sans trop de difficultés que ce flux de chaleur maximal ne peut être échangé entre les deux fluides qu'au travers d'un échangeur contre-courant de surface d'échange \mathcal{S} infinie.

Le flux maximum transférable entre deux fluides disponibles à deux températures données ne peut l'être qu'au sein d'un échangeur de surface d'échange infinie et fonctionnant à contre-courant. L'efficacité d'un échangeur quelconque est donc définie comme le rapport de la puissance thermique que celui-ci transfère à celle qui serait échangée par les mêmes fluides mais au sein d'un échangeur contre-courant de longueur infinie.

En reprenant l'étude précédente de l'échangeur contre-courant mais de surface d'échange infinie, si $(\dot{m} \cdot C_p)_f > (\dot{m} \cdot C_p)_c$, nous avons vu que le pincement, nul dans ce cas, apparaît du côté de l'entrée froide. On a donc : $T_{f,e} = T_{c,s}$. Le flux de chaleur maximum s'écrit ainsi :

$$\dot{Q}_{\max} = (\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot (T_{c,e} - T_{c,s}) = (\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot (T_{c,e} - T_{f,e})$$

Dans la situation inverse $((\dot{m} \cdot C_p)_f < (\dot{m} \cdot C_p)_c)$, c'est du côté de l'entrée chaude qu'apparaît l'égalité des températures, c'est-à-dire $T_{c,e} = T_{f,s}$. Le flux maximum est alors :

$$\dot{Q}_{\max} = (\dot{m} \cdot C_p)_f \cdot (T_{f,s} - T_{f,e}) = (\dot{m} \cdot C_p)_f \cdot (T_{c,e} - T_{f,e})$$

Ainsi, quel que soit le cas, ce flux maximum pourra s'écrire :

$$\dot{Q}_{\max} = \min_{j=\{f,c\}} (\dot{m} \cdot C_p)_j \cdot (T_{c,e} - T_{f,e}) = (\dot{m} \cdot C_p)_{\min} \cdot (T_{c,e} - T_{f,e}) \quad (\text{C.16})$$

et pour un échangeur donné, quelle que soit sa configuration, son efficacité s'écrira [32] :

$$\mathcal{E} = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \begin{cases} \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot (T_{c,e} - T_{c,s})}{(\dot{m} \cdot C_p)_{\min} \cdot (T_{c,e} - T_{f,e})} = \frac{T_{c,e} - T_{c,s}}{T_{c,e} - T_{f,e}} & \text{si } (\dot{m} \cdot C_p)_f > (\dot{m} \cdot C_p)_c \\ \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_f \cdot (T_{f,s} - T_{f,e})}{(\dot{m} \cdot C_p)_{\min} \cdot (T_{c,e} - T_{f,e})} = \frac{T_{f,s} - T_{f,e}}{T_{c,e} - T_{f,e}} & \text{si } (\dot{m} \cdot C_p)_f < (\dot{m} \cdot C_p)_c \end{cases} \quad (\text{C.17})$$

Dans les deux cas, trois températures sur quatre sont encore nécessaires au calcul de l'efficacité \mathcal{E} . Afin de ne plus nous baser que sur deux températures, nous devons mener un plus loin les calculs. Reprenons donc l'expression

de l'efficacité dans le cas où $(\dot{m} \cdot C_p)_f > (\dot{m} \cdot C_p)_c$. On introduit ici le terme sans dimension R_c défini par le rapport des débits thermiques :

$$R_c = \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_c}{(\dot{m} \cdot C_p)_f} < 1 \Rightarrow \begin{cases} \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_f}{(\dot{m} \cdot C_p)_f - (\dot{m} \cdot C_p)_c} = \frac{1}{1 - R_c} \\ \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_c}{(\dot{m} \cdot C_p)_f - (\dot{m} \cdot C_p)_c} = \frac{R_c}{1 - R_c} \end{cases} \quad (\text{C.18})$$

L'introduction de ce paramètre dans les évolutions des températures chaude et froide permet d'exprimer l'efficacité de l'échangeur sous la forme :

$$\mathcal{E} = \frac{T_{c,e} - T_{c,s}}{T_{c,e} - T_{f,e}} = \frac{1 - \exp\left(- (1 - R_c) \cdot \frac{h \cdot \mathcal{S}}{\dot{m}_c \cdot C_{p,c}}\right)}{1 - R_c \cdot \exp\left(- (1 - R_c) \cdot \frac{h \cdot \mathcal{S}}{\dot{m}_c \cdot C_{p,c}}\right)} \quad (\text{C.19})$$

Cette expression ne dépend plus alors d'aucune valeur de température, mais seulement de deux nombres sans dimension, R_c et le rapport $(h \cdot \mathcal{S})/(\dot{m} \cdot C_p)$, sur lesquels nous allons revenir très bientôt.

Reconsidérons maintenant le second cas, c'est-à-dire celui pour lequel $(\dot{m} \cdot C_p)_f < (\dot{m} \cdot C_p)_c$, on effectue le même travail que précédemment mais à l'aide du paramètre $R_f = 1/R_c < 1$. L'efficacité de notre échangeur devient :

$$\mathcal{E} = \frac{T_{f,s} - T_{f,e}}{T_{c,e} - T_{f,e}} = \frac{T_{f,s} - T_{f,e}}{(T_{c,e} - T_{f,s}) + (T_{f,s} - T_{f,e})} = \frac{1 - \exp\left(- (R_f - 1) \cdot \frac{h \cdot \mathcal{S}}{(\dot{m} \cdot C_p)_f}\right)}{R_f - \exp\left(- (R_f - 1) \cdot \frac{h \cdot \mathcal{S}}{(\dot{m} \cdot C_p)_f}\right)}$$

en rappelant que :

$$\exp(- (R_f - 1) \cdot y) = \frac{1}{\exp(- (1 - R_f) \cdot y)}$$

On exprime finalement cette efficacité sous la forme :

$$\mathcal{E} = \frac{1 - \exp\left(- (1 - R_f) \cdot \frac{h \cdot \mathcal{S}}{(\dot{m} \cdot C_p)_f}\right)}{1 - R_f \cdot \exp\left(- (1 - R_f) \cdot \frac{h \cdot \mathcal{S}}{(\dot{m} \cdot C_p)_c}\right)}$$

qui est identique à la relation (C.19). On peut en conclure que, moyennant l'introduction des deux variables sans dimensions suivantes :

$$R = \frac{(\dot{m} \cdot C_p)_{\min}}{(\dot{m} \cdot C_p)_{\max}} < 1 \quad \text{NUT} = \frac{h \cdot \mathcal{S}}{(\dot{m} \cdot C_p)_{\min}} \quad (\text{C.20})$$

l'efficacité d'un échangeur de chaleur à contre-courant peut s'exprimer sous la forme du rapport [105] :

$$\mathcal{E}(R, \text{NUT}) = \frac{1 - \exp(- (1 - R) \cdot \text{NUT})}{1 - R \cdot \exp(- (1 - R) \cdot \text{NUT})} \quad (\text{C.21})$$

la variable NUT est appelée *nombre d'unités de transfert* de l'échangeur et R se sera parfois désignée dans la suite rapport des débits thermiques des deux fluides. On peut tirer plusieurs informations de l'expression (C.21) :

– en supposant que la surface d'échange augmente indéfiniment ($\text{NUT} \rightarrow \infty$), l'efficacité de cet échangeur tend quant à elle bel et bien vers l'unité ($\mathcal{E} \rightarrow 1$);

- dans le cas d'un échangeur supposé isotherme, on a $(\dot{m} \cdot C_p)_{\max} \rightarrow +\infty \Rightarrow R \rightarrow 0$, ce qui induit une simplification pour l'expression de l'efficacité :

$$\mathcal{E}_{\rightarrow}(R = 0, \text{NUT}) = 1 - \exp(-\text{NUT}) \quad (\text{C.22})$$

Efficacité dont la valeur est supérieure à celle d'un échangeur contre-courant anisotherme et ce, quelle que soit la valeur de NUT.

- Dans le cas particulier où $R = 1$, on peut montrer par un simple développement limité que l'efficacité prend une forme particulièrement simple :

$$\mathcal{E}_{\leftrightarrow}(R = 1, \text{NUT}) = \frac{\text{NUT}}{1 + \text{NUT}} \quad (\text{C.23})$$

Par le même type de raisonnement, l'efficacité d'un échangeur co-courant s'écrit quant à elle [105] :

$$\mathcal{E}_{\rightarrow}(R, \text{NUT}) = \frac{1 - \exp(-(1 + R) \cdot \text{NUT})}{1 + R} \quad (\text{C.24})$$

On peut alors remarquer que :

- une surface d'échange infinie ($\text{NUT} \rightarrow \infty$) se traduit par une efficacité maximale inférieure à l'unité

$$\mathcal{E}_{\rightarrow \max} = \mathcal{E}_{\rightarrow}(R, \text{NUT} \rightarrow \infty) = \frac{1}{1 + R}$$

un échangeur contre-courant est donc effectivement plus efficace qu'un échangeur co-courant. De plus, le flux de chaleur maximal que peut évacuer un tel échangeur est encore limité par cette efficacité maximale ;

- Si l'échangeur est supposé isotherme ($R \rightarrow 0$), l'expression de l'efficacité est logiquement identique à (C.22), le sens de parcours du fluide non isotherme n'ayant plus d'importance.

Nous avons tracé sur les figures C.4a et C.4b les évolutions des efficacités des deux types d'échangeurs étudiés ici et ce, pour trois valeurs distinctes du rapport des débits thermiques fluides, notamment dans le cas où $R = 0$ (échangeur isotherme) et dans celui où $R = 1$. L'efficacité supérieure de l'échangeur contre-courant est ici clairement visible, quelle que soit la valeur du nombre d'unités de transfert.

Dimensionnement par la méthode (\mathcal{E}, NUT) Ainsi, dans la pratique, si l'on ne connaît que les propriétés des deux écoulements et les deux températures d'entrée $T_{c,e}$ et $T_{f,e}$, on peut déterminer la valeur du flux de chaleur

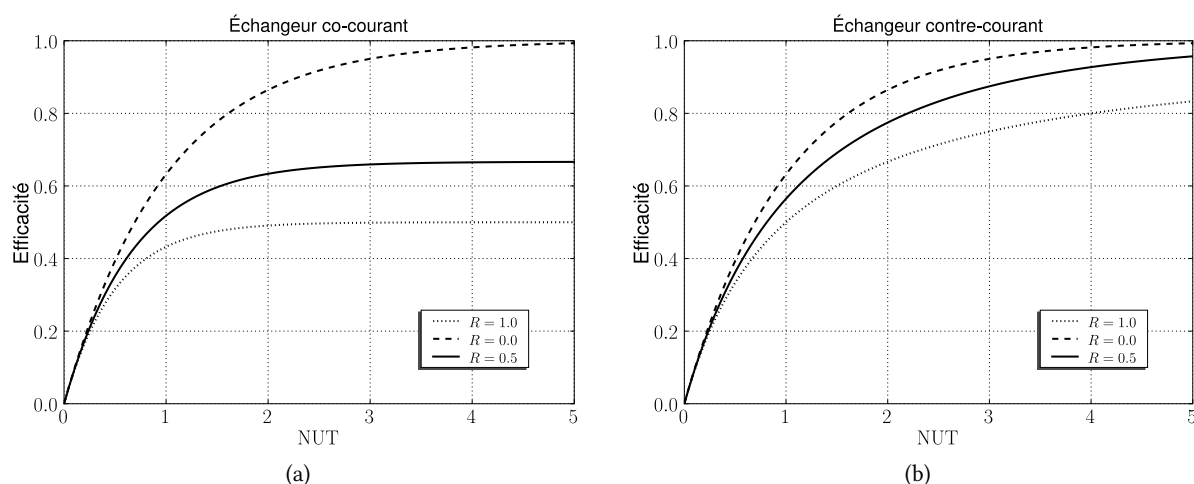
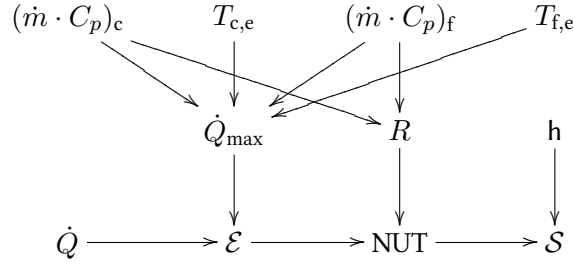


FIGURE C.4 - (a) Fonction $\mathcal{E} = f(R, \text{NUT})$ pour un échangeur co-courant et pour trois valeurs différentes de R . (b) Fonction $\mathcal{E} = f(R, \text{NUT})$ pour un échangeur contre-courant et pour trois valeurs différentes de R .

maximum \dot{Q}_{\max} transférable à l'aide de la formule (C.16). La connaissance du flux à évacuer \dot{Q} , par exemple du fait d'une température spécifique à atteindre par l'un des deux fluides, nous permet de calculer l'efficacité nécessaire et, par utilisation de la relation (C.21), le nombre d'unités de transfert requises, d'où au final la surface d'échange \mathcal{S} dont nous avons besoins (moyennant la connaissance du coefficient h). La méthode de calcul peut être schématisée ci-dessous :



La détermination du nombre d'unités de transfert correspondant à \mathcal{E} et R donnés passe dans ce cas par l'utilisation de formules explicites, par exemple dans le cas d'un échangeur co-courant :

$$NUT_{\rightarrow}(R, \mathcal{E}) = -\frac{1}{1+R} \cdot \ln(1 - \mathcal{E} \cdot (1+R)) \quad (C.25)$$

Cette formule n'est valable que si l'efficacité recherchée est inférieure à l'efficacité maximale que l'on sait être inférieure à 1. Si l'échangeur étudié fonctionne à contre-courant, on aura :

$$NUT_{\leftrightarrow}(R, \mathcal{E}) = \frac{1}{1-R} \cdot \ln\left(\frac{1 - \mathcal{E} \cdot R}{1 - \mathcal{E}}\right) \quad (C.26)$$

Nous avons rassemblé dans le tableau C.2 les fonctions liant entre elles les principales caractéristiques de différents types d'échangeurs de chaleur. Dans le cas d'un échangeur plus complexe (faisceau de tubes, calandres, etc.), la fonction reliant le nombre d'unités de transfert au facteur R et à l'efficacité sera bien entendu modifiée (voir les exemples présentés dans [50, 105]) sans que cela ne change la démarche globale de calcul. Nous représenterons donc dans la suite nos différents échangeurs à l'aide des deux nombres sans dimension que nous venons de définir, c'est-à-dire R et NUT . Le premier ne dépend que des fluides utilisés, qui sont le plus souvent imposés dans le cadre de cette étude. Le deuxième est quant à lui caractéristique de la technologie d'échangeur choisie. Il est basé sur le produit d'une grandeur géométrique relativement simple à estimer, la surface d'échange \mathcal{S} , et sur un coefficient d'échange thermique global h qui est pour sa part beaucoup plus difficile à calculer. Lors des calculs ultérieurs, nous utiliserons le plus souvent comme variable « primaire » le nombre d'unités de transfert, dont nous tirerons le cas échéant une valeur de la conductance thermique $h \cdot \mathcal{S}$. La démarche de conception de l'échangeur réel assurant le NUT requis est une tâche beaucoup plus longue et complexe, qui dépasse nettement du cadre de cette étude.

À noter aussi que l'échangeur contre-courant apparaît ici comme celui présentant les performances les plus intéressantes pour une seule passe. En pratique, une efficacité plus élevée peut être obtenue, mais uniquement à

Échangeur	$\mathcal{E} = f(R, NUT)$	$NUT = f(R, \mathcal{E})$
Isotherme ($R \rightarrow 0$)	$1 - \exp(-NUT)$	$-\ln(1 - \mathcal{E})$
Co-courant	$\frac{1 - \exp(-(1+R) \cdot NUT)}{1+R}$	$-\frac{1}{1+R} \cdot \ln(1 - \mathcal{E} \cdot (1+R))$
Contre-courant ($R \neq 1$)	$\frac{1 - \exp(-(1-R) \cdot NUT)}{1 - R \cdot \exp(-(1-R) \cdot NUT)}$	$\frac{1}{1-R} \cdot \ln\left(\frac{1 - \mathcal{E} \cdot R}{1 - \mathcal{E}}\right)$
Contre-courant ($R = 1$)	$\frac{NUT}{1 + NUT}$	$\frac{\mathcal{E}}{1 - \mathcal{E}}$

TABLE C.2 – Synthèse des différentes relations entre \mathcal{E} , NUT et R pour les quatre principaux échangeurs de chaleur vus dans ce paragraphe.

l'aide d'assemblages plus ou moins complexes de différents types d'échangeurs, le tout formant un échangeur *multipasses*.

Conductances thermiques équivalentes Nous avons très souvent, au cours du chapitre précédent, fait mention de conductances thermiques représentant des échangeurs de chaleur, notamment dans l'analyse des machines thermiques et piles endoreversibles (2.3.2). Un échangeur de chaleur n'était alors représenté que par un terme \dot{C} représentant un lien de proportionnalité entre un flux de chaleur échangé et une différence de températures. Nous pouvons maintenant relier de manière plus explicite cette conductance thermique équivalente aux caractéristiques des échangeurs thermiques.

En identifiant logiquement les températures chaudes et froides utilisées dans les calculs du chapitre deux aux températures d'entrée des échangeurs $T_{c,e}$ et $T_{f,e}$, nous pouvons exprimer le flux de chaleur transféré au sein d'un échangeur thermique sous la forme :

$$\dot{Q} = \mathcal{E}(R, \text{NUT}) \cdot \dot{Q}_{\max} = \underbrace{\mathcal{E}(R, \text{NUT}) \cdot (\dot{m} \cdot C_p)_{\min}}_{\dot{C}} \cdot (T_{c,e} - T_{f,e}) \quad (\text{C.27})$$

et la conductance thermique équivalente d'un échangeur de chaleur est donc le produit de son efficacité \mathcal{E} par le plus faible des débits thermiques le traversant. Ainsi, dans le cas d'un échangeur à contre-courant de surface d'échange supposée infinie, la conductance globale se ramène simplement au débit thermique minimum parmi les deux fluides.

La prochaine étape de notre étude consiste à utiliser les définitions précédentes dans une description exergetique des échangeurs de chaleur.

C.2 Analyse exergetique

C.2.1 Échangeurs isothermes et flux d'exergie thermique

Lorsque nous parlions d'échangeurs de chaleur au cours du chapitre précédent, il s'agissait toujours d'un fluide qui circule sur une surface isotherme plus chaude (froide) que lui et qui s'échauffe (se refroidit) à son contact. Nous avons vu depuis que ce type d'échangeur est qualifié d'isotherme et que l'expression de son efficacité est particulièrement simple (relation (C.22)). Nous avons par ailleurs toujours fait l'hypothèse d'un équilibre thermique entre cette surface chaude ou froide et le fluide à la sortie de l'échangeur (voir le §2.3.2), ce que nous traduisons dorénavant par un pincement nul. D'après la forme exponentielle du profil de température au sein d'un échangeur isotherme (relations (C.11) et (C.12)), un tel équilibre thermique ne peut être atteint que si $\text{NUT} \rightarrow \infty$ ce qui implique que nos échangeurs précédents disposaient de surfaces d'échanges infinies ($\mathcal{S} \rightarrow \infty$).

En guise d'illustration, reprenons l'échangeur chaud qui alimente la machine thermique endoreversible de la figure B.5b. On suppose que le fluide chaud entre à la température $T_{c,e}$ et sort à la température $T_{c,s}$. Si T_M est toujours la température de la source de chaude de la machine et que cet échangeur est caractérisé par un nombre d'unités de transfert

$$\text{NUT}_c = \frac{h \cdot \mathcal{S}}{(\dot{m} \cdot C_p)_c}$$

l'expression du flux de chaleur délivré par le fluide chaud peut alors être modifiée pour prendre en compte l'efficacité inférieure à l'unité de l'échangeur, responsable du pincement $T_{c,s} - T_M > 0$:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_c &= \overbrace{(\dot{m} \cdot C_p)_c}^{=\dot{C}_c} \cdot (T_{c,e} - T_{c,s}) = (\dot{m} \cdot C_p)_c \cdot \mathcal{E}(\text{NUT}_c) \cdot (T_{c,e} - T_M) \\ &= \underbrace{\dot{C}_c \cdot (1 - \exp(-\text{NUT}_c))}_{=\dot{C}} \cdot (T_{c,e} - T_M) \end{aligned}$$

Notons que nous avons repris la notation $\dot{C}_c = \dot{m}_c \cdot C_{p,c}$ utilisée au cours du chapitre précédent pour désigner ce que nous appelons les débits thermiques fluides. \dot{C} est ici la conductance thermique équivalente dont nous venons de parler.

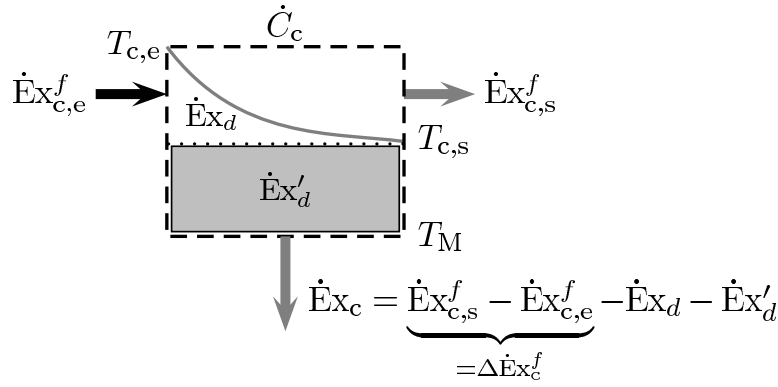


FIGURE C.5 – Représentation des flux d'exergie transitant par un échangeur isotherme traversé par un fluide chaud.

L'expression précédente, par rapport à son homologue (2.33) page 73, est en fait diminuée par la présence du facteur correctif $\mathcal{E} < 1$. Autrement dit, pour \dot{C}_c , $T_{c,e}$ et T_M fixés, le flux de chaleur délivré sera moins important que dans un échangeur de surface de transfert supposée infinie. Si la température de sortie du fluide $T_{c,s}$ est connue, c'est la température chaude de la machine T_M qui va diminuer. Cette réduction du flux de chaleur implique logiquement une diminution du flux d'exergie alimentant la machine, que l'on écrit :

$$\begin{aligned} \dot{E}x_c' &= \dot{C}_c \cdot (1 - \exp(-NUT_c)) \cdot (T_{c,e} - T_M) \cdot \overbrace{\left(1 - \frac{T_\infty}{T_M}\right)}^{=\Theta_M} \\ &= \underbrace{\dot{C}_c \cdot (T_{c,e} - T_M) \cdot \Theta_M}_{\dot{E}x_c} - \underbrace{\dot{C}_c \cdot \exp(-NUT_c) \cdot (T_{c,e} - T_M) \cdot \Theta_M}_{\dot{E}x_d'} \end{aligned} \quad (C.28)$$

Et le flux d'exergie thermique $\dot{E}x_c$ délivré par l'échangeur, tel que nous l'avons exprimé au chapitre précédent est ici amputé d'une exergie détruite supplémentaire, notée $\dot{E}x_d'$ et représenté sur le schéma de la figure C.5. Il est par ailleurs aisé d'exprimer cette destruction d'exergie supplémentaire en fonction de la différence $\Theta_{c,s} - \Theta_M$ entre les facteurs de CARNOT du fluide de sortie et la surface chaude de la machine.

Prenons quelques instants pour récapituler les modifications successives que nous avons apportées à l'expression de l'exergie thermique alimentant notre machine. Nous sommes partis de :

1. la première expression $\dot{E}x_c = \dot{Q}_c \cdot \Theta_c$ (définition (B.3) page 194) couramment utilisée dans les bilans exergetiques et qui ne tient pas compte du caractère fini de la quantité de chaleur disponible à la source chaude.
2. considérant le refroidissement nécessaire du fluide chaud, résultant de son débit thermique \dot{C}_c fini, le flux d'exergie thermique fut alors modifié sous la forme de l'expression :

$$\dot{E}x_c = \dot{C}_c \cdot (T_{c,e} - T_M) \cdot \Theta_M = \dot{C}_c \cdot (T_{c,e} - T_M) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_M}\right)$$

qui comporte une valeur maximale pour $T_{M,opt} = \hat{T}_{\infty,c,e} = \sqrt{T_\infty \cdot T_{c,e}}$:

$$\dot{E}x_{c,max} = \dot{C}_c \cdot \left(\sqrt{T_{c,e}} - \sqrt{T_\infty}\right)^2$$

expression adaptée de la puissance (2.32) page 72. Notons par ailleurs que nous pouvons exprimer ce flux d'exergie comme la différence entre les flux d'exergie des fluides en entrée et sortie de l'échangeur, tels que définis par la formule (B.12) page 199.

3. nous ajoutons enfin à l'expression précédente un coefficient correctif supplémentaire $\mathcal{E} < 1$ qui résulte des performances limitées de l'échangeur de chaleur utilisé. Il est important de remarquer la température T_M

qui maximise le flux d'exergie délivré est inchangée, seule la valeur de ce flux est réduite [26] :

$$\dot{E}'_{c,\max} = \dot{C}_c \cdot (1 - \exp(-NUT_c)) \cdot \left(\sqrt{T_{c,e}} - \sqrt{T_\infty} \right)^2 < \dot{E}_{c,\max}$$

Du point de vue de la seule exergie thermique pour le moment, nous sommes donc arrivés au bout de notre démarche de formulation de la *thermodynamique en dimensions finies* (temps et dimensions spatiales). Passons maintenant à la conséquence de cette formulation sur la description de nos échangeurs de chaleur.

C.2.2 Bilan exergetique d'un échangeur de chaleur

Au sein d'un échangeur de chaleur quel qu'il soit, le flux d'exergie thermique délivré par le fluide chaud est donné par la différence entre celui contenu *a priori* dans le fluide entrant et celui porté par ce même fluide (tous les deux définis par application de la relation (B.12)), mais sortant, soit [168] :

$$\Delta \dot{E}'_c = \dot{E}'_{c,e} - \dot{E}'_{c,s} = \dot{C}_c \cdot (T_{c,e} - T_{c,s}) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_c} \right) = \dot{Q} \cdot \check{\Theta}_c \quad \check{T}_c = \frac{T_{c,e} - T_{c,s}}{\ln(T_{c,e}/T_{c,s})} \quad (C.29)$$

de façon similaire, le flux d'exergie reçu par le fluide froid s'écrit :

$$\Delta \dot{E}'_f = \dot{E}'_{f,s} - \dot{E}'_{f,e} = \dot{C}_f \cdot (T_{f,s} - T_{f,e}) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T_f} \right) = \dot{Q} \cdot \check{\Theta}_f \quad (C.30)$$

Ceci nous permet de calculer l'exergie détruite dans l'échangeur comme la différence entre le flux délivré par le fluide chaud et celui reçu par le fluide froid [168] :

$$\dot{E}_{x_d} = \Delta \dot{E}'_c - \Delta \dot{E}'_f = \dot{Q} \cdot (\check{\Theta}_c - \check{\Theta}_f) = \dot{Q} \cdot \left[\left(1 - \frac{T_\infty}{T_c} \right) - \left(1 - \frac{T_\infty}{T_f} \right) \right] = T_\infty \cdot \underbrace{\dot{Q} \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)}_{=\Delta_i \dot{S}} \quad (C.31)$$

On retrouve alors bien l'expression de la production d'entropie due au transfert d'une quantité de chaleur entre deux réservoirs isothermes à températures différentes [159]. À débits fluides constants et pour *une même valeur du flux thermique transféré*, cette puissance dissipée ne dépend pas du type d'échangeur considéré, les températures de sortie des deux fluides étant invariantes dans ce cas.

C.2.3 Critères de performances

Comme pour les machines motrices du chapitre précédent, plusieurs critères existent pour caractériser les performances exergetiques d'un échangeur de chaleur. Une revue exhaustive des critères existants est par ailleurs présentée dans l'article de YILMAZ *et al.* [217]. Le premier de ceux-ci, appelé *Consommation Opératoire Unitaire d'Exergie* (COUEX), est défini par le rapport de l'exergie détruite à la chaleur transférée [168] :

$$\text{COUEX} = \frac{\dot{E}_{x_d}}{\dot{Q}} = \check{\Theta}_c - \check{\Theta}_f \quad (C.32)$$

grandeur qui ne s'exprime qu'en fonction des facteurs de CARNOT $\check{\Theta}_c$ et $\check{\Theta}_f$. La COUEX désigne en fait la quantité d'exergie thermique détruite accompagnant chaque watt de chaleur échangée, quantité que l'on cherche généralement à diminuer autant que possible. À noter que le plus souvent, c'est le critère $1 - \text{COUEX}$ que l'on assimile à une efficacité exergetique et que l'on cherche à maximiser [209, 217]. Le deuxième critère, très souvent décrit dans la littérature comme le rendement exergetique de l'échangeur [34, 168], est défini comme le rapport du flux d'exergie reçu par le fluide froid au flux d'exergie délivré par le fluide chaud :

$$\frac{\Delta \dot{E}'_f}{\Delta \dot{E}'_c} = 1 - \frac{\dot{E}_{x_d}}{\Delta \dot{E}'_c} = \frac{\dot{Q} \cdot \check{\Theta}_f}{\dot{Q} \cdot \check{\Theta}_c} = \frac{\check{\Theta}_f}{\check{\Theta}_c} \quad (C.33)$$

qui comme le critère précédent ne s'exprime qu'en fonction des deux facteurs de CARNOT concernés. Le rendement exergetique d'un système quelconque fut défini au chapitre précédent comme le rapport de la somme des exergies sortantes à la somme des exergies entrantes dans celui-ci (§B.2.2). Hors, si l'on applique cette définition en exprimant l'exergie apportée par chaque fluide sous la forme (B.12), on obtient une expression différente :

$$\epsilon_{II} = \frac{\dot{E}x_{c,s}^f + \dot{E}x_{f,s}^f}{\dot{E}x_{c,e}^f + \dot{E}x_{f,e}^f} = \frac{\dot{C}_c \cdot (T_{c,s} - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,(c,s)} + \dot{C}_f \cdot (T_{f,s} - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,(f,s)}}{\dot{C}_c \cdot (T_{c,e} - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,(c,e)} + \dot{C}_f \cdot (T_{f,e} - T_\infty) \cdot \check{\Theta}_{\infty,(f,e)}} \quad (C.34)$$

qui ne s'exprime plus seulement à l'aide de facteurs de CARNOT. Nous pouvons proposer une explication à cette différence en supposant que le terme (C.33) représente en fait une efficacité (et non un rendement) exergetique, notée par exemple η_{II} , pour laquelle le but recherché est le réchauffement du fluide froid et le prix à payer la refroidissement du fluide chaud. Par soucis de cohérence du propos, nous appellerons dans la suite *rendement exergetique d'un échangeur de chaleur* le terme ϵ_{II} défini par la relation (C.34), même si cette convention entre en désaccord avec celle utilisée notamment par BOREL [34]. Ainsi, pour une même valeur du flux de chaleur \dot{Q} échangé, l'exergie détruite est d'autant plus faible et l'efficacité exergetique η_{II} d'autant plus élevée que la différence entre les températures moyennes logarithmiques des fluides chaud et froid est réduite.

Afin de mieux appréhender l'intérêt de ces deux critères, considérons le cas d'un échangeur de chaleur tubulaire que l'on fait fonctionner tantôt en co-courant et tantôt en contre-courant. En maintenant les mêmes températures d'entrée et les mêmes débits de fluides — seul le sens d'un des écoulement change — on sait que la plus grande efficacité \mathcal{E} de la deuxième configuration induit un flux de chaleur échangé plus important. Le fluide froid sortira donc plus chaud de l'échangeur et le fluide chaud plus froid. Les températures moyennes logarithmiques des deux écoulements seront plus proches l'une de l'autre, d'où une valeur plus élevée pour l'efficace exergetique et plus faible pour la COUEx. C'est pour cela que l'échangeur contre-courant est considéré comme plus efficace d'un point de vue exergetique que son homologue co-courant. Il ne faut cependant pas conclure trop rapidement à une exergie détruite plus faible, le flux de chaleur transféré d'un fluide à l'autre étant plus important que dans l'échangeur co-courant.

Une autre manière de considérer les performances exergetiques de ces deux configurations d'échanges se base sur un point de vue plus local. Ainsi, nous avons vu au cours du chapitre précédent (page 197) que la variation d'exergie issue par exemple du refroidissement du fluide chaud rejetant le flux élémentaire $d\dot{Q}_c$ pouvait s'écrire :

$$d\dot{E}x_c = \Theta_c \cdot d\dot{Q}_c$$

Par intégration, le flux d'exergie total délivré par ce même fluide chaud devient :

$$\dot{E}x_c = \int_{\dot{Q}=0}^{\dot{Q}=\dot{Q}_c} d\dot{E}x_c = \int_{\dot{Q}=0}^{\dot{Q}=\dot{Q}_c} \Theta_c \cdot d\dot{Q}_c$$

soit l'aire comprise sous la courbe $\Theta_c = 1 - T_\infty/T_c = f(\dot{Q}_c)$ dans le diagramme exergetique (\dot{Q}, Θ) . En appliquant le même raisonnement au flux d'exergie transféré au fluide froid, on peut exprimer le flux d'exergie détruit $\dot{E}x_d$ comme l'aire comprise entre les deux courbes $\Theta_f = f_1(\dot{Q}_f)$ et $\Theta_c = f_2(\dot{Q}_c)$ dans ce même diagramme [24, 34, 114, 168]. Si l'on trace dans un diagramme (\dot{Q}, Θ) les évolutions des courbes Θ_c et Θ_f de deux échangeurs alimentés par les mêmes fluides entrant aux mêmes températures, on obtient les graphes des figures C.6a et C.6b. Les fluides chaud et froid ont ici des débits thermiques très proches l'un de l'autre ($R \simeq 1$), ce qui apparaît nettement dans les profils de facteurs de CARNOT Θ_f et Θ_c quasiment parallèles du graphique C.6b. Nous avons par ailleurs reporté sur ces deux figures les lignes correspondantes aux valeurs des termes $\check{\Theta}_f$ et $\check{\Theta}_c$, dont on voit clairement qu'elles sont plus proches l'une de l'autre dans l'échangeur contre-courant, d'où une diminution de la COUEx et une augmentation de η_{II} .

Si l'on pousse le raisonnement encore plus loin et que l'on cherche les valeurs des débits thermiques $\dot{C} = \dot{m} \cdot C_p$ qui minimisent la valeur de la COUEx de l'échangeur contre-courant, on peut montrer qu'une telle situation existe si $\dot{C}_c = \dot{C}_f \Rightarrow R = 1$ [24, 168]. En effet, en négligeant tous les effets physiques autres que ceux dus aux échanges de chaleur (pertes de charges par exemple), la production d'entropie locale à l'intérieur de l'échangeur n'est plus

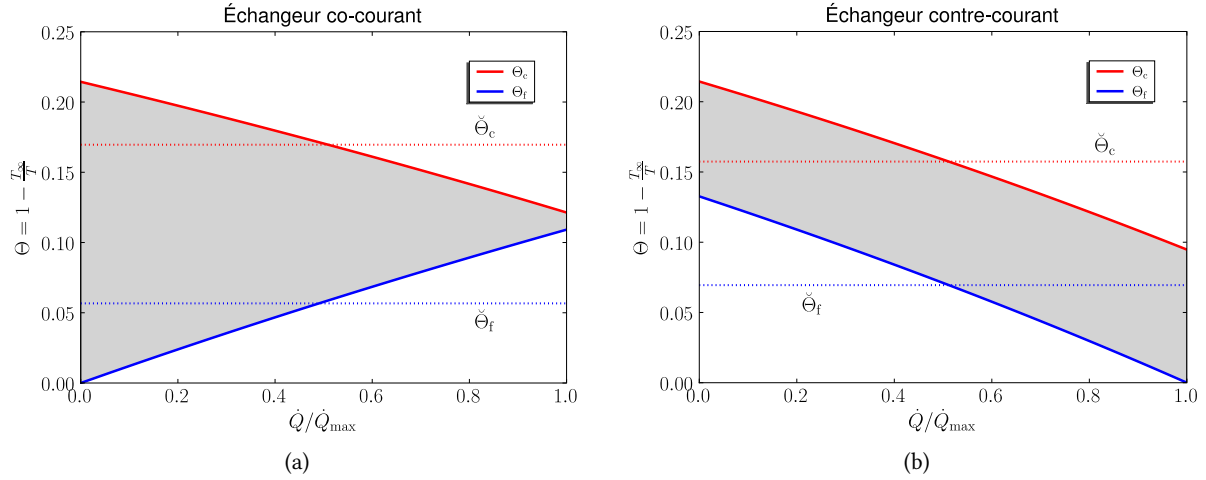


FIGURE C.6 – Évolutions des courbes $\Theta = f(\dot{Q}/\dot{Q}_{\max})$ et de l'exergie détruite au sein des échangeurs (a) co-courant et (b) contre-courant pris comme exemples.

fonction que de la valeur du flux échangé $d\dot{Q}$ et de la différence entre les inverses des températures chaude et froide [159]. Si $R = 1$ dans un échangeur contre-courant, nous avons vu précédemment que la différence entre ces températures (et donc celle entre les inverses de ces températures) est constante dans tout l'échangeur. La production locale d'entropie est alors uniformément répartie et sa résultante totale minimisée, d'après le théorème d'équipartition de la production d'entropie démontré initialement par TONDEUR et KVAALEN [187, 188].

L'échangeur de chaleur le plus efficace d'un point de vue exergetique (COUEx faible et efficacité exergetique élevée) est celui qui fonctionne à contre-courant avec $\dot{C}_c = \dot{C}_f \Rightarrow R = 1$. On parle parfois dans ce cas d'échangeur équilibré [24].

C.2.4 Maximum d'exergie transférée

Parallèlement à la démarche d'optimisation de l'échangeur par rapport à des critères de qualités comme l'efficacité exergetique ou la COUEx, il peut être intéressant de chercher, comme pour une machine thermique, la configuration correspondante à un flux maximum, en l'occurrence exergetique. Nous avons vu que dans le cas d'un échangeur isotherme, le flux d'exergie délivré est maximum pour une valeur donnée de la « température de paroi » notée dans ce cas T_M . Cette valeur est obtenue par la moyenne géométrique $\hat{T}_{\infty,(c,e)}$ désormais habituelle et mise en évidence initialement par le fonctionnement à puissance maximale d'une machine endoréversible.

Dans un échangeur non isotherme, les températures des deux fluides varient simultanément et la démarche d'optimisation ne peut plus alors être basée sur un seul degré de liberté. On peut alors, tout comme l'on fait BEJAN et ERRERA [26], supposer que la température de paroi de l'échangeur varie, et chercher la forme de cette variation qui maximise le flux d'exergie transféré. Cependant, plutôt que de chercher directement la configuration correspondante à un flux d'exergie maximum, ils ont appliqué la méthode de minimisation de la production d'entropie ⁴ [23] et cherché dans quelles conditions la production d'entropie :

$$\Delta_i \dot{S}' = \int_0^{\dot{Q}} \left(\frac{1}{T_{\text{paroi}}} - \frac{1}{T_c} \right) \cdot d\dot{Q}' = -\dot{C}_c \int_{T_{c,e}}^{T_{c,s}} \left(\frac{1}{T_{\text{paroi}}} - \frac{1}{T_c} \right) \cdot dT_c$$

était minimale. T_{paroi} désigne ici la température de la paroi le long de laquelle s'écoule le fluide chaud. TONDEUR et KVAALEN [187, 188] ont montré que, à flux de chaleur \dot{Q} total constant, la production totale d'entropie est minimale si la différence $\Delta(1/T) \rightarrow \Delta T$ entre les deux températures est constante. C'est pour cela que l'on parle dans ce cas d'équipartition de la production d'entropie. BEJAN et ERRERA [26] ont quant à eux ajouté une contrainte au problème d'optimisation précédent, en imposant une surface finie à l'échangeur, contrainte traduite sous la forme

4. EGM : Entropy Generation Minimization en anglais [23].

d'un nombre d'unités de transfert (NUT) limité. L'utilisation d'un multiplicateur de LAGRANGE leur a permis de montrer que dans ce cas, les deux températures sont proportionnelles l'une à l'autre :

$$\Delta_i \dot{S}' \rightarrow \min \Rightarrow T_{\text{paroi}} = \gamma \cdot T_c$$

la constante de proportionnalité étant quant à elle donnée par :

$$\gamma = 1 - \frac{1}{\text{NUT}} \cdot \ln \left(\frac{T_{c,s}}{T_{c,e}} \right) < 1$$

une surface d'échange infinie (NUT $\rightarrow \infty$) se traduisant par $\gamma = 1$ et par une égalité entre les deux températures, aboutissant bien entendu à une production finale d'entropie minimale. Notons que cette situation diffère de la solution « équipartie » ($\Delta T = \text{cste}$) du fait de la présence dans l'obtention de cette dernière de la contrainte $\dot{Q} = \text{cste}$, contrainte absente du calcul précédent (une égalité entre les températures T_{paroi} et T_c correspondant à un flux de chaleur nul transféré). BEJAN et ERRERA [26] ont ensuite exprimé l'évolution de la température de l'écoulement sous la forme exponentielle typique de l'échangeur, et abouti à une nouvelle expression du flux d'exergie maximal transféré du fluide à la paroi :

$$\Delta \dot{E}_{x,c,\text{max}} = \dot{C}_c \cdot (T_{c,e} - T_{c,s}) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{\gamma \cdot \bar{T}_c} \right) \quad (\text{C.35})$$

avec le facteur correctif $\gamma < 1$ qui a pour effet d'abaisser la température équivalente par rapport à laquelle est calculée le facteur de CARNOT utilisé. Supposant que la variation de température de la paroi est due au passage d'un écoulement à contre-courant de l'autre côté de celle-ci, les auteurs ont ensuite montré qu'un flux d'exergie maximale peut-être transféré au sein de l'échangeur si :

$$R_{\text{opt}} = \frac{\dot{C}_c}{\dot{C}_f} = \gamma < 1 \quad (\text{C.36})$$

ce qui implique $\dot{C}_c < \dot{C}_f$ et la présence du point de pincement de l'entrée froide de l'échangeur. Ainsi, le flux maximal d'exergie transféré entre les deux écoulements dans un échangeur contre-courant ne correspond pas à un fonctionnement équilibré pour lequel $R = 1$.

C.2.5 Dimensionnement optimal

Comme nous venons de l'expliquer, le choix d'une configuration d'échangeurs assurant des performances thermodynamiques optimales, correspondantes à une quantité d'exergie détruite minimale, se traduit aussi par des surfaces d'échanges sinon infinies, du moins très importantes. Dans le cas simple d'un seul échangeur, quel que soit son mode de fonctionnement (co ou contre-courant, isotherme, etc.), les valeurs de la COUEx et de l'efficacité exergetique η_{II} sont maximales pour un fonctionnement à pincement nul, correspondant à une surface d'échange $\mathcal{S} \rightarrow +\infty$. Si l'on assigne à la surface totale d'échange de chaleur un coût surfacique (par exemple exprimé en $\cdot \text{m}^{-2}$) et dépendant de la nature du matériau constituant l'échangeur et du coût de fabrication de celui-ci, l'optimum thermodynamique se traduit par une dépense très importante alors qu'un système conçu de manière à minimiser les dépenses de fabrication ou d'achat va quant à lui présenter des performances thermodynamiques bien moindres (traduites en pratique par des quantités d'exergies détruites plus importantes). Entre ces deux situations se trouve un optimum économique, dont la détermination précise est l'objet d'une branche particulière de l'analyse exergetique : la *thermo-économie*⁵ [189]. Ainsi, le choix de dimensions optimales pour les échangeurs de chaleur composant un système quelconque ne peut se faire sans l'adjonction d'informations supplémentaires issues par exemple de considérations économiques. Nous nous contenterons dans la suite de cette thèse d'analyser des exemples pratiques de systèmes piles à combustible, sans réellement nous engager dans des démarches d'optimisations thermodynamiques qui nécessiteraient l'ajout de « poids » aux différents paramètres, poids dont nous ne disposons pas pour le moment.

5. Désignée par fois par le terme *exergo-économie* visant à insister sur le fait que les performances exergetiques, et pas seulement énergétiques, sont prises en compte dans les calculs [129].

Bibliographie

- [1] A. V. AKKAYA, B. SAHIN ET H. H. ERDEM, *Thermodynamic model for exergetic performance of a tubular soft module*, Renewable Energy, 37 (2009), p. 1836–1870.
- [2] J. C. AMPHLETT, R. M. BAUMERT, R. F. MANN, B. A. PEPPLEY ET P. R. ROBERGE, *Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell*, Journal of The Electrochemical Society, 142 (1995), p. 1–8.
- [3] L. ANDREASSI, C. TORO ET S. UBERTINI, *Modeling Carbon Monoxide Direct Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 6 (2009), p 021307.
- [4] B. ANDRESEN, *Comment on « a fallacious argument in the finite time thermodynamic concept of endoreversibility »*, Journal of Applied Physics, 90 (2001), p. 6557–6559.
- [5] B. ANDRESEN, R. S. BERRY, M. J. ONDRECHEN ET P. SALAMON, *Thermodynamics for Processes in Finite Time*, Accounts of Chemical Research, 17 (1984), p. 266–271.
- [6] A. J. APPLEBY, *Fuel Cell Systems*, Springer, 1994, chap. 5 : Characteristics of fuel cell systems, p. 157–199.
- [7] A. J. APPLEBY ET F. R. FOULKES, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold Company, 1989.
- [8] D. AQUARO ET M. PIEVE, *High temperature heat exchangers for power plants : Performance of advanced metallic recuperators*, Applied Thermal Engineering, 27 (2007), p. 389–400.
- [9] P. ARQUÈS, *Théorie générale des machines*, Éditions TECHNIP, 2007.
- [10] K. ASAZAWA, K. YAMADA, H. TANAKA, A. OKA, M. TANIGUCHI ET T. KOBAYASHI, *A Platinum-Free Zero-Carbon-Emission Easy Fuelling Direct Hydrazine Fuel Cell for Vehicles*, Angewandte Chemie International Edition, 46 (2007), p. 8024–8027.
- [11] K. ASAZAWA, K. YAMADA, H. TANAKA, M. TANIGUCHI ET K. OGURO, *Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media*, Journal of Power Sources, 191 (2009), p. 362–365.
- [12] M. AY, A. MIDILLI ET I. DINCER, *Exergetic performance analysis of a PEM fuel cell*, International Journal of Energy Research, 30 (2005), p. 307–321.
- [13] M. AY, A. MIDILLI ET I. DINCER, *Thermodynamic modelling of a proton exchange membrane fuel cell*, International Journal of Exergy, 3 (2006), p. 16–44.
- [14] F. T. BACON, *Research into the properties of the hydrogen-oxygen fuel cell*, BEAMA Journal, 61 (1954), p. 6–12.

- [15] ———, *The Fuel Cell : Some Thoughts and Recollections*, Journal of the Electrochemical Society, 126 (1979), p. 7–17.
- [16] A. BAILLY, M. CLERC-RENAUD, E. RUTMAN ET C. TERNANT, *Traitement de l'air et climatisation : Les composants et leurs fonctions*, Techniques de l'ingénieur - Traité de Génie Énergétique, BE 9 271 (2001).
- [17] R. BALIAN, *Entropie, information : un concept protéiforme*, in Université de tous les savoirs, 239^{ème} conférence : Les États de la matière, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France, 2001, Odile Jacob.
- [18] F. BARBIR, M. FUCHS, A. HUSAR ET J. NEUTZLER, *Design and operational characteristics of automotive PEM fuel cell stacks*, in Fuel Cell Power for Transportation System 2000, SAE 2000 World Congress, 2000, p. 63–70.
- [19] F. BARBIR ET T. GÓMEZ, *Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 22 (1997), p. 1027–1037.
- [20] A. J. BARD ET L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001.
- [21] J. BASCHUK ET X. LI, *Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells*, International Journal of Energy Research, 25 (2001), p. 695–713.
- [22] E. BAUR ET H. PREIS, *Über Brennstoff-Ketten Mit Festleitern*, Z. Elektrochem, 43 (1937), p. 727–732.
- [23] A. BEJAN, *Entropy generation minimization : The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes*, Journal of Applied Physics, 79 (1996), p. 1191–1218.
- [24] ———, *Advanced Engineering Thermodynamics*, Wiley, New York, 1997.
- [25] A. BEJAN ET N. DAN, *Analogy between electrical machines and heat transfer-irreversible heat engines*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 39 (1996), p. 3659–3666.
- [26] A. BEJAN ET R. ERRERA, *Maximum power from a hot stream*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 41 (1998), p. 2025–2035.
- [27] R. BENELMIR, A. LALLEMAND ET M. FEIDT, *Analyse exergétique*, Techniques de l'Ingénieur, BE 8 015 (2002).
- [28] W. G. BESSLER, S. GEWIES ET M. VOGLER, *A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells*, Electrochimica Acta, 53 (2007), p. 1782–1800.
- [29] R. BIDARD, *Retour sur l'entropie : Energie plus entropie, ou exergie plus anergie quels meilleurs paramètres pour l'énergéticien ?*, Entropie, 142 (1988), p. 66–71.
- [30] B. BLUNIER, *Modélisation de moto-compresseurs en vue de la gestion de l'air dans les systèmes pile à combustible - Simulation et validation expérimentale*, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [31] C. BONNET, S. DIDIERJEAN, H. GUILLET, S. BESSE, T. COLINART ET P. CARRÉ, *Design of a 80 kWe PEM fuel cell system : Scale up effect investigation*, Journal of Power Sources, (2008), p. 441–448.
- [32] A. BONTEMPS, A. GARRIGUE, C. GOUBIER, J. HUETZ, C. MARVILLET, P. MERCIER ET R. VIDIL, *Échangeurs de chaleur, Dimensionnement thermique*, Techniques de l'Ingénieur - Traité de Génie Énergétique, B 2 342 (1994).
- [33] A. BONTEMPS, F. LAURO, R. VIDIL, A. PERBOS ET M. BRUN, *Échangeur de chaleur compact pour la récupération d'énergie sur les turbines à gaz. Définition, réalisation et essais*, Revue Générale de Thermique, 348 (1990), p. 689–699.

- [34] L. BOREL, *Thermodynamique et Énergétique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1984.
- [35] R. BORGHI, *La combustion et les flammes*, Technip, 1995.
- [36] U. BOSSEL, *The Birth of the Fuel Cell*, European Fuel Cell Forum, 2000.
- [37] U. BOVE ET S. UBERTINI, *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, 2008.
- [38] V. BRODIANSKY, *Sadi Carnot 1786-1832 : Réflexions sur sa vie et la portée de son œuvre*, Presses Universitaires de Perpignan, 2006.
- [39] V. M. BRODYANSKY, M. V. SORIN ET P. LE GOFF, *The Efficiency of Industrial Processes : Exergy Analysis and Optimization*, Elsevier, 1994.
- [40] G. H. J. BROERS ET J. A. A. KETELAAR, *High temperature fuel cells*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 52 (1960), p. 303–306.
- [41] M. BROWN, M. LEVINE, W. SHORT ET J. KOOMEY, *Scenarios for a clean energy future*, *Energy Policy*, 29 (2001), p. 1179–1196.
- [42] D. CANDUSSO, R. GLISES, D. HISSEL, J.-M. KAUFFMANN ET M.-C. PÉRA, *Piles à combustible PEMFC et SOFC : Description et gestion du système*, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 8 595 (2007).
- [43] ———, *Piles à combustible PEMFC et SOFC : Transferts de chaleur et de masse*, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 8 596 (2007).
- [44] S. CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Gauthier-Villars, Paris, 1878.
- [45] P. CAVE ET W. MÉRIDA, *Water flux in membrane fuel cell humidifiers : Flow rate and channel location effects*, *Journal of Power Sources*, 175 (2008), p. 408–418.
- [46] CEA, *Nouvelles technologies de l'énergie*, Les Clefs du CEA, 44 (2000).
- [47] ———, *L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie*, Les Clefs du CEA, 50–51 (2004–2005).
- [48] ———, *Systèmes nucléaires du futur - Génération IV*, Les Clefs du CEA, 55 (2007).
- [49] C. CELIK, F. G. BOYACI SAN ET H. I. SARAC, *Effects of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance*, *Journal of Power Sources*, 185 (2008), p. 197–201.
- [50] Y. A. CENGEL, *Heat Transfer : A Practical Approach*, McGraw-Hill Publishing Co., 2002.
- [51] P. CHAMBADAL, *Les centrales nucléaires*, A. Colin, Paris, 1957.
- [52] M. W. CHASE, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, American Institute of Physics, 2000.
- [53] D. CHEN, W. LI ET H. PENG, *An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control*, *Journal of Power Sources*, 180 (2008), p. 461–467.
- [54] E. CHEN, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2002, chap. 2 : History.
- [55] M. CHNANI, *Modélisation Macroscopique des piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage*, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Belfort, 2008.
- [56] K. H. CHOI, D. J. PARK, Y. W. RHO, Y. T. KHO ET T. H. LEE, *A study of the internal humidification of an integrated PEMFC stack*, *Journal of Power Sources*, 74 (1998), p. 146–150.
- [57] M. CIFRAIN ET K. KORDESCH, *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, 2003, chap. 14 : Hydrogen/oxygen (Air) fuel cells with alkaline electrolytes.

- [58] M. CIFRAIN ET K. V. KORDESCH, *Advances, aging mechanism and lifetime in AFCs with circulating electrolytes*, Journal of Power Sources, 127 (2004), p. 234–242.
- [59] R. CLAUSIUS, *On Several Convenient Forms of the Fundamental Equations of the Mechanical Theory of Heat*, Pogg. Ann., 125 (1865), p 353.
- [60] P. CODDET, F. MAUVY, M.-C. PERA ET A. BILLARD, *Electrochemical characterisation of thin and dense Ytria Stabilised Zirconia electrolyte coating elaborated by Physical Vapour Deposition*, in Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference, Nancy, France, December 2008.
- [61] B. COHEN, *The bacterial culture as an electrical half-cell*, J. Bacteriol, 21 (1931), p 18.
- [62] T. COLINART, A. CHENU, S. DIDIERJEAN, O. LOTTIN ET S. BESSE, *Experimental study on water transport coefficient in Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Journal of Power Sources, 190 (2009), p. 230–240.
- [63] G.-M. CÔME, *Cinétique chimique générale - modélisation mécanistique*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, (1995).
- [64] J.-P. CORRIOU, *Thermodynamique chimique - Équilibres thermodynamiques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, (1985).
- [65] R. COWNDEN, M. NAHON ET M. A. ROSEN, *Exergy analysis of a fuel cell power system for transportation applications*, Exergy, an International Journal, 1 (2001), p. 112–121.
- [66] F. L. CURZON ET B. AHLBORN, *Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output*, American Journal of Physics, 43 (1975), p. 22–24.
- [67] C. DALET, O. LOTTIN, G. MARANZANA ET M. DINY, *Paramètres caractérisant les performances d'un humidificateur intégré dans un système pile à combustible*, in Congrès de la Société Française de Thermique, Toulouse, 2008.
- [68] T. DE DONDER, *Thermodynamic Theory of Affinity : A Book of Principles*, Oxford University Press, 1936.
- [69] A. DE GROOT, *Advanced exergy analysis of high temperature fuel cell systems*, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Delft, Delft, Pays-Bas, 2004.
- [70] S. R. DE GROOT ET P. MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, 1984.
- [71] A. DE VOS, *Efficiency of some heat engines at maximum-power conditions*, American Journal of Physics, 53 (1985), p. 570–573.
- [72] A. J. DEBETHUNE, *Fuel Cell Thermodynamics*, Journal of the Electrochemical Society, 107 (1960), p. 937–939.
- [73] U. B. DEMIRCI, *Direct liquid-feed fuel cells : Thermodynamic and environmental concerns*, Journal of Power Sources, 169 (2007), p. 239–246.
- [74] ———, *Piles à combustible alimentées par un combustible liquide*, Techniques de l'Ingénieur, RE 93 (2007), p. 1–12.
- [75] J.-P. DIARD, B. L. GORREC ET C. MONTELLA, *Cinétique Electrochimique*, Hermann, 1996.
- [76] Z. DU, H. LI ET T. GU, *A state of the art review on microbial fuel cells : A promising technology for wastewater treatment and bioenergy*, Biotechnology Advances, 25 (2007), p. 464–482.
- [77] C. DUMAS, *Catalyse électro-microbienne dans les piles à combustible*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [78] M. DUMINIL, *Air humide*, Techniques de l'Ingénieur (traité Génie Énergétique), B 2 230 (1986).

- [79] A. DURMAYAZ, O. S. SOGUT, B. SAHIN ET H. YAVUZ, *Optimization of thermal systems based on finite-time thermodynamics and thermoeconomics*, Progress in Energy and Combustion Science, 30 (2004), p. 175–217.
- [80] G. V. ELMORE ET H. A. TANNER, *Intermediate temperature fuel cells*, Journal of The Electrochemical Society, 108 (1961), p. 669–671.
- [81] A. FAGHRI ET Z. GUO, *Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 48 (2005), p. 3891–3920.
- [82] M. FEIDT, *Energétique : Concepts et applications*, Dunod, 2006.
- [83] ———, *Optimal Thermodynamics – New Upperbounds*, Entropy, 11 (2009), p. 529–547.
- [84] M. FEIDT, O. LOTTIN ET D. QUEIROS-CONDE, *The contribution of thermodynamics to design and management of fuel cell stack and system : A review and new tendencies*, in Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference, Nancy, France, December 2008.
- [85] N. J. FLETCHER, C. Y. CHOW, E. G. POW, B. M. WOZNICZKA, H. H. VOSS ET G. H. B. P. S. I. . D.-B. AG), *Electrochemical fuel cell stack with concurrently flowing coolant and oxidant streams*. United States Patent 5547776, 1996.
- [86] J. FOURIER, *Théorie Analytique de la Chaleur*, F. Didot. (Edition actuelle J. Gabay, 1988), Paris, 1822.
- [87] M. H. FRONK, D. L. WETTER, D. A. MASTEN ET A. BOSCO, *PEM fuel cell system solutions for transportations*, in Fuel Cell Power for Transportation System 2000, SAE 2000 World Congress, 2000, p. 101–108.
- [88] L. GERBAUX, *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air en validation expérimentale*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [89] M. GERL, *Phénomènes de transport*, Techniques de l'Ingénieur - Traité Sciences Fondamentales, A 247 (1976).
- [90] J. W. GIBBS, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Connecticut Acad. Sci., (1878). Reprinted in The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, by Dover Publications, Inc., New York, 1961.
- [91] R. GLISES, D. HISSEL, F. HAREL ET M.-C. PÉRA, *New design of a PEM fuel cell air automatic climate control unit*, Journal of Power Sources, 150 (2005), p. 78–85.
- [92] G. GOUY, *Sur l'énergie utilisable*, Journal de Physique Théorique et Appliquée, 8 (1889), p 501.
- [93] P. GRASSMANN, *Zur allgemeinen Definition des Wirkungsgrades (Contribution à une définition générale du rendement)*, Chemie Ingenieur Technik, 22 (1950), p. 77–80.
- [94] W. GREINER, L. NEISE ET H. STÖCKER, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, 2001.
- [95] W. R. GROVE, *On a new voltaic combination*, Philosophical Magazine and Journal of Science, 13 (1838), p 340.
- [96] ———, *On a gaseous voltaic battery*, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 21 (1842), p. 417–420.
- [97] W. T. GRUBB ET L. W. NIEDRACH, *Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes, II : lowtemperature hydrogen-oxygen fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 107 (1960), p. 131–135.
- [98] E. GÜLZOW, *Alkaline fuel cells : a critical view*, Journal of Power Sources, 61 (1996), p. 99–104.
- [99] E. GÜLZOW ET M. SCHULZE, *Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases*, Journal of Power Sources, 127 (2004), p. 243–251.

- [100] F. HAREL, A. DE BERNARDINIS, L. GIRARDOT, X. FRANÇOIS, D. CANDUSSO, D. HISSEL, G. COQUERY ET S. BESSE, *Experiments of a 30 kw 90 cell PEMFC under transportation load cycle constraints*, in Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference, Nancy, France, December 2008.
- [101] E. HAUSBRAND, *Evaporating, Condensing And Cooling Apparatus ; Explanations, Formulae, And Tables For Use In Practice*, Tufts Press, 2008.
- [102] C. HAYNES ET W. J. WEPFER, *Characterizing heat transfer within a commercial-grade tubular solid oxide fuel cell for enhanced thermal management*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001), p. 369–379.
- [103] ———, *Enhancing the Performance Evaluation and Process Design of a Commercial-Grade Solid Oxide Fuel Cell via Exergy Concepts*, Journal of Energy Resources Technology, 124 (2002), p. 95–104.
- [104] J. P. P. HUIJSMANS, F. P. F. VAN BERKEL ET G. M. CHRISTIE, *Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century*, Journal of Power Sources, 71 (1998), p. 107 – 110.
- [105] F. P. INCROPERA, D. P. DEWITT, T. L. BERGMAN ET A. S. LAVINE, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley, 2006.
- [106] M. E. INDIG ET R. N. SNYDER, *Sodium Borohydride, An Interesting Anodic Fuel (1)*, Journal of the Electrochemical Society, 109 (1962), p. 1104–1106.
- [107] S. H. JUNG, S. L. KIM, M. S. KIM, Y. PARK ET T. W. LIM, *Experimental study of gas humidification with injectors for automotive PEM fuel cell systems*, Journal of Power Sources, 170 (2007), p. 324–333.
- [108] D. KADYLA, P. CAVE ET W. MÉRIDA, *Effectiveness correlations for heat and mass transfer in membrane humidifiers*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 52 (2009), p. 1504–1509.
- [109] S. K. KAMARUDIN, W. R. W. DAUD, S. L. HO ET U. A. HASRAN, *Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC)*, Journal of Power Sources, 163 (2007), p. 743–754.
- [110] S. G. KANDLIKAR ET Z. LU, *Thermal management issues in a PEMFC stack - A brief review of current status*, Applied Thermal Engineering, 29 (2009), p. 1276–1280.
- [111] P. S. KHADKE, P. SETHURAMAN, P. K. ANS S. PARTHASARATHI ET A. K. SHUKLA, *A Self-Supported Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell System*, Energies, 2 (2009), p. 190–201.
- [112] S. KJELSTRUP ET A. RØSJORDE, *Local and total entropy production and heat and water fluxes in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell*, J. Phys. Chem. B, 109 (2005), p. 9020–9033.
- [113] A. LALLEMAND, *Compression et détente des gaz ou des vapeurs*, Techniques de l'Ingénieur, BE 8 013 (2003).
- [114] ———, *Thermodynamique appliquée : Bilans entropiques et exergétiques*, Techniques de l'Ingénieur, BE 8 008 (2005).
- [115] L. D. LANDAU ET E. M. LIFCHITZ, *Cours de Physique Théorique : Physique Statistique*, Éditions MIR, Moscou, 1967.
- [116] A. LAQUIR, P. LE GOFF ET J. M. HORNU, *Un modèle mécanique pour bilan d'exergie : analogie avec l'équilibre d'un levier*, International Journal of Thermal Sciences, 40 (2001), p. 659–668.
- [117] J. LARMINIE ET A. DICKS, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, 2003.
- [118] P. LE GOFF, T. CACHOT, V. RENAUDIN ET J. M. HORNU, *La thermodynamique chimique en temps fini*, Entropie, 224/225 (2000), p. 26–31.
- [119] P. LE GOFF ET D. TONDEUR, *Deux contributions à la thermodynamique en temps fini, 1ère partie : Reformulation de la loi de Fourier*, Entropie, 239/240 (2002), p. 6–11.

- [120] ———, *Deux contributions à la thermodynamique en temps fini, 2ème partie : La puissance maximale des convertisseurs d'énergie*, Entropie, 239/240 (2002), p. 12–21.
- [121] M. LEFÈVRE, E. PROIETTI, F. JAOUEN ET J. P. DODELET, *Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Science, 324 (2009), p. 71–74.
- [122] Z. P. LI, B. H. LIU, K. ARAI ET S. SUDA, *A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003), p. 868–872.
- [123] ———, *Development of the direct borohydride fuel cell*, Journal of Alloys and Compounds, 404–406 (2005), p. 648–652.
- [124] H. A. LIEBHAFSKY, *The Fuel Cell and the Carnot Cycle*, Journal of the Electrochemical Society, 106 (1959), p. 1068–1071.
- [125] N. LIOR ET N. ZHANG, *Energy, exergy, and Second Law performance criteria*, Energy, 32 (2007), p. 281–296.
- [126] S. LOISEAU, *Approche thermodynamique de la pile à combustible considérée comme un système ouvert*, Revue Générale de Thermique, 303–304 (1995), p. 426–436.
- [127] A. E. LUTZ, R. S. LARSON ET J. O. KELLER, *Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle*, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002), p. 1103–1111.
- [128] R. F. MANN, J. C. AMPHLETT, M. A. I. HOOPER, H. M. JENSEN, B. A. PEPPLEY ET P. R. ROBERGE, *Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, 86 (2000), p. 173–180.
- [129] C. MANSILLA-PELLEN, *Contribution à l'optimisation technico-économique de systèmes énergétiques*, Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 2006.
- [130] M. MARCHAND, *Gestion de l'eau dans les piles à combustible*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [131] N. MARTAJ, *Modélisation énergétique et exergetique, simulation et optimisation des moteurs Stirling à faible différence de températures – Confrontations avec l'expérience*, Thèse de doctorat, Université Paris X, Nanterre, 2008.
- [132] R. E. MARTIN ET M. A. MANZO, *Alkaline fuel cell performance investigation*, in Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Denver, CO (United States), Jul - Aug 1988.
- [133] A. F. MASSARDO ET B. BOSIO, *Assessment of Molten Carbonate Fuel Cell Models and Integration With Gas and Steam Cycles*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 124 (2002), p. 103–109.
- [134] P. J. MASSON, G. V. BROWN, D. S. SOBAN ET C. A. LUONGO, *HTS machines as enabling technology for all-electric airborne vehicles*, Superconductor Science and Technology, 20 (2007), p. 748–756.
- [135] V. I. MATRYONIN, A. T. OVCHINKOV ET A. P. TZEDILKIN, *Investigation of the operating parameters influence on H_2 – O_2 alkaline fuel cell performance*, International Journal of Hydrogen Energy, 22 (1997), p. 1047–1052.
- [136] M. MATTEUCCI, *On the electricity of flame*, London and Edinburgh Philosophical Magazine, 8 (1854), p. 399–404.
- [137] K. MAURITZ ET R. MOORE, *State of understanding of Nafion*, Chemical reviews, 104 (2004), p. 4535–4586.
- [138] C. F. McDONALD, *Recuperator considerations for future higher efficiency microturbines*, Applied Thermal Engineering, 23 (2003), p. 1463–1487.
- [139] G. F. McLEAN, T. NIET, S. PRINCE-RICHARD ET N. DJILALI, *An assessment of alkaline fuel cell technology*, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002), p. 507–526.

- [140] S. G. MEIBUHR, *Surface-Catalyzed Anodes for Hydrazine Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 121 (1974), p. 1264–1270.
- [141] G. H. MILEY, N. LUO, J. MATHER, R. BURTON, G. HAWKINS, L. GU, E. BYRD, R. GIMLIN, P. J. SHRESTHA, G. BENAVIDES, J. LAYSTROM ET D. CARROLL, *Direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cells*, Journal of Power Sources, 165 (2007), p. 509–516.
- [142] L. MOND ET C. LANGER, *A new form of gas battery*, Proceedings of the Royal Society of London, 46 (1889), p. 296–304.
- [143] A. MONTAUT, S. MOUTIN, D. MISSAULT, A. VAUDREY ET E. CLAUDE, *Start-up operation of a 2.5 kW PEMFC System at sub-freezing temperatures*, in Hydrogen and Fuel Cell Conference, Vancouver, Canada, June 2009.
- [144] J. MULOT, M. NIETHAMMER, S. MUKERJEE, K. HALTINER ET S. SHAFFER, *Development update on DELPHI's solid oxide fuel cell systems*, in Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference, Nancy, France, December 2008.
- [145] G. F. NATERER, C. D. TOKARZ ET J. AVSEC, *Fuel cell entropy production with ohmic heating and diffusive polarization*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 49 (2006), p. 2673–2683.
- [146] T. V. NGUYEN ET R. E. WHITE, *A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells*, Journal of The Electrochemical Society, 140 (1993), p. 2178–2186.
- [147] L. NIKOLAÏEV, *Chimie Moderne*, Éditions MIR, Moscou, 1974.
- [148] I. J. NOVIKOV, *The efficiency of atomic power stations*, J. Nuclear Energy, 7 (1958), p. 125–128.
- [149] T. OKADA, G. XIE ET Y. TANABE, *Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 413 (1996), p. 49–65.
- [150] M. J. ONDRECHEN, B. ANDRESEN ET R. S. BERRY, *Thermodynamics in finite time : Processes with temperature-dependent chemical reactions*, Journal of Chemical Physics, 73 (1980), p. 5838–5843.
- [151] M. J. ONDRECHEN, B. ANDRESEN, M. MOZURKEWICH ET R. S. BERRY, *Maximum work from a finite reservoir by sequential Carnot cycles*, American Journal of Physics, 49 (1981), p. 681–685.
- [152] M. J. ONDRECHEN, R. S. BERRY ET B. ANDRESEN, *Thermodynamics in finite time : A chemically driven engine*, Journal of Chemical Physics, 72 (1980), p. 5118–5124.
- [153] L. ONSAGER, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.*, Physical Review, 37 (1931), p. 405–426.
- [154] ———, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.*, Physical Review, 38 (1931), p. 2265–2279.
- [155] W. OSTWALD, *Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft (l'Électrochimie Scientifique Actuelle et les Techniques du Futur)*, Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, 4 (1894), p. 122–125.
- [156] S.-K. PARK, S.-Y. CHOE ET S. CHOI, *Dynamic modeling and analysis of a shell-and-tube type gas-to-gas membrane humidifier for PEM fuel cell applications*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008), p. 2273–2282.
- [157] E. PERTHUIS, *La combustion industrielle*, Éditions TECHNIP, 1983.
- [158] C. PONCE DE LÉON, F. C. WALSH, C. J. PATRISSI, M. G. MEDEIROS, R. R. BESSETTE, R. W. REEVE, J. B. LAKEMAN, A. ROSE ET D. BROWNING, *A direct borohydride-peroxide fuel cell using a pd/ir alloy coated microfibrinous carbon cathode*, Electrochemistry Communications, 10 (2008), p. 1610–1613.

- [159] I. PRIGOGINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley & Sons, 1968.
- [160] M. RADULESCU, *Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2006.
- [161] M. RADULESCU, O. LOTTIN, M. FEIDT, C. LOMBARD, D. NOC ET S. DOZE, *Experimental and theoretical analysis of the operation of a natural gas cogeneration system using a polymer exchange membrane fuel cell*, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), p. 743–752.
- [162] ———, *Experimental results with a natural gas cogeneration system using a polymer exchange membrane fuel cell*, *Journal of Power Sources*, 159 (2006), p. 1142–1146.
- [163] J. RAMOUSSE, *Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
- [164] J. RAMOUSSE, O. LOTTIN, S. DIDIERJEAN ET D. MAILLET, *Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 192 (2009), p. 435–441.
- [165] Z. RANT, *Exergie, ein neues wort für technische arbeitsfähigkeit (Exergie, un nouveau nom pour l'aptitude à la production de travail technique)*, *Forsch Ing Wes*, 22 (1956), p. 35–41.
- [166] A. RAO, J. MACLAY ET S. SAMUELSEN, *Efficiency of electrochemical systems*, *Journal of Power Sources*, 134 (2004), p. 181–184.
- [167] J. H. REID, *Process of generating electricity*. US Patent, 1902. 736 016 017.
- [168] R. RIVERO, S. DE OLIVEIRA JR ET P. LE GOFF, *Température de Carnot Θ , Diagramme Θ/Q , Méthode du pincement*, *Entropie*, 157/158 (1990), p. 13–20.
- [169] S. T. RO ET J. J. SOHN, *Some issues on performance analysis of fuel cells in thermodynamic point of view*, *Journal of Power Sources*, 167 (2007), p. 295–301.
- [170] M. H. RUBIN, *Optimal configuration of a class of irreversible heat engines. I*, *Physical Review A*, 19 (1979), p. 1272–1276.
- [171] ———, *Optimal configuration of a class of irreversible heat engines. II*, *Physical Review A*, 19 (1979), p. 1277–1289.
- [172] C. F. SCHOENBEIN, *On the theory of the gaseous voltaic battery*, *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 22 (1843), p. 165–166.
- [173] E. SCIUBBA ET G. WALL, *A brief Commented History of Exergy From the Beginnings to 2004*, *International Journal of Thermodynamics*, 10 (2007), p. 1–26.
- [174] D. P. SEKULIC, *A fallacious argument in the finite time thermodynamic concept of endoreversibility*, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998), p. 4561–4565.
- [175] R. K. SHAH ET D. P. SEKULIĆ, *Fundamentals of Heat Exchanger Design*, John Wiley & Sons, 2003.
- [176] L. SHARIFIAN ET M. H. SAIDI, *Optimization of the PEM Fuel Cell Cooling System by Entropy Generation Minimization*, Ypsilanti, Michigan, USA, May 2005, 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, ASME.
- [177] A. K. SHUKLA, P. SURESH, S. BERCHMANS ET A. RAJENDRAN, *Biological fuel cells and their applications*, *Current Science*, 87 (2004), p. 455–468.
- [178] S. SIENIUTYCZ ET M. KUBIAK, *Dynamical energy limits in traditional and work-driven operations i. Heat-mechanical systems*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 (2002), p. 2995–3012.

- [179] V. S. SILVA, J. SCHIRMER, R. REISSNER, B. RUFFMANN, H. SILVA, A. MENDES, L. M. MADEIRA ET S. P. NUNES, *Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance : II. fuel cell performance and membrane properties effects*, Journal of Power Sources, 140 (2005), p. 41–49.
- [180] C. J. SIMONSON ET R. W. BESANT, *Energy wheel effectiveness : part I – development of dimensionless groups*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 42 (1999), p. 2161–2170.
- [181] ———, *Energy wheel effectiveness : part II – correlations*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 42 (1999), p. 2171–2185.
- [182] D. STASCHEWSKI, *Internal humidifying of PEM fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996), p. 381–385.
- [183] P. STEVENS, F. NOVEL-CATTIN, A. HAMMOU, C. LAMY ET M. CASSIR, *Piles à combustible*, Techniques de l'Ingénieur - Traité Génie électrique, D 3 340 (2000).
- [184] A. STODOLA, *Steam and Gas Turbines*, McGraw-Hill, New-York, 1910.
- [185] A. SURAMPUDI, S. R. NARAYANAN, E. VAMOS, H. FRANK, G. HALPERT, A. LACONTI, J. KOSEK, G. K. SURYA PRAKASH ET G. A. OLAH, *Advances in direct oxidation methanol fuel cells*, Journal of Power Sources, 47 (1994), p. 377–385.
- [186] W. TASCHEK, *History of Fuel Cell R&D at Fort Belvoir, Virginia*, rap. tech., US Army Communications-Electronics Research Development and Engineering Center, Fort Belvoir, VA, USA, avril 2008.
- [187] D. TONDEUR, *Optimisation thermodynamique - Équipartition de la production d'entropie*, Techniques de l'Ingénieur, BE 8 017 (2006).
- [188] D. TONDEUR ET E. KVAALEN, *Equipartition of Entropy Production. An Optimality Criterion for Transfer and Separation Processes*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 26 (1987), p. 50–56.
- [189] G. TSATSARONIS, *Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems*, Progress in Energy and Combustion Science, 19 (1993), p. 227–257.
- [190] S.-N. UDROIU, *Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2009.
- [191] J. VAN HERLE, F. MARÉCHAL, S. LEUENBERGER ET D. FAVRAT, *Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas*, Journal of Power Sources, 118 (2003), p. 375–383.
- [192] J. VAN HERLE, Y. MEMBREZ ET O. BUCHELI, *Biogas as a fuel source for SOFC co-generator*, Journal of Power Sources, 127 (2004), p. 300–312.
- [193] A. VAUDREY, *Projet PACTE : Humidificateurs à membranes denses dans les systèmes piles à combustibles, synthèse bibliographique*, rap. tech., Laboratoire L2ES, Belfort, Juin 2006.
- [194] ———, *Projet PACTE : La physique des humidificateurs à membranes*, rap. tech., Laboratoire L2ES, Belfort, Octobre 2006.
- [195] A. VAUDREY, P. BAUCOUR ET R. GLISES, *Analyse thermodynamique des humidificateurs d'air pour piles à combustible PEM*, in Thermodynamique et performances En(Ex)ergétiques, Aussois, France, Octobre 2007, Séminaire du Groupe CARNOT.
- [196] ———, *Projet PACTE : Analyse énergétique des humidificateurs d'air pour piles à combustible PEM*, in Séminaire PAN-H, Grenoble, France, Novembre 2007, Agence Nationale de la Recherche.

- [197] A. VAUDREY, P. BAUCOUR, F. LANZETTA ET R. GLISES, *Finite time analysis of an endoreversible fuel cell*, in Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference, Nancy, France, December 2008.
- [198] ———, *Analyse exergetique du couple pile à combustible SOFC/récupérateur de chaleur*, in Congrès de la Société Française de Thermique, Le Touquet, Mai 2010.
- [199] ———, *Detailed analysis of an endoreversible fuel cell : Maximum power and optimal operating temperature determination*, ArXiv e-prints, (2010).
- [200] A. VERMA ET S. BASU, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer-Verlag, New-York, 2007, chap. 7 : Direct Alcohol and Borohydride Alkaline Fuel Cells, p 157.
- [201] H. VOSS, R. BARTON, B. WELLS, J. RONNE ET H. N. B. P. S. INC.), *Solid polymer fuel cell system and method for humidifying and adjusting the temperature of a reactant stream*. United States Patent 6416895, 2002.
- [202] M. WARSHAY ET P. R. PROKOPIUS, *The fuel cell in space : yesterday, today and tomorrow*, Journal of Power Sources, 29 (1990), p. 193–200.
- [203] S. WASTERLAIN, *Approches experimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de piles a combustible de type PEM*, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Belfort, 2010.
- [204] D. S. WATKINS, K. W. DIRCKS, D. G. EPP, R. D. MERRITT ET B. N. G. B. P. S. INC.), *Integrated fuel cell power generation system*. United States Patent 5200278, 1993.
- [205] S. J. WATOWICH ET R. S. BERRY, *Optimal Current Paths for Model Electrochemical Systems*, Journal of Physical Chemistry, 90 (1986), p. 4624–4631.
- [206] J.-H. WEE, *Which type of fuel cell is more competitive for portable application : Direct methanol fuel cells or direct borhydride fuel cells ?*, Journal of Power Sources, 161 (2006), p. 1–10.
- [207] J.-H. WEE, K.-W. LEE ET S. H. KIM, *Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems*, Fuel Processing Technology, 87 (2006), p. 811–819.
- [208] M. C. WILLIAMS, *Fuel Cell Handbook, Sixth Edition*, EG&G Technical Services. Inc., West Virginia, 2002.
- [209] L. C. WITTE ET N. SHAMSUNDAR, *A thermodynamic efficiency concept for heat exchange devices*, Journal of Engineering for Power, 105 (1983), p. 199–203.
- [210] S. E. WRIGHT, *Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat engines*, Renewable Energy, 29 (2004), p. 179–195.
- [211] D. W. WU ET R. Z. WANG, *Combined cooling, heating and power : A review*, Progress in Energy and Combustion Science, 32 (2006), p. 459–495.
- [212] L. XIANGLIN, H. YALING, Y. BENHAO, M. ZHENG ET L. XIAOYUE, *Exergy flow and energy utilization of direct methanol fuel cells based on a mathematical model*, Journal of Power Sources, 178 (2008), p. 344–352.
- [213] K. YAMADA, K. ASAZAWA, K. YASUDA, T. IOROI, H. TANAKA, Y. MIYAZAKI ET T. KOBAYASHI, *Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell*, Journal of Power Sources, 115 (2003), p. 236–242.
- [214] K. YAMADA, K. YASUDA, H. TANAKA, Y. MIYAZAKI ET T. KOBAYASHI, *Effect of anode electrocatalyst for direct hydrazine fuel cell using proton exchange membrane*, Journal of Power Sources, 122 (2003), p. 132–137.
- [215] C.-J. YANG, *An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile*, Energy Policy, 37 (2009), p. 1805–1808.
- [216] J. C. YANG, Y. S. PARK, S. H. SEO, H. J. LEE ET J. S. NOH, *Development of a 50 kw PAFC power generation system*, Journal of Power Sources, 106 (2002), p. 68–75.

- [217] M. YILMAZ, O. N. SARA ET S. KARSLI, *Performance evaluation criteria for heat exchangers based on second law analysis*, Exergy, an International Journal, 1 (2001), p. 278–294.
- [218] W. X. YIN, Z. P. LI, J. K. ZHU ET H. Y. QIN, *Effects of NaOH addition on performance of the direct hydrazine fuel cell*, Journal of Power Sources, 182 (2008), p. 520–523.
- [219] N. YOUSFI-STEINER, P. MOÇOTÉGUY, D. CANDUSSO, D. HISSEL, A. HERNANDEZ ET A. ASLANIDES, *A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factor and characterization*, Journal of Power Sources, 183 (2008), p. 260–274.
- [220] T. A. ZAWODZINSKI, C. DEROUIN, S. RADZINSKI, R. J. SHERMAN, V. T. SMITH, T. E. SPRINGER ET S. GOTTESFELD, *Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993), p. 1041–1047.
- [221] Y. ZHAO, C. OU ET J. CHEN, *A new analytical approach to model and evaluate the performance of a class of irreversible fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008), p. 4161–4170.

Résumé : En tant que système producteur de puissance électrique continue, la *pile à combustible* est souvent considérée de la même manière qu'une batterie. Il s'agit cependant d'un système ouvert qui utilise l'énergie chimique portée par un couple carburant/comburant, pour produire du travail, électrique en l'occurrence. Elle peut ainsi être considérée comme un type particulier de *moteur thermique* à combustion interne. Partant de cette simple réflexion, nous représentons dans cette thèse la pile à combustible sous la forme d'un moteur thermique équivalent, sur la base d'une identification de la pile idéale, c'est-à-dire réversible d'un point de vue thermodynamique, à un moteur de CARNOT. Puis, prolongeant le raisonnement dans le domaine de la *thermodynamique en dimensions finies*, nous définissons une *pile à combustible endoréversible*, c'est-à-dire source d'entropie par l'intermédiaire de ses échanges de matière et d'énergie avec son environnement. La traduction en langage *exergétique* de ces idées permet d'appréhender de manière plus pertinente le fonctionnement du *système pile à combustible*, formé par la pile elle-même et par ses organes auxiliaires principaux (échangeurs, humidificateur d'air, etc.).

L'*analyse exergétique en dimensions finies* ainsi formalisée est successivement appliquée à la pile seule, à ses échangeurs de chaleur et à son humidificateur d'air. Nous étudions par la même voie le fonctionnement de quelques systèmes pile à combustible intéressants, basés sur des piles fonctionnant à haute ou basse température, éventuellement en cycle combiné avec une machine thermique. Outre une mise en évidence supplémentaire de la pertinence de l'approche exergétique pour la description de systèmes de natures très différentes, nous militons ici pour une diffusion plus large de cette méthodologie, en dehors de son champ traditionnel d'application, par exemple en électrotechnique.

Abstract : Producing direct electrical energy, the fuel cell is often considered as a battery. However, it also produces a specific type of work in consuming the chemical energy carried by a fuel and a combustive. Hence, it also can be viewed as a sort of internal combustion heat engine. Starting from this idea, we represent the fuel cell as an equivalent heat engine, the ideal fuel cell i.e. reversible in a thermodynamical way, being represented by a Carnot heat engine. Then, introducing this representation in the Finite Dimensions Thermodynamics framework, we define a *endoreversible fuel cell* that produces entropy only in exchanging mass and energy with the surrounding. Considering all these results with an *exergy* point of view allow us to analyze the whole Fuel Cell System i.e. the fuel cell and its ancillaries (heat exchangers, humidifying system, etc.), in a more relevant way. The resulting Finite Dimensions Exergy Analysis is successively applied to the fuel cell and its ancillaries, and finally to some interesting examples of fuel cell systems e.g. composed by high or low temperature fuel cell and by a combined cycle system with a heat engine. Beyond the well known relevancy of exergy approach to analyze very different types of systems, we want here to show that it would be very interesting and useful to apply it out of its traditional topics, for example in electrotechnics.