EFFICACITES ET RENDEMENTS DES SYSTEMES PILES A COMBUSTIBLE

PAR

A. VAUDREY[1], P. BAUCOUR[1], F. LANZETTA[1] et R. GLISES[1]

Résumé. Sa nature atypique – moteur à combustion interne “lente” produisant du travail électrique – fait de la pile à combustible un système difficilement comparable à une solution technologique concurrente, formée par exemple d'un couple moteur thermique/génératrice électrique. Son mode de fonctionnement isotherme complique la confrontation de son efficacité avec celle d'un système thermique usuel fonctionnant entre deux niveaux de températures. Afin de contourner cette difficulté, nous utilisons ici une équivalence entre une pile à combustible idéale et un moteur de Carnot, à laquelle nous ajoutons une production interne d'entropie liée aux surtensions électriques caractéristiques d'une pile à combustible réelle. L'analogie proposée est ensuite traduite sous forme exergétique et permet non seulement une comparaison plus pertinente de la pile avec d'autres solutions énergétiques, mais aussi une mise en évidence de ses qualités énergétiques réelles.

Abstract. Producing electrical work with an unusual internal ombustion process, the fuel cell could not be easily compared with a more usual technology, based for example on a thermal engine coupled with an electrical generator. Its isothermal behaviour makes difficult the definition of an appropriate efficiency and the comparison with the thermal engine efficiency. We propose a solution based on an equivalence between a reversible fuel cell, i.e. ideal in a thermodynamical way, and a Carnot heat engine. An internal production of entropy, related to overpotential phenomenon, is added to the equivalent heat engine in order to take into account typical behaviour of a real fuel cell. Moreover, the previous equivalence is analyzed in an exergetic manner and permits not only a more relevant comparison, but also a revealing of its real energetic qualities and advantages.

Mots clés : Piles à combustible, Efficacité, Exergie.

2000 Mathematics Subject Classification and/or 2008 PACS: first number, second number.

1. Introduction

Même si leurs domaines d'applications pratiques sont encore peu nombreux, les piles à combustible (PàCo) sont promises à un bel avenir en tant que générateurs électriques “propres” et silencieux [1]. Les carburants qu'elles consomment, leurs températures de fonctionnement ainsi que les puissances électriques développées varient beaucoup, mais toutes bénéficient d'une grande compacité énergétique et d'un silence de fonctionnement unique. Néanmoins, lorsqu'un choix s'impose entre deux générateurs, le premier de nature usuelle (couple moteur thermique/génératrice électrique par exemple) et le second composé d'une PàCo, la question de la comparaison de leurs performances respectives est une des plus importantes. La définition d'un rendement, qu'il soit énergétique ou exergétique, apparaît rapidement comme une tâche délicate, sans solution évidente *a priori*. Cette difficulté est due en grande partie à la nature très spécifique de la PàCo, *moteur à combustion interne* (car produisant un travail électrique à l'aide d'un processus chimique dont le bilan global est celui d'une combustion usuelle) isotherme et pouvant fonctionner à une température très proche de celle de l'ambiance.

Nous allons nous baser dans la suite sur une équivalence formelle entre deux systèmes réversibles, la pile idéale (PàCo réversible) et le moteur de Carnot, pour définir les deux températures chaude et froide équivalentes de la PàCo. L'identification des surtensions électriques, résultat des irréversibilités internes des piles réelles, à une production interne équivalente d'entropie nous permettra ensuite d'étendre la comparaison entre deux systèmes réels, le moteur thermique et la PàCo irréversible. Nous définirons par ce biais les rendements énergétique et exergétique d'une pile à combustible et d'un *système pile à combustible* (ΣPàCo), comprenant aussi des organes auxiliaires. L’objectif de ce travail est de clarifier l’établissement des relations permettant la détermination des différents critères de performances d’une PàCo réelle, connaissant de manière expérimentale ses paramètres de fonctionnement globaux (tension électrique, courant produit, température,…). Pour une revue plus complète des différents aspects thermodynamiques de la PàCo, on pourra se reporter à [2].

2. La pile à combustible

2.1. *Positionnement par rapport au rendement de Carnot*

Contrairement à un système “traditionnel” utilisant la chaleur produite à haute température pour la convertir partiellement en travail mécanique dans un moteur, puis en travail électrique, la pile à combustible (PàCo) effectue cette tâche de manière directe. C'est en effet en canalisant les charges électriques échangées entre les deux demi-réactions formant la combustion qu'elle produit du travail [3]. Cette différence essentielle fait dire à certains que la PàCo n'est

pas assujettie à la limite de Carnot, représentée par le rendement du même nom. L i e b h a f s k y [4] par exemple, explique que la PàCo n'est pas limitée par le rendement de Carnot car l'énergie chimique est directement convertie sous forme de travail, sans conversion intermédiaire en chaleur. Il rappelle ensuite que si une PàCo idéale fonctionne à une température donnée T dans une ambiance à température T_∞, elle va produire un travail électrique molaire égal à l'opposé de la variation d'enthalpie libre de la réaction Δg [3] :

$$w_{rev} = -\Delta g(p,T) \qquad J \cdot mol^{-1} \tag{1}$$

p est ici le vecteur des pressions partielles des réactifs et produits de la réaction chimique en question, tous considérés comme des gaz parfaits. Dans le même temps, un moteur de Carnot alimenté par une source chaude issue du même processus de combustion et se déroulant à la température T, produira un travail molaire :

$$w'_{rev} = q_{chaude} \cdot \left(1 - \frac{T_{froide}}{T_{chaude}}\right) = -\Delta h(T) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) \qquad J \cdot mol^{-1} \tag{2}$$

Considérant l'exemple simple d'une combustion de hydrogène dans du dioxygène pur dans des conditions standards de pression :

$$H_2 + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow H_2O \tag{3}$$

il établit que le rendement (défini ici comme le rapport de l'énergie électrique produite à l'énergie chimique consommée) de la PàCo est supérieur à celui d'une machine thermique fonctionnant dans les mêmes conditions et ce, en dessous d'une température pour laquelle les travaux (1) et (2) sont égaux. Au delà, c'est le moteur thermique qui est sensé disposer du rendement énergétique le plus élevé. Ce raisonnement compare donc les performances d'une PàCo et d'un moteur de Carnot tous les deux idéaux, en identifiant la température de la source chaude de ce dernier à celle de la pile.
Plus tard, d e B e t h u n e [5] arrive au même type de conclusion en considérant que la température de la pile est inférieure à celle de la source chaude du moteur, mais supérieure à celle de l'ambiance. La supériorité du rendement de la PàCo sur le rendement d'une machine de Carnot équivalente est depuis considérée comme acquise par de nombreux auteurs, et est encore couramment citée dans la littérature.

La première remise en cause de ce résultat est le fait de H a y n e s [6] qui insiste sur la différence entre la signification physique du rendement de Carnot

et la forme mathématique que celui-ci prend dans le cas d'un moteur thermique (relation (2)). Les performances d'une PàCo n'étant pas dépendantes de la température d'un réservoir extérieur de chaleur, il n'est pas étonnant que son rendement puisse être supérieur à celui d'un moteur thermique fonctionnant dans des conditions similaires. Ceci ne signifie pas que le rendement d'une PàCo dépasse celui de Carnot, conséquence du 2nd principe. Cela met en évidence le fait qu'une limite de Carnot spécifique aux PàCo doit être utilisée pour quantifier leurs performances, le rendement de Carnot (2) étant impropre à cette tâche.

Il faut attendre les résultats de L u t z *et al.* [7] pour voir apparaître une première formalisation de cet équivalent du moteur de Carnot pour une PàCo. Après avoir rappelé que le rendement de Carnot n'est que la forme spécifique aux moteurs thermiques de la limite indépassable imposée par le 2nd principe, ceux-ci identifient la PàCo réversible à un moteur thermique fonctionnant avec comme source chaude un processus de combustion basé sur les mêmes réactifs que ceux utilisés par la pile. La température de la source chaude du moteur est alors celle atteinte par le processus de combustion, supposé réversible comme le reste du système. Cherchant à déterminer la température maximale que peut atteindre la réaction, ils arrivent à la température dite “d'inversion”, notée ici T° et correspondante à l'annulation de l'enthalpie libre de réaction [7] :

$$\Delta g\left(p,T^\circ\right)=\Delta h\left(T^\circ\right)-T^\circ\cdot\Delta s\left(p,T\right)=0\Rightarrow T^\circ=\frac{\Delta h\left(T^\circ\right)}{\Delta s\left(p,T^\circ\right)} \tag{4}$$

Les auteurs insistent par ailleurs sur la différence entre T° et la température adiabatique de flamme couramment utilisée en combustion. Moyennant l'hypothèse de faibles variations des grandeurs de réaction (Δh et Δs) en fonction de la température lorsque celle-ci est comprise entre celle de la pile et la température d'inversion, ils concluent à une équivalence entre la pile réversible et un moteur de Carnot fonctionnant entre T et T° :

$$\eta_{rev}\ \ 1-T/T^\circ \tag{5}$$

W r i g h t [8] puis V a u d r e y *et al.* [9] généralisent ensuite ce résultat aux cas pour lesquels l'influence de la température sur les grandeurs de réaction est prise en compte, par l'intermédiaire d'une température chaude équivalente appelée ici “température entropique” [10], définie par le rapport :

$$T^*\left(p,T\right)=\Delta h\left(T\right)/\Delta s\left(p,T\right) \tag{6}$$

Notons que la valeur de cette température n'est pas fixe, mais dépend de celle de la pile. L'utilisation des températures T et T^* dans la relation (2) permet d'identifier le travail produit par la moteur de Carnot concerné à celui produit

par une PàCo réversible fonctionnant à la température T : "*une PàCo réversible fonctionnant à la température T est donc équivalente à un moteur de Carnot fonctionnant entre un puits froid à température T et une source équivalente à la température* T^**, telle que définie par la relation* (6)". Même si elle n'est que formelle, cette équivalence permet de mettre en évidence le fait que la PàCo est belle et bien assujettie à une limite de performance imposée par le second principe, mais que si l'on cherche à l'exprimer sous la forme du rendement de Carnot équivalent (2) :

$$\eta_{rev} = 1 - T / T^* \tag{7}$$

les températures équivalentes chaude et froide doivent être celles que nous venons d'édicter.

2.2. *Pile à combustible irréversible*

Il est temps maintenant de s'intéresser aux systèmes réels, hébergeant des irréversibilités internes. Dans le cas de la PàCo, son bilan d'entropie est :

$$s_i = q / T + \Delta s(p,T) \qquad J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \tag{8}$$

Les différentes grandeurs, la production interne d'entropie s_i et la chaleur rejetée q sont, tout comme l'entropie de réaction, ramenées à la quantité molaire de carburant consommée. La combinaison de la relation (8) avec le bilan d'énergie molaire devient :

$$w = -\Delta h(T) - q \qquad J \cdot mol^{-1} \tag{9}$$

Il nous permet d'exprimer le travail électrique produit par une pile irréversible sous la forme [11] :

$$w = -\Delta g(p,T) - T \cdot s_i = w_{rev} - q_{irrev} \qquad J \cdot mol^{-1} \tag{10}$$

soit l'expression (1) à laquelle a été soustraite une quantité d'énergie utile dégradée sous forme de chaleur du fait d'une production interne d'entropie $s_i > 0$. Tout ceci nous permet, moyennant l'équivalence précédente entre moteur de Carnot et PàCo réversible, de représenter la PàCo réelle sous la forme d'une machine thermique équivalente hébergeant une production interne d'entropie. Cette machine équivalente est représentée schématiquement sur la figure 1a.

2.3. *Pile réelle et surtensions*

Une PàCo produit une puissance électrique continue, qui peut être exprimée sous la forme d'un produit "courant x tension". L'identification d'une relation de

ce type au travail (1) produit par une pile réversible permet d'obtenir une *tension électrique réversible*, notée E_{rev} , correspondante à la tension qui serait mesurée aux bornes d'une pile idéale. Notons que dans la pratique, cette tension réversible correspond à la tension mesurée aux bornes d'une pile réelle doit le circuit électrique est ouvert et qui ne produit donc pas de courant.

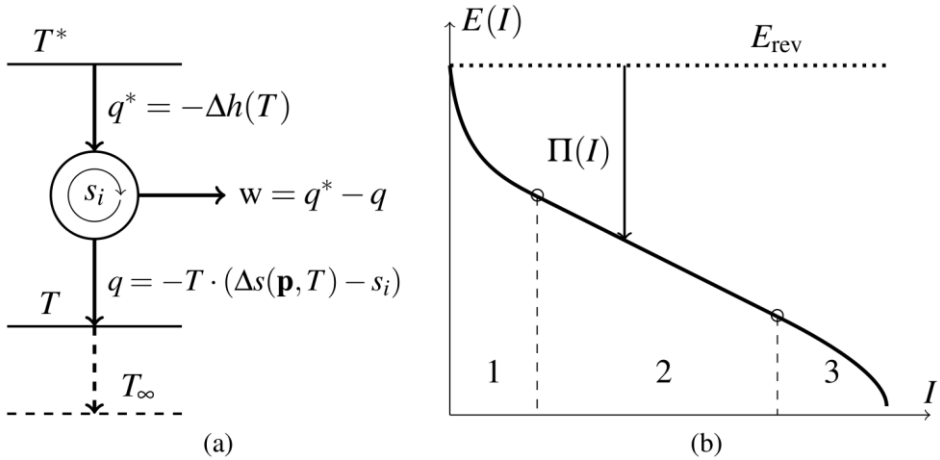


Fig. 1 : a – Equivalence schématique entre un moteur thermique et une PàCo irréversible. ; *b* – Allure typique d'une courbe de polarisation de pile à combustible.

Dans le cas contraire, la valeur de la tension *E* dépend directement de celle du courant *I*, la relation $E = f(I)$ étant couramment appelée *courbe de polarisation de la pile*. L'allure typique d'une telle courbe est présentée sur la figure 1b. La différence entre la tension réversible et la tension réelle de la pile est appelée *surtension électrique*, notée ici Π . Au fur et à mesure que le courant *I* augmente, plusieurs types de phénomènes physiques influent sur la surtension :

1. Pour des valeurs faibles du courant, l'*énergie d'activation électro-chimique* est la principale responsable de l'existence de la surtension.
2. Les *pertes ohmiques*, proportionnelles au courant, prennent ensuite le relai pour des valeurs moyennes de celui-ci.
3. Lorsque le courant produit est très important, la difficulté pour les réactifs d'accéder aux zones de production de courant induit l'existence de *pertes par diffusion* ou *pertes fluidiques*.

Au final, l'identification du travail électrique produit par une pile à combustible réelle au résultat donné par la relation (10) permet d'exprimer la production interne d'entropie en fonction de la surtension [12] :

(11) $$T \cdot s_i = N_e \cdot F \cdot \Pi$$

Avec N_e le nombre d'électrons échangés par chaque molécule de carburant (2 pour la réaction (3)) et F la constante de Faraday. La connaissance de la surtension aux bornes d'une pile réelle permet donc d'établir tous les paramètres aboutissant à une comparaison avec une machine thermique équivalente, telle que représentée sur la figure 1a.

2.4. *Efficacité et rendement*

Partant de là et d'une utilisation directe de l'équivalence représentée par la figure 1a, on peut dans un premier temps définir le rendement énergétique de la PàCo irréversible :

$$\eta_{PàCo} = \frac{w}{q^*} = \frac{-\Delta g(p,T) - T \cdot s_i}{-\Delta h(T)} = \eta_{PàCo,rev} - \frac{T \cdot s_i}{-\Delta h(T)} \tag{12}$$

relation que l'on peut exprimer sous une forme encore plus simple :

$$\eta_{PàCo} = \frac{\Delta g(p,T)}{\Delta h(T)} \cdot \frac{E(I)}{E_{rev}} = \eta_{PàCo,rev} \cdot \eta_E \tag{13}$$

Avec $\eta_{PàCo,rev}$ qui est bien entendu le rendement d'une PàCo idéale et η_E le rapport de la tension réelle à la tension réversible, appelé parfois *rendement de cellule*. Cette définition du rendement, communément admise et largement utilisée, est basée sur le calcul de l'enthalpie de réaction Δh à la température T de la pile, et non à celle de l'ambiance T_∞. Le choix de cette température de référence induit deux hypothèses sujettes à discussions :

1. Les réactifs chimiques de la pile sont initialement disponibles à la température T, ce qui ne pose pas de difficultés pour une PàCo fonctionnant à basse température et pour laquelle la différence $T - T_\infty$ est faible. Pour une pile haute température telle qu'une SOFC[1] fonctionnant à $T \sim 700^\circ C$, ce choix est plus difficile à assumer.
2. Les différentes technologies de PàCo, dont certaines opèrent à des températures très différentes, ne peuvent pas être comparées sur une même base, l'énergie chimique apportée utilisée pour calculer le rendement variant de l'une à l'autre alors même que les réactifs chimiques utilisés sont les mêmes.

Pour cette dernière raison, R o et S o h n [13], proposèrent de calculer le rendement de la pile idéale à partir de l'enthalpie de réaction prise à la température ambiante, soit :

---

1 *Solid Oxide Fuel Cell* [3].

(14) $$\eta_{PàCo,rev} = \frac{\Delta g(p,T)}{\Delta h(T_\infty)}$$

En réalité, une PàCo ne peut fonctionner sans un minimum d'organes auxiliaires comme par exemple ceux chargés de conditionner, en pression ou température, les fluides réactifs qu'elle consomme. Si l'on ne s'intéresse qu'à la température de ces fluides, les échangeurs thermiques chargés de les préchauffer avant consommation par la pile ont une importance beaucoup plus grande pour un système fonctionnant à haute qu'à basse température. C'est pour cela que la 1ere définition (13) du rendement peut être utilisée pour quantifier les performances de la pile seule, sans ses organes auxiliaires, alors que la 2nde définition (14) doit l'être pour un *système pile à combustible complet*. Alors que dans le premier cas l'énergie électrique produite par la pile seule doit être comparée à l'enthalpie de réaction à la température *T*, on comparera dans le second le travail net produit par le système pile, égale à la différence entre l'énergie *w* produite par la pile et celle w_{aux} consommée par l'ensemble des auxiliaires, à l'enthalpie de réaction à la température ambiante T_∞ :

(15) $$\underbrace{\eta_{PàCo} = \frac{w}{-\Delta h(T)}}_{Pile\,à\,combustible} \qquad \underbrace{\eta_{\Sigma PàCo} = \frac{w - w_{aux}}{-\Delta h(T_\infty)}}_{Système\ pile\,à\,combustible}$$

Le calcul de l'efficacité d'une PàCo peut être mené sur les mêmes bases, à partir de l'efficacité (13) d'une pile idéale pour la pile seule, et à partir de l'efficacité (14) pour le système pile :

(16) $$\underbrace{\varepsilon_{PàCo} = \frac{\eta_{PàCo}}{\eta_{PàCo,rev,(13)}}}_{Pile\,à\,combustible} \qquad \underbrace{\varepsilon_{\Sigma PàCo} = \frac{\eta_{\Sigma PàCo}}{\eta_{PàCo,rev,(14)}}}_{Système\ pile\,à\,combustible}$$

2.5. *Analyse exergétique*

L'équivalence représentée par la figure 1a permet par ailleurs l'établissement d'un bilan exergétique de la PàCo :

(17) $$w = \underbrace{q^* \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T^*}\right)}_{=ex^*} - \underbrace{q \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right)}_{=ex_\infty} - \underbrace{T_\infty \cdot s_i}_{=ex_d}$$

Avec ex^* l'exergie chimique apportée au système, que l'on peut exprimer d'une manière différente :

(18) $$ex^* = -\Delta h(T) \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right) = -\Delta ex(p,T)$$

soit simplement l'exergie chimique de réaction. Les deux autres termes du bilan (18) sont respectivement l'exergie thermique ex_∞ rejetée par la pile dans l'ambiance et l'exergie détruite ex_d du fait de la présence de la surtension électrique Π . Suivant le même raisonnement que pour le rendement énergétique précédent, on peut finalement préconiser l'utilisation de deux *rendements exergétiques* différents, notés η_{II} , selon que l'on s'intéresse à la pile seule ou au système pile dans son ensemble :

$$(19) \qquad \underbrace{\eta_{II,PàCo} = \frac{w + q \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right)}{-\Delta ex(p,T)}}_{Pile\,à\,combustible} \qquad \underbrace{\eta_{II,\Sigma PàCo} = \frac{(w - w_{aux}) + q \cdot \left(1 - \frac{T_\infty}{T}\right)}{-\Delta ex(p,T_\infty)}}_{Système\ pile\,à\,combustible}$$

4. Conclusion

Le fonctionnement de la pile à combustible (PàCo) étant basé sur des processus physiques très différents de ceux relatifs aux moteurs thermiques "traditionnels", il est nécessaire de considérer avec prudence les critères utilisés pour quantifier ses performances. Utilisant comme point de départ une équivalence formelle entre un moteur de Carnot et une PàCo réversible, à laquelle nous avons adjoint une production interne d'entropie issue des phénomènes de surtensions électriques typiques des PàCo réelles, nous proposons ici de distinguer clairement le rendement d'une pile seule et celui d'un "système pile à combustible" (ΣPàCo). Dans le premier cas, il nous paraît plus pertinent de comparer le travail électrique produit à l'énergie chimique apportée pas les réactifs, tous supposés à la même température que la pile. Dans le second cas, les organes auxiliaires de la pile permettant de conditionner ces réactifs mais représentant aussi une consommation supplémentaire d'énergie électrique, nous proposons de comparer le travail réellement produit par le système pile à l'énergie chimique (enthalpie de réaction) prise à la température ambiante. Le même type de raisonnement peut par ailleurs être aussi appliqué à des critères de performances de nature exergétique. Au final, ce type d'approche peut servir non seulement dans une démarche de comparaison énergétique entre deux solutions concurrentes dont l'une fait appel à une PàCo, mais peut aussi permettre une analyse plus pertinente du système pile à combustible et de l'impact des organes auxiliaires sur ses performances.

Acknowledgements.

Received:

[1]*Université de Franche-Comté,*
Institut FEMTO-ST (ENISYS)
Belfort, France,
e-mail: alexandre.vaudrey@femto-st.fr

REFERENCES

1. von Spakovsky M. R., Olsommer B., *Fuel cell systems and system modeling and analysis perspectives for fuel cell development*. Energy Conversion & Management, **43**, *9-12*, 1249-1257 (**2002**).
2. Feidt M., Lottin O., Queiros-Conde D., *The contribution of thermodynamics to design and management of fuel cell stack and system : A review and new tendencies.* Proc. Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference FDFC'08, Nancy-France, **2008**.
3. Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systels Explained*. Wiley, **2003**.
4. Liebhafsky H. A., *The Fuel Cell and the Carnot Cycle*. Journal of the Electrochemical Society, **106**, 12, 1068-1071 (**1959**).
5. deBethune A. J., *Fuel Cell Thermodynamics*. Journal of the Electrochemical Society, **107**, *11*, 937-939 (**1960**).
6. Haynes C., *Clarifying reversible efficiency misconceptions of high temperature fuel cells in relation to reversible heat engines*. Journal of Power Sources, **92**, 199-203 (**2001**).
7. Lutz A. E., Larson R. S., Keller J. O., *Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle*. International Journal of Hydrogen Energy, **27**, 1103-1111 (**2002**).
8. Wright S. E., *Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat engines*. Renewable Energy, **29**, *2*, 179-195 (**2004**).
9. Vaudrey A., Baucour P., Lanzetta F., Glises R., *Finite time analysis of an endoreversible fuel cell.* Proc. Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference FDFC'08, Nancy-France, **2008**.
10. Laouir A., Le Goff P., Hornut J. M., *Un modèle mécanique pour bilan d'exergie : analogie avec l'équilibre d'un levier*. International Journal of Thermal Sciences, **40**, 659-668 (**2001**).
11. Zhao Y., Ou C., Chen J., *A new analytical approach to model and evaluate the performance of a class of irreversible fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, **33**, *15*, 4161-4170 (**2008**).
12. Vaudrey A., *Analyse thermodynamique en dimensions finies du système pile à combustible.* Thèse, Université de Franche-Comté, Belfort - France, **2009**, 247 p.
13. Ro S. T., Sohn J. J. *Some issues on performance analysis of fuel cells in thermodynamic point of view*. Journal of Power Sources, **167**, 295-301 (**2007**).