

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 avril 2020 (30.04.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/084257 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 8/04701 (2016.01) *H01M 8/04007* (2016.01)
C25B 15/02 (2006.01) *H01M 8/2428* (2016.01)
C25B 1/04 (2006.01) *H01M 8/124* (2016.01)
C25B 9/18 (2006.01) *H01M 8/248* (2016.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/052533

(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2019 (23.10.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1859931 26 octobre 2018 (26.10.2018) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR] ; Bât le Ponant 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : BERNARD, Charlotte ; CEA GRENOBLE
17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR).
AICART, Jérôme ; CEA GRENOBLE 17 rue des Mar-
tyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). MOUGIN, Ju-
lie ; CEA GRENOBLE 17 rue des Martyrs, 38054 GRE-
NOBLE CEDEX 09 (FR). PALCOUX, Géraldine ; CEA
GRENOBLE 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CE-
DEX 09 (FR).

(74) Mandataire : AHNER, Philippe ; BREVALEX, 95, rue
d'Amsterdam, 75378 PARIS CEDEX 8 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR TEMPERATURE CONTROL OF A SOLID OXIDE ELECTROCHEMICAL SYSTEM HAVING INTEGRATED HEATING MEANS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉGULATION THERMIQUE D'UN SYSTÈME ÉLECTROCHIMIQUE A OXYDES SOLIDES A MOYENS DE CHAUFFAGE INTÉGRÉS

(57) Abstract: Disclosed is a method for the temperature control of an electrochemical system comprising a stack of electrochemical cells and interconnection plates interposed between the electrochemical cells, means for supplying gas to the electrochemical cells and means for collecting gases produced by the electrochemical cells, and means for electrically connecting the system to the outside, wherein the electrochemical device also comprises heating means integrated into the stack, said heating means comprising at least a first and a second heating element, the first heating element being disposed in a first location in the stack and the second heating element being arranged in a second location in the stack, said method comprising steps of: applying a first control command to the first heating element and a second control command to the second heating element, said control commands being configured such that a thermal gradient in the stack in the direction of the stack is maintained substantially at a defined value.

(57) Abrégé : Procédé de régulation thermique d'un système électrochimique comprenant un empilement des cellules électrochimiques et des plaques d'interconnexion interposées entre les cellules électrochimiques, des moyens d'alimentation en gaz des cellules électrochimiques et des moyens de collecte de gaz produits par les cellules électrochimiques, des moyens de connexion électrique du système vers l'extérieur, dans lequel le dispositif électrochimique comporte également des moyens de chauffage intégrés à l'empilement, lesdits moyens de chauffage comportant au moins un premier et un deuxième élément chauffant, le premier élément chauffant étant disposé dans un premier emplacement de l'empilement et le deuxième élément chauffant étant disposé dans un deuxième emplacement de l'empilement, comportant : l'application d'une première commande au premier élément chauffant et d'une deuxième commande au deuxième élément chauffant, lesdites commandes étant déterminées de sorte à maintenir un gradient thermique dans l'empilement dans la direction de l'empilement sensiblement à une valeur donnée.



PROCÉDÉ DE RÉGULATION THERMIQUE D'UN SYSTEME ÉLECTROCHIMIQUE A OXYDES SOLIDES A MOYENS DE CHAUFFAGE INTÉGRÉS

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE ET ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La présente invention se rapporte à un procédé de régulation thermique
5 d'un système électrochimique comportant au moins un dispositif électrochimique
comprenant un empilement des cellules électrochimiques, par exemple à oxydes solides
fonctionnant à haute température, et des moyens de chauffage intégrés à l'empilement.

Le dispositif électrochimique peut être mis en œuvre pour l'électrolyse à
haute température et comporter un empilement de cellules d'électrolyseur à oxyde solide
10 ou SOEC (solid oxide electrolyzer cell en terminologie anglo-saxonne) ou en tant que pile
à combustible et comporter un empilement de cellules à combustible à oxyde solide ou
SOFC (Solid oxide fuel cell en terminologie anglo-saxonne).

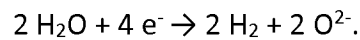
Un tel dispositif comporte un empilement de cellules électrochimiques
enserrées entre deux plaques de serrage.

15 Chaque cellule comporte un électrolyte entre deux électrodes. Des
plaques d'interconnexion sont interposées entre les cellules et assurent la connexion
électrique entre les cellules. En outre les plaques d'interconnexion assurent l'alimentation
en gaz des cellules et la collecte des gaz produits au niveau de chaque cellule.

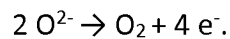
En fonctionnement, l'anode et la cathode sont le siège de réactions
20 électrochimiques, tandis que l'électrolyte permet le transport d'ions de la cathode vers
l'anode, ou inversement suivant que le dispositif électrochimique fonctionne en mode
électrolyseur ou en mode pile à combustible.

Ainsi en mode électrolyseur, le compartiment cathodique permet un
apport de vapeur d'eau et une évacuation des produits de réduction de l'eau, notamment
25 de l'hydrogène, tandis que le compartiment anodique assure, via un gaz drainant,
l'évacuation du dioxygène produit de l'oxydation des ions O^{2-} migrant de la cathode vers
l'anode.

Le mécanisme d'électrolyse (mode « SOEC ») de la vapeur d'eau par une cellule électrochimique élémentaire est décrit ci-dessous. Au cours de cette électrolyse, la cellule électrochimique élémentaire est alimentée par un courant circulant de la cathode vers l'anode. La vapeur d'eau distribuée par le compartiment cathodique est alors réduite sous l'effet du courant selon la demi-réaction suivante :

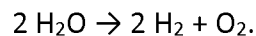


Le dihydrogène produit lors de cette réaction est alors évacué, tandis que les ions O^{2-} produits lors de cette réduction migrent de la cathode vers l'anode, via l'électrolyte, où ils sont oxydés en dioxygène selon la demi-réaction :



Le dioxygène ainsi formé est quant à lui évacué par le gaz drainant circulant dans le compartiment anodique.

L'électrolyse de la vapeur d'eau répond à la réaction suivante :



En mode pile à combustible (« SOFC »), de l'air est injecté dans le compartiment cathodique qui se dissocie en ions O^{2-} . Ces derniers migrent vers l'anode et réagissent avec du dihydrogène circulant dans le compartiment anodique pour former de l'eau.

Le fonctionnement en mode pile à combustible permet la production d'un courant électrique.

Les plaques de serrage exercent un effort de serrage sur l'empilement afin d'assurer un bon contact électrique entre les plaques d'interconnexion et les cellules et une étanchéité de l'empilement.

Les températures de fonctionnement des systèmes SOEC/SOFC sont généralement comprises entre 600°C et 1000°C.

Ces températures sont obtenues en disposant l'empilement dans un four de forte puissance. Le four comporte une enceinte et par exemple des résistances électriques sur les faces intérieures des parois de l'enceinte. Il présente donc un certain encombrement. Le transfert thermique entre les résistances électriques et l'empilement

se fait par convection et par rayonnement. Une instrumentation est prévue dans l'espace délimité entre le four et le dispositif pour suivre et réguler la température.

Le système de production d'hydrogène ou de production d'électricité comporte donc un four et le dispositif électrochimique.

5 Le chauffage dans un four ne permet pas de réguler finement la température de l'empilement et ne permet pas non plus de tenir compte de différences de performances dans le fonctionnement des cellules électrochimiques.

10 En outre un balayage de gaz est réalisé dans le four pour des raisons de sécurité, ce qui perturbe le transfert par convection. Par ailleurs, le transfert thermique par rayonnement est dépendant des dimensions de l'enceinte, plus une enceinte est grande plus le transfert thermique par rayonnement s'en trouve impacté.

15 Le document WO2017102657 décrit un exemple de dispositif électrochimique comportant un empilement de cellules à oxyde solide maintenu par un système de serrage du type « plug and play », c'est-à-dire aisément connectables aux circuits d'alimentation et de collecte de gaz. Le système de serrage est conçu pour assurer un niveau de serrage sensiblement constant malgré les variations de température. Le dispositif électrochimique est disposé dans un four.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

20 C'est par conséquent un but de la présente invention d'offrir un procédé de régulation d'un système électrochimique comportant un empilement de cellules électrochimiques et permettant une régulation optimisée de la température de l'empilement.

25 Le but énoncé ci-dessus est atteint par un procédé de régulation d'un système comportant un dispositif électrochimique comprenant un empilement de cellules électrochimiques et de plaques d'interconnexion interposées entre les cellules, et des moyens de chauffage intégrés à l'empilement, les moyens de chauffage comportant au moins deux éléments chauffants disposés chacun à un emplacement distinct de l'empilement. Le procédé de régulation commande chaque élément chauffant de manière séparée. Par exemple, l'un au moins des éléments chauffants délivre plus ou moins de

chaleur que le ou les autres éléments chauffants afin de compenser des performances de fonctionnement réduites d'une ou plusieurs cellules, ou pour compenser des fuites thermiques. Selon un autre exemple, un au moins des éléments chauffants peut être commandé pour qu'il fournisse plus de chaleur pour réchauffer les gaz d'alimentation des
5 cellules. Selon l'invention, on contrôle le gradient thermique à travers l'empilement.

Ce procédé de régulation permet d'atteindre plus facilement une température homogène de l'empilement, ce qui optimise le fonctionnement de l'ensemble du système

En d'autres termes, on peut réaliser une régulation thermique locale au
10 sein de l'empilement en gérant séparément les éléments chauffants répartis dans l'empilement. Il est alors possible d'adapter les apports de chaleur en différents points de l'empilement en fonction des besoins.

Les éléments chauffants sont avantageusement électriques, par exemple comportant des câbles ou cordons électriques. La régulation différenciée des
15 éléments chauffants peut alors être obtenue en gérant l'intensité des courants électriques alimentant chaque câble.

La présente invention a alors pour objet un procédé de régulation thermique d'un système électrochimique comprenant un empilement de n cellules électrochimiques, n étant un entier supérieur ou égal à 1, et au moins $n-1$ plaques
20 d'interconnexion interposées entre les cellules électrochimiques, des moyens d'alimentation en gaz des cellules électrochimiques et des moyens de collecte de gaz produits par les cellules électrochimiques, des moyens de connexion électrique du système vers l'extérieur. Le dispositif électrochimique comporte également des moyens de chauffage intégrés à l'empilement, lesdits moyens de chauffage comportant au moins
25 un premier et un deuxième élément chauffant, le premier élément chauffant étant disposé dans un premier emplacement de l'empilement et le deuxième élément chauffant étant disposé dans un deuxième emplacement de l'empilement, comportant :

l'application d'une première commande au premier élément chauffant et d'une deuxième commande au deuxième élément chauffant, lesdites première et

deuxième commandes étant déterminées de sorte à maintenir un gradient thermique dans l'empilement dans la direction de l'empilement sensiblement à une valeur donnée.

De préférence les première et deuxième commandes varient au cours du fonctionnement du système. La valeur donnée formant consigne peut varier au cours du fonctionnement.

Par exemple, dans le cas où le premier emplacement est situé au niveau d'une extrémité de l'empilement par laquelle pénètrent des conduits d'alimentation en gaz des cellules, les gaz étant à une température à la température de fonctionnement du système, la première commande peut être telle que le premier élément génère une quantité de chaleur suffisante pour compenser la baisse de température due à l'alimentation en gaz et maintenir le gradient thermique sensiblement à la valeur donnée.

De préférence, la détermination de la première commande prend en compte la ou les températures des gaz d'alimentation et/ou leurs débits.

Dans un mode de fonctionnement avantageux, au moins dans une phase de démarrage du système, les première et deuxième commandes sont telles que les premier et deuxième éléments chauffants sont à la même température, jusqu'à ce que le système atteigne sa température de fonctionnement.

Selon une caractéristique additionnelle, la première et/ou la deuxième commande est ou sont déterminées et/ou modifiées en fonction de mesure de caractéristiques de fonctionnement du système.

Le procédé de régulation peut comporter :

l'étape de mesure des températures dans au moins deux zones distinctes de l'empilement,

l'étape de comparaison de la différence des températures des deux zones par rapport à une valeur seuil,

l'étape de détermination ou de modification de la première et/ou de la deuxième commande au vu de l'étape de comparaison.

La présente invention a également pour objet un système électrochimique comportant au moins un dispositif électrochimique comprenant un empilement de n cellules électrochimiques à oxydes solides, n étant un entier supérieur

ou égal à 1, et au moins n-1 plaques d'interconnexion interposées entre les cellules électrochimiques, des moyens d'alimentation en gaz des cellules électrochimiques et des moyens de collecte de gaz produits par les cellules électrochimiques, des moyens de connexion électrique du système vers l'extérieur. Le dispositif électrochimique comporte également des moyens de chauffage intégrés à l'empilement, lesdits moyens de chauffage comportant au moins un premier et un deuxième élément chauffant, le premier élément chauffant étant disposé dans un premier emplacement de l'empilement et le deuxième élément chauffant étant disposé dans un deuxième emplacement de l'empilement, ledit système comportant également des moyens de commande configurés pour commander séparément le premier élément chauffant et le deuxième élément chauffant de sorte à permettre un apport de chaleur différent entre le premier emplacement et le deuxième emplacement.

Par exemple, les n cellules électrochimiques sont des cellules électrochimiques à oxydes solides.

De manière avantageuse, les éléments chauffants sont des éléments à effet Joule.

Les moyens de commande peuvent commander les éléments chauffants selon un mode prédéterminé lors de la conception du système électrochimique.

Le système électrochimique comporte avantageusement des moyens de mesure de la température dans au moins des première et deuxième zones distinctes de l'empilement. Les moyens de commande commandent les éléments chauffants de sorte à réduire le gradient thermique dans la direction de l'empilement.

Les premier et deuxième éléments chauffants sont par exemple disposés chacun dans une plaque, dite plaque de chauffage, disposée dans l'empilement ou sur l'empilement. Avantageusement les plaques de chauffage sont disposées chacune à une extrémité de l'empilement dans la direction de l'empilement.

Le système peut comporter deux plaques de serrage disposées chacune à une extrémité de l'empilement dans la direction de l'empilement et des moyens coopérant avec les plaques pour appliquer un effort de serrage aux n cellules et n-1 interconnexions.

Dans un exemple de réalisation, chaque plaque de chauffage est formée par une plaque de serrage.

Dans un autre exemple de réalisation, chaque plaque de chauffage est en appui contre une plaque de serrage, avantageusement contre sa face extérieure.

5 Le système électrochimique peut avantageusement comporter une enceinte isolante thermique définissant un espace intérieur recevant le dispositif électrochimique et l'isolant thermiquement de l'extérieur.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

10 La présente invention sera mieux comprise sur la base de la description qui va suivre et des dessins en annexe sur lesquels:

- la figure 1 est une vue en éclatée de système électrochimique qui peut être commandé par un procédé de régulation thermique selon l'invention

15 - la figure 2 est une vue en perspective d'un système électrochimique selon un exemple de réalisation, qui peut être commandé par un procédé de régulation thermique selon l'invention

- la figure 3A est une vue en perspective d'une plaque de serrage mise en œuvre dans le système de la figure 2, représentée seule,

- la figure 3B est une vue de détail d'une coupe de la plaque de serrage de la figure 3A au niveau d'un conducteur électrique,

20 - les figures 4A et 4B sont des vues en perspective d'une plaque de serrage selon une variante de réalisation pouvant être mise en œuvre dans le système de la figure 2,

- la figure 5 est une vue en perspective d'une plaque de serrage selon un autre exemple de réalisation pouvant être mise en œuvre dans le système de la figure 2,

25 - la figure 6 est une vue en perspective d'un système électrochimique selon un autre exemple de réalisation, qui peut être commandé par un procédé de régulation thermique selon l'invention

- les figures 7A à 7C sont différentes représentations schématiques des moyens de chauffage du système de la figure 6,

- la figure 8 est une représentation schématique d'une installation électrochimique mettant en œuvre un système selon l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

5 La description qui va suivre décrit en détail des exemples de systèmes électrochimiques qui peuvent être commandés par un procédé de régulation thermique selon l'invention, mais l'invention peut s'appliquer à d'autres systèmes électrochimiques comme cela sera expliqué par la suite.

10 Sur la figure 1, on peut voir une vue en éclaté d'un exemple de réalisation d'un système électrochimique, qui peut être commandé par un procédé de régulation thermique selon l'invention.

Le système électrochimique comporte un dispositif électrochimique D1 destiné à être mis en œuvre pour l'électrolyse à haute température (mode « SOEC ») ou en tant que pile à combustible (mode « SOFC »).

15 Le dispositif électrochimique D1 comprend un empilement de cellules électrochimiques à oxydes solides.

L'empilement comprend une pluralité de cellules électrochimiques élémentaires CL formées chacune d'une cathode, d'une anode et d'un électrolyte disposé entre l'anode et la cathode. L'électrolyte est en un matériau conducteur d'ions solide et dense, et l'anode et la cathode sont des couches poreuses.

20 L'empilement comporte en outre des plaques d'interconnexion ou interconnecteurs I, chacun interposé entre deux cellules élémentaires successives et assurant la connexion électrique entre une anode d'une cellule élément et une cathode de la cellule élément adjacente. Les interconnecteurs I assurent une connexion en série des cellules élémentaires.

25 Un empilement peut comporter entre une cellule et plusieurs centaines de cellules, de préférence entre 25 cellules et 75 cellules.

Les interconnecteurs intermédiaires délimitent également des compartiments fluidiques au niveau de la surface des électrodes avec lesquelles il sont en contact.

La face d'un interconnecteur intermédiaire I en contact avec une anode d'une cellule électrochimique élémentaire CL délimite un compartiment, dit compartiment anodique, et la face d'un interconnecteur I en contact avec une cathode d'une cellule électrochimique élémentaire CL délimite un compartiment, dit
5 compartiment cathodique.

Chacun des compartiments anodique et cathodique permet la distribution et la collecte desdits gaz.

Par exemple, pour l'électrolyse de l'eau, le compartiment cathodique assure une alimentation en vapeur d'eau de la cathode et l'évacuation de l'hydrogène
10 produit. Le compartiment anodique assure la circulation d'un gaz drainant et l'évacuation de l'oxygène produit au niveau de l'anode.

Le dispositif électrochimique peut comporter des plaques terminales P disposées de part et d'autre de l'empilement. Les plaques terminales sont conductrices électriques.

15 Le dispositif comporte également des tubes (non représentés) pour distribuer les gaz et des tubes pour collecter les gaz.

Dans l'exemple représenté, le dispositif électrochimique D1 comprend également un système de serrage S1, S2 pourvu de deux plaques de serrage, dites respectivement, première plaque de serrage ou plaque de serrage supérieure S1 et
20 seconde plaque de serrage ou plaque de serrage inférieure S2 disposées de part et d'autre de l'empilement dans la direction de l'empilement et destinées à exercer un effort de serrage sur l'empilement par l'intermédiaire de tirants T.

Selon cette configuration, chaque plaque terminale P est isolée électriquement de la plaque de serrage qui lui est adjacente, en interposant une plaque
25 M d'isolation électrique, par exemple en mica, entre chaque plaque de serrage et chaque plaque terminale.

Les tirants T sont par exemple formés par des tiges de serrage traversant les plaques de serrage et sur les extrémités desquelles sont montés des écrous. Ces moyens sont, à cet égard, décrits dans le document FR 3 045 215.

De manière avantageuse, les plaques de serrage S1, S2 peuvent être réalisées en acier inoxydable, de manière très avantageuse en acier austénitique réfractaire, par exemple de type AISI 310S, présentant un coefficient de dilatation thermique égal à $18,5 \cdot 10^{-6}$ entre 20°C et 800°C. En outre, cet acier offre une bonne

5 résistance mécanique jusqu'à 1000°C.

Les tirants sont par exemple en superalliage à base de nickel de type Inconel 625.

La combinaison de ces matériaux permet de compenser la différence de dilatation entre les tiges de serrage et les cellules électrochimiques par la dilatation importante des plaques de serrage. De manière avantageuse des rondelles, dans le même

10 matériau que les plaques de serrage, sont interposées entre les plaques de serrage et les écrous.

L'une et/ou l'autre des deux plaques de serrage S1, S2 est ou sont pourvues d'au moins un conduit de circulation des gaz qui permet la circulation de gaz

15 d'une entrée de gaz vers une sortie de gaz afin d'alimenter en gaz ou à évacuer des gaz de l'empilement à oxydes solides.

L'entrée et la sortie de gaz sont disposées, respectivement, sur l'une et l'autre des faces de plus grande surface de la plaque de serrage S1, S2.

Le dispositif électrochimique comporte également des moyens de chauffage H intégrés à l'empilement. Sur la figure 1, ces moyens H sont représentés

20 schématiquement.

Dans la présente, on entend par « moyens de chauffage intégrés », des moyens de chauffage en contact mécanique direct avec l'empilement. Ils sont disposés sur et/ou dans l'empilement. Les moyens de chauffage sont montés dans des éléments de

25 l'empilement déjà existants ou dans des éléments rajoutés à l'empilement.

Dans cet exemple, les moyens de chauffage H1 sont des moyens de chauffage électriques par effets Joule. Ils comportent au moins deux éléments chauffants E1, E2 intégrés à au moins deux emplacements distincts dans la hauteur de l'empilement.

Par exemple les éléments chauffants E1, E2 sont des câbles ou cordons conducteurs électriques 2 intégrés dans l'empilement et qui génèrent de la chaleur par

30

dissipation. Dans la suite de la description, on utilisera « câble », « câble électrique » ou « câble chauffant » pour désigner les câbles conducteurs électriques formant les moyens de chauffage. Par exemple, les câbles chauffants comportent une âme chauffante à isolant minéral, magnésie MgO (96-99%), sous gaine inconel 600 et de terminaisons froides intégrées. L'âme chauffante a par exemple un diamètre de 2,0 mm +/-0,05 mm sur une longueur de 6,5 m +/-5%, présentant une résistance interne de 7,0 ohms /m +/-10%.

De préférence, les éléments chauffants E1, E2 sont positionnés dans l'empilement de sorte à permettre un contrôle facilité de la ou des températures dans tout l'empilement. De manière préférée, ils sont disposés au niveau des extrémités de l'empilement dans la direction de l'empilement, ce qui permet de maîtriser le gradient thermique sur toute la hauteur de l'empilement.

Chaque élément chauffant est connecté à une source d'alimentation 50 électrique de sorte à pouvoir être commandé indépendamment de l'autre câble, et ainsi permettre un apport de chaleur différencié par chaque élément chauffant. Par exemple on peut envisager que les deux éléments chauffants soient connectés à la même source d'alimentation et que des moyens de modulation du courant soient prévus au niveau de chaque élément chauffant. En variante chaque élément chauffant est connecté à sa propre source d'alimentation électrique qui est régulée.

Les moyens de chauffage sont commandés par une unité de commande VC, par exemple un ordinateur, par exemple sur la base des mesures fournies par les thermocouples, la ou les consignes de température et/ou des modes de fonctionnement prédéterminés comme cela sera décrit ci-dessous.

Sur les figures 2, 3A et 3B, on peut voir un exemple de réalisation pratique avantageux d'un système électrochimique comportant un dispositif électrochimique D2. Dans cet exemple, les moyens de chauffage H1 sont présents dans les deux plaques de serrage S101, S102.

Les plaques de serrage sont réalisées dans un matériau apte à conduire la chaleur en direction de l'empilement. De préférence le matériau présente une bonne conductivité thermique, de préférence au moins égale à 10W/m.K. L'acier AISI 310S

présente avantageusement une bonne conductivité thermique, 15W/m.K à 20°C et 19 W/m.K à 500°C.

Dans cet exemple et comme cela est représenté sur la figure 3B, un évidement 4 est formé dans une des faces de plus grande surface d'une plaque de serrage S101, dont la profondeur est suffisante pour recevoir le câble électrique 2. De préférence, la profondeur de l'évidement 4 est suffisante pour que le câble 2 ne fasse pas saillie de la plaque. Le câble est immobilisé dans l'évidement 4 par l'ajout d'un matériau par exemple brasure 5, par exemple réalisée sous vide. De préférence, le matériau de la brasure est le même que celui de la plaque de serrage afin d'éviter les risques de dilatation différentielle.

De préférence, la brasure est disposée du côté de l'empilement. Ainsi la zone de chauffe est située au plus près de l'empilement.

Dans cet exemple le conducteur est disposé sous la forme d'une spirale carrée.

De manière très avantageuse, le câble électrique est reparti sur une surface correspondant à la surface des cellules électrochimiques afin d'optimiser le chauffage du dispositif. Dans l'exemple représenté, la plaque de serrage S101 comporte une partie principale 6 de forme carrée et des branches 8 en saillie de chaque côté de la partie principale pour le passage des tirants. Le câble électrique s'étend sur toute la surface de la partie principale quasiment jusqu'aux bords de celle-ci. Dans cet exemple, le câble électrique est réparti uniformément sur la surface, assurant une répartition uniforme du chauffage sur toute la surface de l'empilement.

Les extrémités de connexion 2.1, 2.2 du câble sortent latéralement de la plaque de serrage pour se raccorder électriquement au reste du système.

Sur les figures 4A et 4B, on peut voir une variante de réalisation d'une plaque de serrage S201 dans laquelle le câble électrique 2 présente une autre distribution.

Toute autre distribution du câble électrique est envisageable.

En fonctionnement endothermique, il apparaît une perte de chaleur importante au cœur de l'empilement. De préférence, la plaque présente une densité

élevée de conducteur électrique au centre de la plaque pour fournir une quantité de chaleur supérieure au centre de la plaque relativement aux bords de celle-ci.

L'évidement est par exemple réalisé par usinage.

5 A titre d'exemple, les plaques de serrage ont des dimensions dans le plan par exemple quelques centaines de mm, par exemple 200 mm × 200 mm et une épaisseur un à plusieurs dizaines de mm, par exemple 10 mm.

Dans les exemples représentés, un seul câble électrique par plaque est mis en œuvre, ce qui simplifie la connexion à la source de courant. Néanmoins on peut envisager de mettre plusieurs câbles par plaque répartis dans un plan ou dans plusieurs
10 plans. La mise en œuvre de plusieurs câbles présente l'avantage, dans le cas où un câble est défectueux, de permettre de continuer à fournir de la chaleur à l'empilement, d'autant plus qu'en général il n'est pas possible de retirer les plaques de serrage, la charge appliquée par celles-ci via les tirants ne pouvant pas être annulée sans rendre le dispositif inopérant.

15 De manière avantageuse, un ou des capteurs de température 10, 11, par exemple des thermocouples représentés sur la figure 4B, sont disposés dans chaque plaque de serrage. De préférence deux capteurs de température sont mis en œuvre, un capteur de température de sécurité 10 disposé au plus près du câble chauffant afin de contrôler la température du câble, et d'éviter sa surchauffe et sa dégradation, et un
20 capteur de température 11 destiné à la régulation et disposé de sorte à mesurer la température de la plaque, le capteur de régulation est disposé plus éloigné du câble chauffant, par exemple à quelques millimètres.

L'intégration de moyens de chauffage au plus près des cellules permet de maîtriser l'énergie qui est effectivement apportée à l'empilement. En outre, il n'y a
25 plus de pertes thermiques par rayonnement entre le four et le dispositif. Le chauffage est donc plus efficace.

En outre dans l'exemple particulier de la figure 2, l'intégration du ou des câbles dans les plaques de serrage permet de ne pas modifier l'encombrement du dispositif électrochimique et donc de permettre à celui-ci de remplacer des dispositifs
30 déjà en place.

Cependant, malgré la plus grande efficacité dans le chauffage de l'empilement obtenu par l'intégration des moyens de chauffage, il peut apparaître un gradient thermique dans l'empilement qui peut être dommageable au bon fonctionnement du système.

5 Selon l'invention, chaque élément chauffant intégré aux plaques de serrage peut être commandé séparément de sorte à permettre un apport de chaleur déterminé en fonction, par exemple, de l'emplacement de l'élément chauffant dans l'empilement et/ou du mode de fonctionnement choisi et/ou des caractéristiques de fonctionnement du système électrochimique.

10 Ainsi le système peut être commandé de sorte que la quantité de chaleur fournie par l'élément chauffant dans la plaque de serrage S101 soit différente de, ou identique à, celle fournie par l'élément chauffant dans la plaque de serrage S102.

Par exemple, lors de la mise en route du système, les deux éléments chauffants sont commandés de sorte à apporter la même quantité de chaleur afin d'avoir
15 une température homogène sur toute la hauteur de l'empilement et supprimer le gradient thermique entre les deux plaques terminales. Ce mode de fonctionnement peut être maintenu jusqu'à ce que l'empilement atteigne la température de fonctionnement.

Selon un autre exemple, les deux éléments chauffants sont commandés de sorte à fournir des quantités de chaleur différentes et à établir un gradient de
20 température au sein de l'empilement afin de compenser un gradient de température apparu lors du fonctionnement des cellules.

Le gradient de température maximal est de l'ordre de plusieurs dizaines de degré, par exemple 50°C, voire 100°C.

Par exemple, si une ou des cellules de l'empilement présentent des
25 performances réduites par rapport à d'autres cellules, la température ou niveau de cette ou ces cellules peut être différente de la température au niveau des cellules plus performantes, le ou les éléments chauffants au niveau de la ou des cellules moins performantes est ou sont commandés pour compenser la différence de température, et permettre d'atteindre une température homogène dans tout l'empilement.

L'apport de quantités de chaleur différentes par les éléments chauffants peut également être commandé lorsqu'une portion de l'empilement subit plus de perte thermique qu'une autre.

5 Par ailleurs, le système comporte des conduits d'alimentation C en gaz des cellules électrochimiques. Or les gaz pénétrant dans le système sont généralement à une température inférieure à la température de fonctionnement du système, par exemple de l'ordre de 500°C. Les conduits pénètrent dans l'empilement en général à une extrémité de celui-ci, l'arrivée des gaz tend alors à créer un gradient de température au sein de l'empilement. Le procédé de régulation selon l'invention permet de contrer
10 l'apparition de ce gradient thermique en commandant l'élément chauffant situé au plus près de l'arrivée des gaz d'alimentation pour réchauffer ceux-ci avant qu'ils ne pénètrent dans l'empilement.

Sur la figure 2, les conduits C traversent la plaque de serrage S102. L'élément chauffant E1 disposé dans cette plaque de serrage est commandé pour générer
15 plus de chaleur que l'élément chauffant dans la plaque de serrage S101, afin de compenser le puit thermique formé par les gaz d'alimentation.

La gestion différenciée des éléments chauffants permet d'homogénéiser plus finement la température de l'empilement et ainsi, d'une part d'optimiser le rendement du système par l'homogénéisation des performances de cellules, et d'autre
20 part de préserver l'empilement des contraintes mécaniques engendrées par les gradients thermiques.

La gestion différenciée permet en outre de prendre en compte le caractère exothermique de certains modes de fonctionnement dans la commande des éléments chauffants. Dans ces modes de fonctionnement un gradient de température
25 apparaît dans l'empilement qui peut être avantageusement compensé en commandant les éléments chauffants de manière adaptée.

En outre, il a été constaté que au sein de l'empilement même, des zones pouvaient avoir un fonctionnement endothermique et d'autres pouvaient avoir un fonctionnement exothermique, par exemple l'extrémité supérieure de l'empilement peut
30 avoir une fonction exothermique et l'extrémité inférieure de l'empilement peut avoir un

fonctionnement endothermique. En commandant chaque élément chauffant séparément, il est possible d'adapter l'apport thermique au besoin local de l'empilement.

5 Le mode de régulation de chacun des éléments chauffants peut être préétabli par l'expérimentation et/ou la simulation de manière à maximiser les rendements du système tout en préservant l'intégrité de l'empilement. Par exemple, la commande de l'élément de chauffage pour réchauffer les gaz d'alimentation peut être établie lors de la conception du système, le débit et la température des gaz d'alimentation étant sensiblement constante. L'unité de commande peut alors être programmée pour commander l'élément chauffant de sorte qu'il génère
10 systématiquement une quantité de chaleur donnée plus importante que l'autre élément chauffant.

Dans un autre exemple, le mode de régulation peut tenir compte de mesures en temps réel de caractéristiques de fonctionnement de l'empilement au cours du fonctionnement de celui-ci et générer des ordres aux éléments chauffants sur cette
15 base.

Par exemple des mesures de température au sein de l'empilement permettent de détecter l'existence d'un gradient thermique. Les éléments chauffants sont alors commandés pour compenser ce gradient thermique. D'autres caractéristiques du système peuvent être prises en compte pour commander les éléments chauffants. Par
20 exemple, il peut s'agir des caractéristiques courant/tension de une, plusieurs, ou toutes les cellules de l'empilement. Des moyens de mesure de température sont alors intégrés au sein de l'empilement.

Pour le réchauffage des gaz, il peut être prévu de lier la commande au débit des gaz d'alimentation et/ou leur température en entrée.

25 Ainsi l'apport de chaleur en différents endroits de l'empilement peut être ajusté au cours du fonctionnement du système de manière préétablie et/ou en continue. On peut envisager une gestion appliquant, dans un premier temps, un mode préétabli, par exemple pour atteindre la température de fonctionnement et dans un deuxième temps un mode ajustable en fonction des caractéristiques mesurées.

En outre, le mode de régulation dépend avantageusement du mode de fonctionnement du système, i.e. s'il fonctionne en mode SOFC ou SOEC.

De plus, au cours du fonctionnement on peut envisager de ne faire fonctionner que l'un des éléments chauffants, notamment dans le cas d'un système mettant une enceinte isolante thermique dans laquelle est isolé le dispositif électrochimique comme cela sera décrit ci-dessous en relation avec la figure 8. Par exemple, dans le cas d'un fonctionnement du système pour produire de l'hydrogène (SOEC), le fonctionnement étant endothermique, un apport de chaleur est en général assuré pendant tout le fonctionnement du système, celui-ci peut être assuré en fonctionnement stationnaire par l'élément chauffant intégré dans la plaque de serrage inférieure.

Dans le cas d'un fonctionnement du système pour produire de l'électricité pour lequel le fonctionnement est exothermique, il peut être prévu d'alimenter les fils chauffants des deux plaques de serrage pour atteindre la température de fonctionnement et, ensuite, de n'assurer un chauffage permanent dans la plaque de serrage inférieur que pour le réchauffage des gaz.

Dans le cas d'une enceinte isolante thermique très efficace, il peut être envisagé, en fonctionnement stationnaire ou stable, d'interrompre l'apport de chaleur par les éléments chauffants.

Sur la figure 5, on peut voir un autre exemple de réalisation de plaque de serrage S301 représentée schématiquement munie de moyens de chauffage H2. Les moyens de chauffage H2 comportent des éléments conducteurs électriques en forme de doigts ou pions 12, qui sont insérés latéralement dans les plaques de serrage comme cela est. Les plaques comportent dans leurs bords latéraux des logements 14, par exemple des alésages non débouchants dans lesquels sont montés des éléments conducteurs électriques dissipant de la chaleur. De préférence, les pions ou doigts sont répartis de manière uniforme dans toute la périphérie des plaques. De préférence, le montage des doigts se réalise à force dans les logements 14 afin d'assurer un bon contact thermique entre les doigts et la plaque et réduire les pertes thermiques. En variante, en particulier

dans la plaque de serrage supérieure, il peut être envisagé de disposer au moins une partie des doigts perpendiculairement au plan moyen de la plaque de serrage.

Le dispositif électrochimique comporte une deuxième plaque de serrage identique à la plaque de serrage S301. Une gestion différenciée des deux plaques de serrage est alors possible

Le plan moyen de la plaque de serrage est le plan auquel sont sensiblement parallèles les faces de plus grande surface de la plaque de serrage.

De préférence, sur la figure 5 tous les doigts ou pions de chauffants étant réparties de manière régulière dans la plaque de serrage S301, les doigts ou pions chauffants sont de préférence commandés pour générer la même quantité de chaleur afin d'assurer un chauffage uniforme dans toute la section transversale de la plaque de serrage.

Dans le cas d'une répartition non uniforme des doigts ou des pions, alors une gestion différenciée des différents pions peut être envisagée.

Sur la figure 6, on peut voir un autre exemple de réalisation avantageux de dispositif électrochimique D3, dans lequel les moyens de chauffage H3 sont rapportés sur les plaques de serrage à l'extérieur de celles-ci. Les moyens de chauffage comportent au moins une plaque de chauffage 16 représentée seule sur les figures 7A à 7C. Les éléments chauffants ainsi disposés permettent de maîtriser le gradient thermique dans toute la hauteur de l'empilement.

La plaque de chauffage 16 est par exemple fabriquée suivant le même procédé que les plaques de serrage des figures 2, 3A et 3B. La plaque de chauffage 16 comporte un évidement 16.1 formé dans une de ses faces de plus grande surfaces principales et un câble électrique 16.2 représenté en pointillés disposé dans l'évidement 16.1 et une brasure 16.3 est déposée dans l'évidement 16.1 sur le câble afin d'immobiliser le cordon dans l'évidement. Sur la figure 7B, la brasure n'est pas encore déposée.

La plaque 16 ainsi formée peut alors être montée en contact direct contre la face de plus surface extérieure d'une plaque de serrage S1. De préférence, afin d'assurer un très bon transfert thermique entre la plaque chauffante 16 et la plaque de

serrage S2, les faces en contact présentent une très bonne planéité. Par exemple, la plaque de chauffage est mise en contact avec la plaque de serrage de sorte à pouvoir être amovible facilement, i.e. sans être fixée de manière définitive à celle-ci, tout en bénéficiant des moyens de chauffage intégrés à l'empilement. En variante, une couche de

5 matériau ductile offrant une bonne conductivité thermique, par exemple une pâte d'or, est interposée entre la plaque de serrage et la plaque de chauffage, ce qui permet d'améliorer le contact thermique entre la plaque de chauffage et la plaque de serrage, et compenser les défauts de planéité.

En variante, la plaque de chauffage comporte des doigts ou pions chauffants comme dans l'exemple représenté sur la figure 5. Les doigts ou pions peuvent être montés dans les bords latéraux et/ou à travers la face principale extérieure de la plaque de chauffage.

10

La mise en œuvre de une ou plusieurs plaques de chauffage rapportées sur les plaques de serrage permet d'équiper des dispositifs électrochimiques déjà fabriqués et pour lesquels le retrait des plaques de serrage, soit pour les remplacer par des plaques de serrage avec chauffage intégré, soit pour introduire des plaques de chauffage intercalaire n'est pas possible.

15

Sur la figure 6, on peut voir les conduits d'alimentation en gaz et de collecte des gaz C et le câble 15 de connexion électrique à une plaque terminale T

En variante, les moyens de chauffage peuvent être intégrés dans l'empilement sous forme de plaques rapportées dans l'empilement. Par exemple, les moyens de chauffage comportent des plaques intercalaires dans lesquelles est intégré un câble chauffant, ces plaques sont disposées entre une plaque de serrage et une plaque terminale.

20

Selon une autre variante, les plaques intercalaires sont disposées chacune entre deux cellules électrochimiques élémentaires. L'insertion de plaques chauffantes intercalaires permet de réduire les gradients thermiques verticaux au sein de l'empilement. Dans cette variante, soit les plaques intercalaires remplacent des interconnecteurs, soit des moyens de connexion électriques extérieurs permettent

25

30 d'assurer la connexion électrique entre les cellules.

Un ou des capteurs de température de sécurité et/ou de régulations peuvent être avantageusement disposés dans les plaques de chauffage.

Des thermocouples sont avantageusement disposés dans le ou les plaques de chauffage 16 ou dans la ou les plaques intercalaires.

5 Suivant le dispositif électrochimique réalisé, si celui-ci ne requiert pas l'application d'une force de serrage dans la direction de l'empilement, les plaques de serrage peuvent être omises.

10 Il sera compris que les différents exemples des figures 1 à 6 peuvent être combinés. Par exemple les moyens de chauffage peuvent comporter un ou des conducteurs dans une plaque de serrage uniquement et dans une plaque intercalaire. Ou encore les moyens de chauffage comportent une plaque chauffante 16 et une plaque de serrage avec les conducteurs chauffants intégrés.

15 De manière préférée, le dispositif électrochimique est disposé dans une enceinte de sorte à réduire les pertes énergétiques, notamment thermiques et à optimiser le fonctionnement du dispositif. Par exemple les parois de l'enceinte comportent un ou des matériaux isolants fibreux comprenant du SiO₂, du CaO et du MgO ou un ou des matériaux de type béton léger.

20 Sur la figure 8, on peut voir une représentation schématique d'une installation comprenant un dispositif électrochimique selon l'invention, par exemple le dispositif D2, disposé dans une enceinte 17, l'enceinte étant représentée en coupe.

L'enceinte comporte une sole 18 sur laquelle est disposé le dispositif électrochimique, des parois latérales 20 et une paroi supérieure 22 définissant un volume fermé isolant thermiquement le dispositif électrochimique de l'environnement extérieur.

25 L'enceinte, en particulier les parois latérales 20 et la paroi supérieure 22 peuvent être réalisées d'un seul tenant ou en plusieurs parties assemblées les unes aux autres. Des ouvertures 24 sont prévues dans l'enceinte pour le passage des tubes et des connecteurs électriques. Les jeux entre les contours des ouvertures et les tubes et les connecteurs sont avantageusement comblés par un matériau isolant thermique. De manière très avantageuse, les connexions fluidiques et les connexions électriques sont
30 réalisées à travers la sole 18 réduisant encore davantage les fuites thermiques.

De préférence, le contour intérieur de l'enceinte est conforme à la forme extérieure du dispositif électrochimique et délimite avec la surface extérieure du dispositif un jeu réduit. Ceci permet à la paroi intérieure de l'enceinte de réfléchir plus efficacement la chaleur émise par le dispositif électrochimique en direction dudit ensemble, et par voie de conséquence, permet de mettre en œuvre des moyens de chauffage de puissance réduite par rapport à ceux traditionnellement utilisés dans ce type d'applications.

Par ailleurs, la combinaison de moyens de chauffage électrique intégrés et d'une enceinte isolante électrique contribue également à réduire les gradients thermiques dans la direction de l'empilement, et à permettre une homogénéisation de la température au sein du dispositif électrochimique, et ainsi améliorer le rendement de ce dernier.

Cette homogénéisation de la température permet d'appliquer une consigne de chauffe aux conducteurs externes intégrés proche de la température de chauffe souhaitée pour l'empilement. Ainsi on limite les risques d'endommagement des éléments du dispositif par surchauffe, notamment des éléments dans la partie supérieure de l'empilement.

Un matériau réfléchissant sur la paroi interne de l'enceinte pourrait être prévu.

De préférence un espace libre est maintenu entre le dispositif électrochimique et la paroi intérieure de l'enceinte pour permettre la détection d'une fuite sur l'empilement. En général, de l'air balaye l'enceinte pour diluer et évacuer les éventuelles fuites d'hydrogène de l'empilement. En outre, il est préférable d'éviter tout contact entre l'enceinte et l'empilement pour réduire le risque de court-circuit.

Un ou des capteurs peut ou peuvent être porté(s) par l'enceinte ou disposé(s) dans l'espace entre l'enceinte et le dispositif électrochimique, il peut s'agir de capteur de température pour réguler la température du dispositif, de capteur de gaz pour détecter une fuite dans le dispositif...

Le dispositif électrochimique selon l'invention présente l'avantage d'être très compact car il ne requiert pas d'être disposé dans un four. En outre il est très

facilement utilisable, en effet il peut être aisément connecté aux quatre conduits d'alimentation et de collecte de gaz et à des alimentations électriques pour le système de chauffage intégré et les plaques terminales. Ce dispositif est alors de type « plug and play », i.e. branche et fonctionne.

5 Dans le cas où le dispositif est logé dans une enceinte, celle-ci est avantageusement de taille réduite puisqu'elle est conformée à la forme du dispositif ce qui est aisément réalisable. L'enceinte peut être assemblée autour du dispositif, contrairement à un four qui comporte sur ses parois intérieures des résistances électriques. De plus les parois sont d'épaisseur réduite car elles ne comportent pas de
10 résistances électriques.

La description de la gestion différenciée des éléments chauffants d'un système sans enceinte s'applique à la gestion différenciée des éléments chauffant d'un système avec enceinte.

15 Dans les exemples des figures 2, 5 et 6 les éléments chauffants sont disposés dans les plaques de serrage. En variante, en plus des éléments chauffants dans les plaques de serrage, un ou des éléments chauffants sont disposés entre les cellules électrochimiques pour permettre une gestion encore plus fine de la température au sein de l'empilement. Le nombre d'éléments chauffants est choisi en tenant compte de l'épaisseur supplémentaire impliquée, de la consommation électrique qui en résulte, des
20 sources de défaillance potentielles.

25 Dans les exemples de systèmes décrits, les éléments chauffants sont des éléments électriques. La mise en œuvre de moyens de chauffage de type à effet Joule présente l'avantage de permettre un contrôle aisé de l'énergie thermique générée. D'autres moyens de chauffage peuvent être envisagés comme par exemple le chauffage au moyen de la circulation d'un gaz. Néanmoins ce type de chauffage présente une moins bonne réactivité que des moyens électriques.

Les éléments chauffants peuvent présenter des puissances différentes des capacités à générer de la chaleur différentes. Par exemple dans un empilement comportant des plaques de serrage avec éléments chauffants et des plaques chauffantes

intercalaires, il peut être envisagé que les éléments chauffants dans les plaques intercalaires présentes des puissances différentes compatibles avec les besoins.

Dans les exemples de régulation décrits, on cherche à réduire le gradient thermique voire à l'annuler. Néanmoins il peut être envisagé d'imposer des commandes aux éléments chauffants de sorte à créer un gradient thermique au sein de l'empilement. Un procédé de régulation permettant l'établissement d'un tel gradient ne sort pas du cadre de la présente demande. Par exemple, une telle régulation peut être mise en œuvre lorsque l'une des extrémités de l'empilement fonctionne mieux ou moins bien que l'autre, la température de cette extrémité peut alors être diminuée ou augmentée respectivement pour uniformiser les performances des cellules de l'empilement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de régulation thermique d'un système électrochimique comprenant un empilement de n cellules électrochimiques, n étant un entier supérieur ou égal à 1, et au moins $n-1$ plaques d'interconnexion interposées entre les cellules électrochimiques, des moyens d'alimentation en gaz des cellules électrochimiques et des moyens de collecte de gaz produits par les cellules électrochimiques, des moyens de connexion électrique du système vers l'extérieur, dans lequel le dispositif électrochimique comporte également des moyens de chauffage (H, H1, H2, H3) intégrés à l'empilement, lesdits moyens de chauffage comportant au moins un premier et un deuxième élément chauffant, lesdits premier et deuxième éléments chauffants étant électriques, le premier élément chauffant étant disposé dans un premier emplacement de l'empilement et le deuxième élément chauffant étant disposé dans un deuxième emplacement de l'empilement, comportant :
- 15 l'application d'une première commande au premier élément chauffant et d'une deuxième commande au deuxième élément chauffant, lesdites première et deuxième commandes étant déterminées de sorte à maintenir un gradient thermique dans l'empilement dans la direction de l'empilement sensiblement à une valeur donnée.
- 20 2. Procédé de régulation selon la revendication 1, dans lequel les première et deuxième commandes varient au cours du fonctionnement du système.
- 25 3. Procédé de régulation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le premier emplacement est situé au niveau d'une extrémité de l'empilement par laquelle pénètrent des conduits d'alimentation en gaz des cellules, les gaz étant à une température inférieure à la température de fonctionnement du système, procédé dans lequel la première commande est telle que le premier élément génère une quantité de chaleur suffisante pour compenser la baisse de température due à l'alimentation en gaz et maintenir le gradient thermique sensiblement à la valeur donnée.

4. Procédé de régulation selon la revendication précédente, dans lequel la détermination de la première commande prend en compte la ou les températures des gaz d'alimentation et/ou leurs débits.

5 5. Procédé de régulation selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel au moins dans une phase de démarrage du système, les première et deuxième commandes sont telles que les premier et deuxième éléments chauffants sont à la même température, jusqu'à ce que le système atteigne sa température de fonctionnement.

10 6. Procédé de régulation selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la première et/ou la deuxième commande est ou sont déterminées et/ou modifiées en fonction de mesure de caractéristiques de fonctionnement du système.

15 7. Procédé de régulation selon la revendication précédente comportant :

l'étape de mesure des températures dans au moins deux zones distinctes de l'empilement,

l'étape de comparaison de la différence des températures des deux zones par rapport à une valeur seuil,

20 l'étape de détermination ou de modification de la première et/ou de la deuxième commande au vu de l'étape de comparaison.

25 8. Système électrochimique comportant au moins un dispositif électrochimique comprenant un empilement de n cellules électrochimiques à oxydes solides, n étant un entier supérieur ou égal à 2, et au moins $n-1$ plaques d'interconnexion interposées entre les cellules électrochimiques, des moyens d'alimentation en gaz des cellules électrochimiques et des moyens de collecte de gaz produits par les cellules électrochimiques, des moyens de connexion électrique du système vers l'extérieur, dans lequel le dispositif électrochimique comporte également des moyens de chauffage (H, H1, H2, H3) intégrés à l'empilement, lesdits moyens de chauffage comportant au moins un

30

premier et un deuxième élément chauffant, lesdits éléments chauffants étant électriques, le premier élément chauffant étant disposé dans un premier emplacement de l'empilement et le deuxième élément chauffant étant disposé dans un deuxième emplacement de l'empilement, ledit système comportant également des moyens de commande configurés pour commander séparément le premier élément chauffant et le deuxième élément chauffant de sorte à permettre un apport de chaleur différent entre le premier emplacement et le deuxième emplacement.

9. Système électrochimique selon la revendication 8, dans lequel les n cellules électrochimiques sont des cellules électrochimiques à oxydes solides.

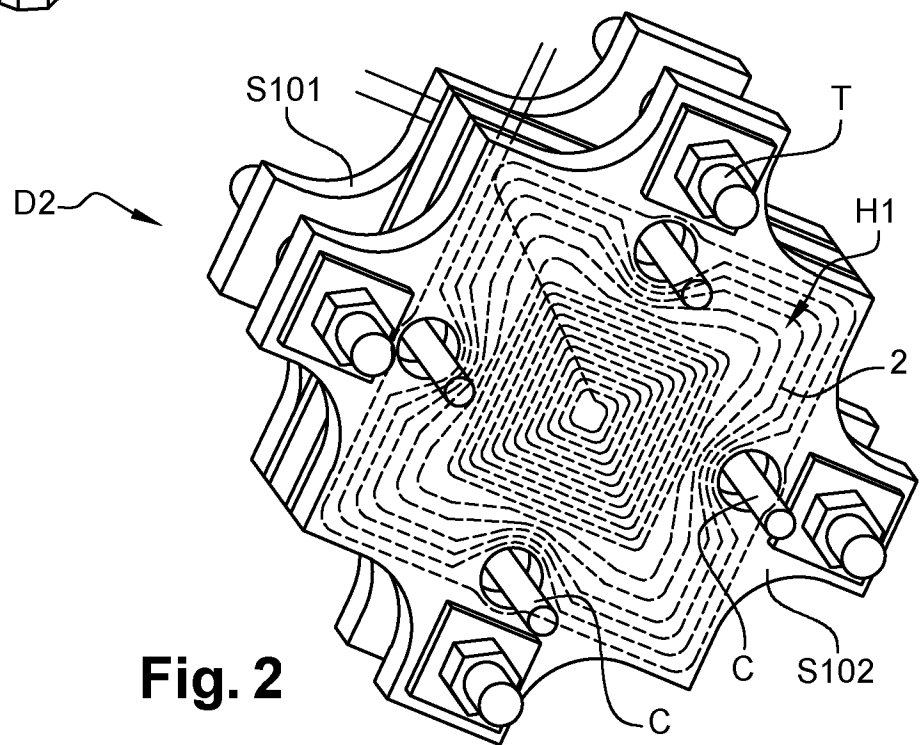
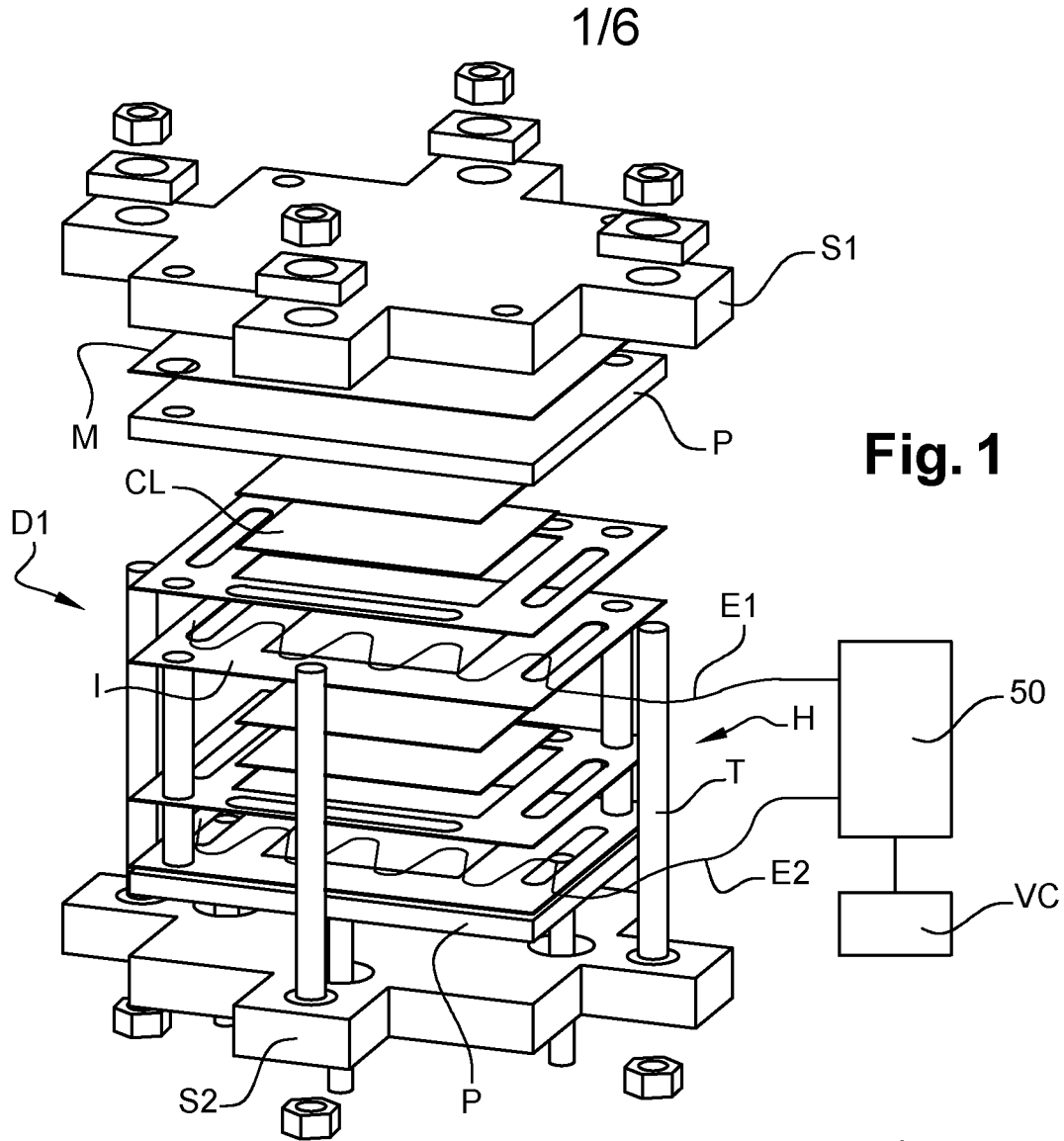
10. Système électrochimique selon la revendication 8 ou 9, dans lequel les moyens de commande commandent les éléments chauffants selon un mode prédéterminé lors de la conception du système électrochimique.

11. Système électrochimique selon l'une des revendications 8 à 10, comportant des moyens de mesure de la température dans au moins des première et deuxième zones distinctes de l'empilement, et dans lequel les moyens de commande commandent les éléments chauffants de sorte à réduire le gradient thermique dans la direction de l'empilement.

12. Système électrochimique selon l'une des revendications 8 à 11, dans lequel les premier et deuxième éléments chauffants sont disposés chacun dans une plaque, dite plaque de chauffage, disposée dans l'empilement ou sur l'empilement.

13. Système électrochimique selon la revendication 12, dans lequel les plaques de chauffage sont disposées chacune à une extrémité de l'empilement dans la direction de l'empilement.

14. Système électrochimique selon l'une des revendications 8 à 13, comportant deux plaques de serrage (S1, S2, S101, S102, S201, S301) disposées chacune à une extrémité de l'empilement dans la direction de l'empilement et des moyens coopérant avec les plaques pour appliquer un effort de serrage aux n cellules et n-1 interconnexions.
15. Système électrochimique selon les revendications 13 et 14, dans lequel chaque plaque de chauffage est formée par une plaque de serrage.
16. Système électrochimique selon les revendications 12 et 14, dans lequel chaque plaque de chauffage est en appui contre une plaque de serrage, avantageusement contre sa face extérieure.
17. Système électrochimique selon l'une des revendications 8 à 16, comportant une enceinte (17) isolante thermique définissant un espace intérieur recevant le dispositif électrochimique et l'isolant thermiquement de l'extérieur.



2/6

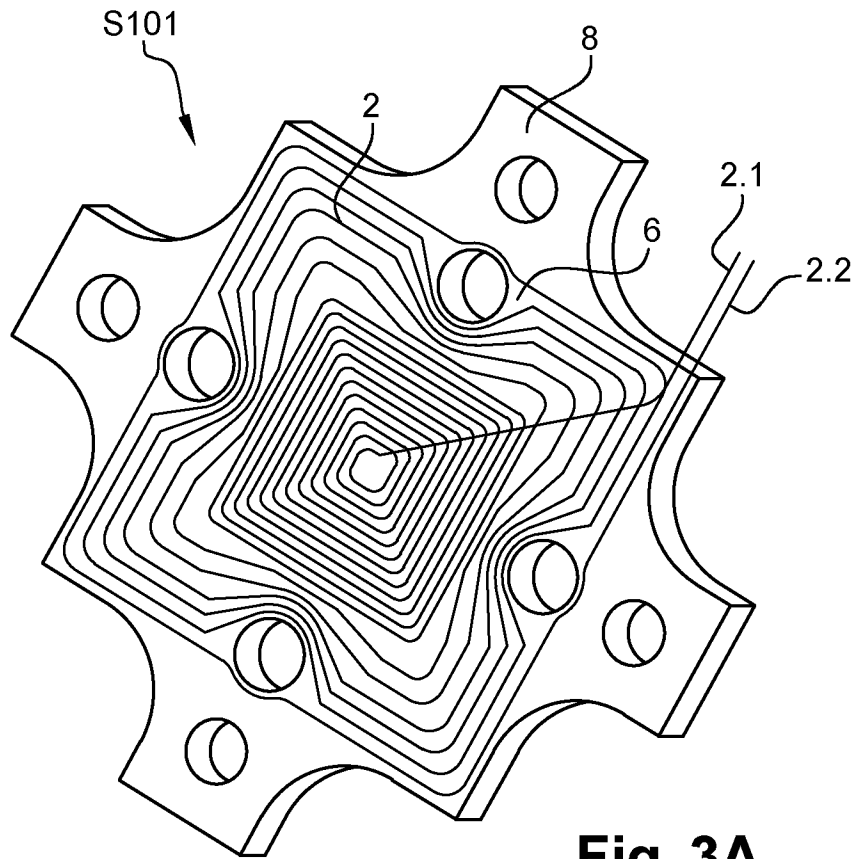


Fig. 3A

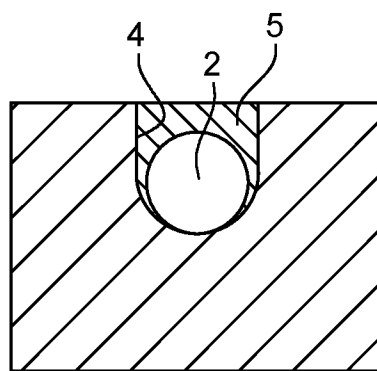


Fig. 3B

3/6

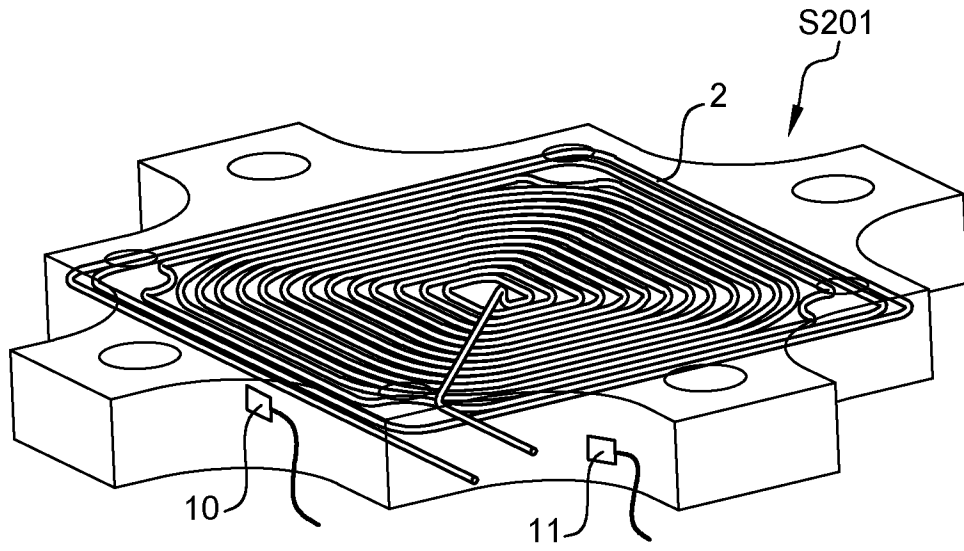


Fig. 4A

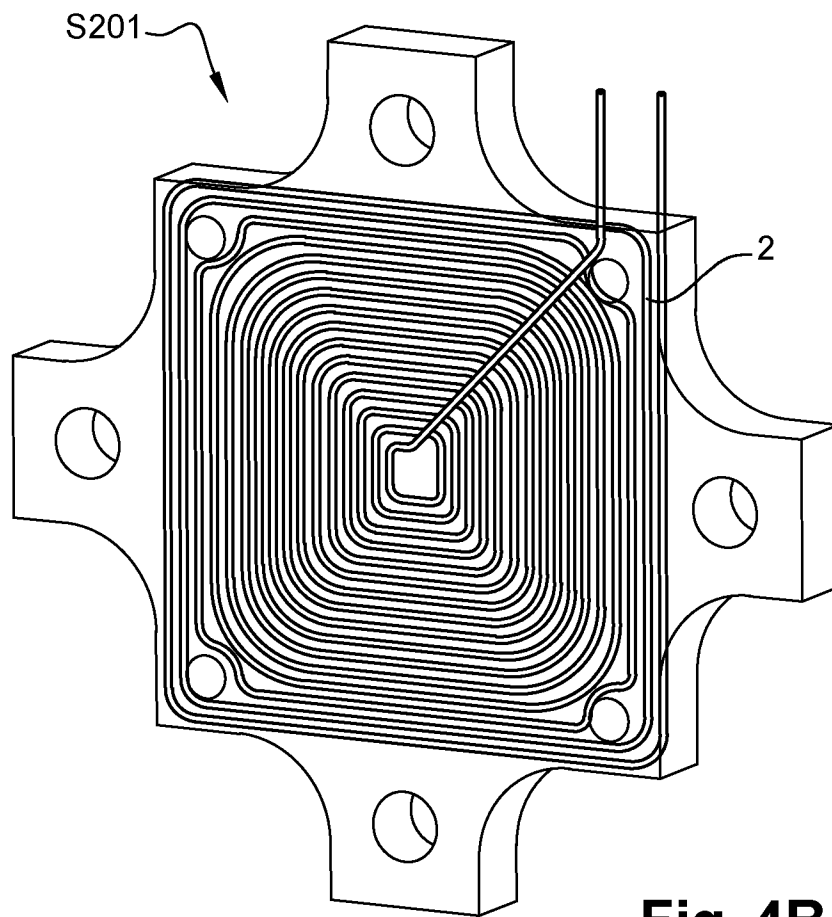


Fig. 4B

4/6

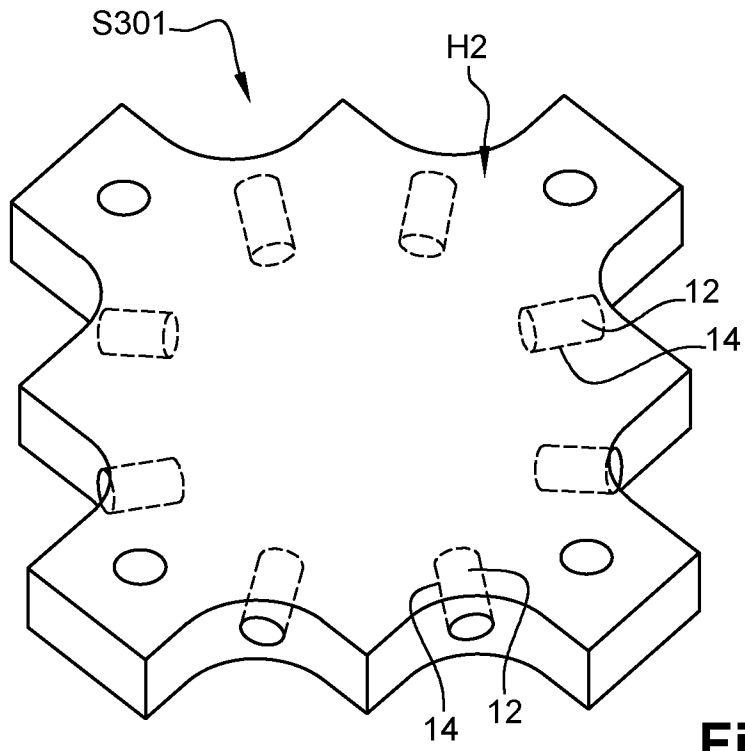


Fig. 5

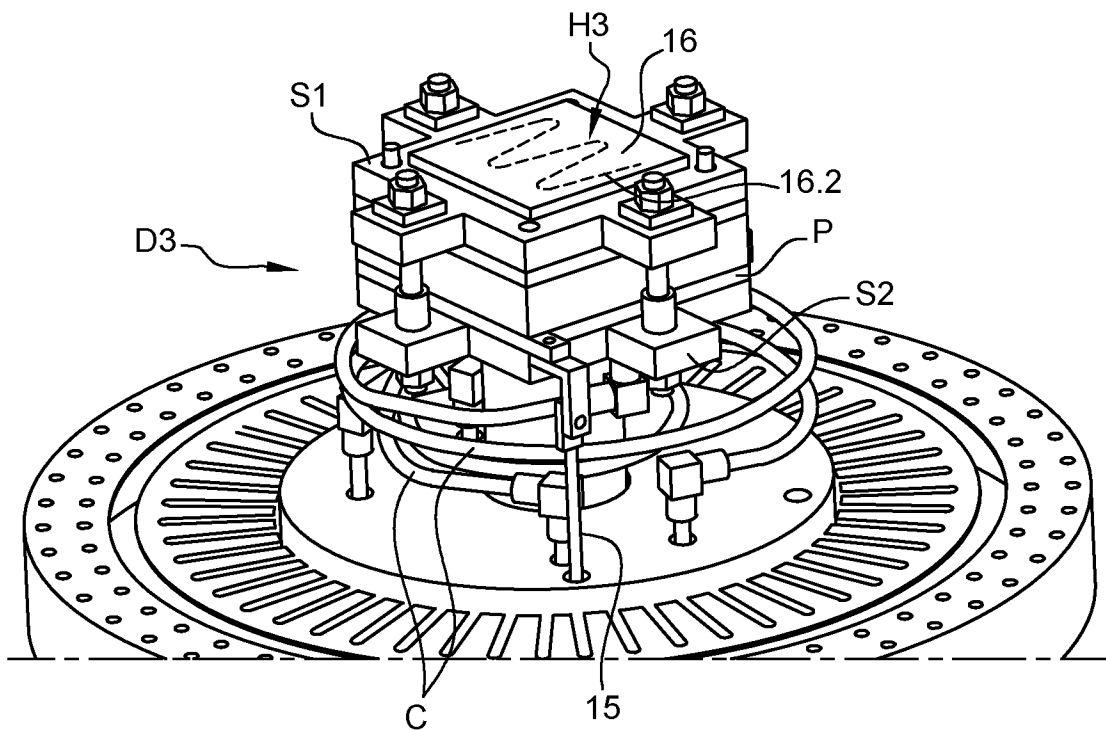


Fig. 6

5/6

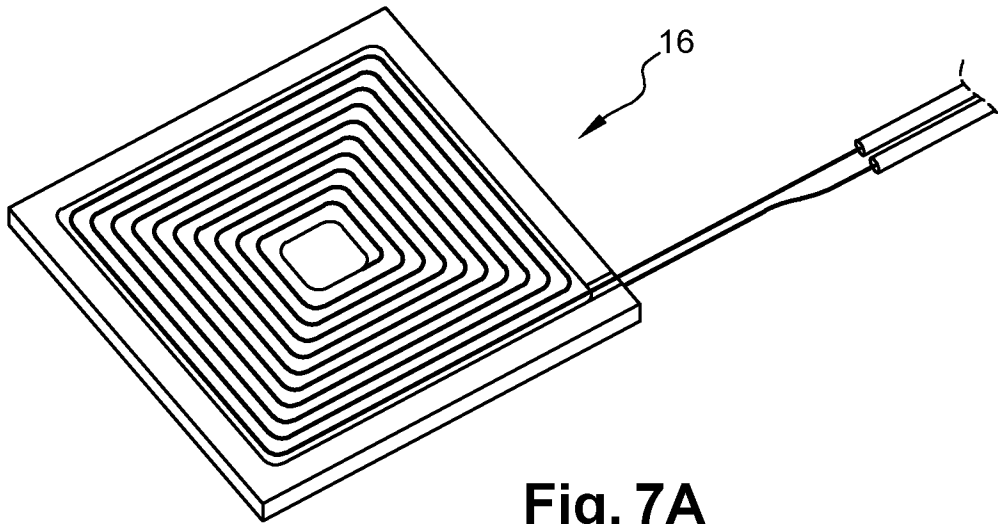
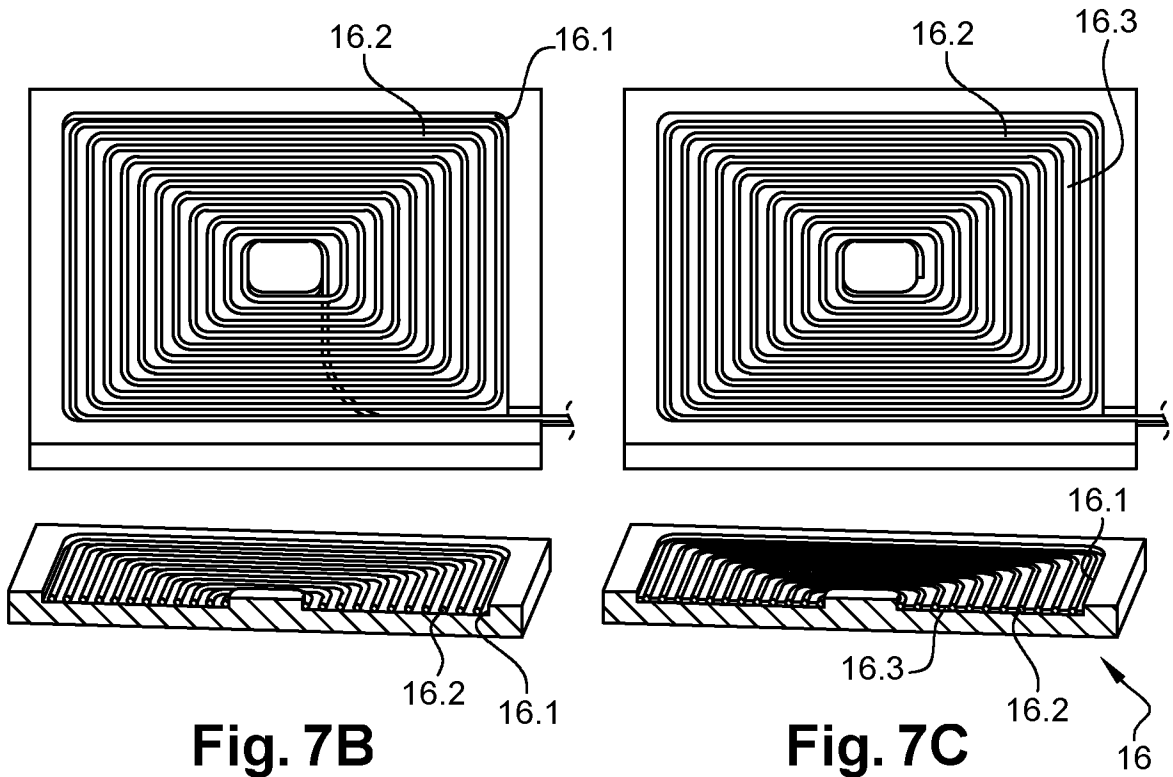


Fig. 7A



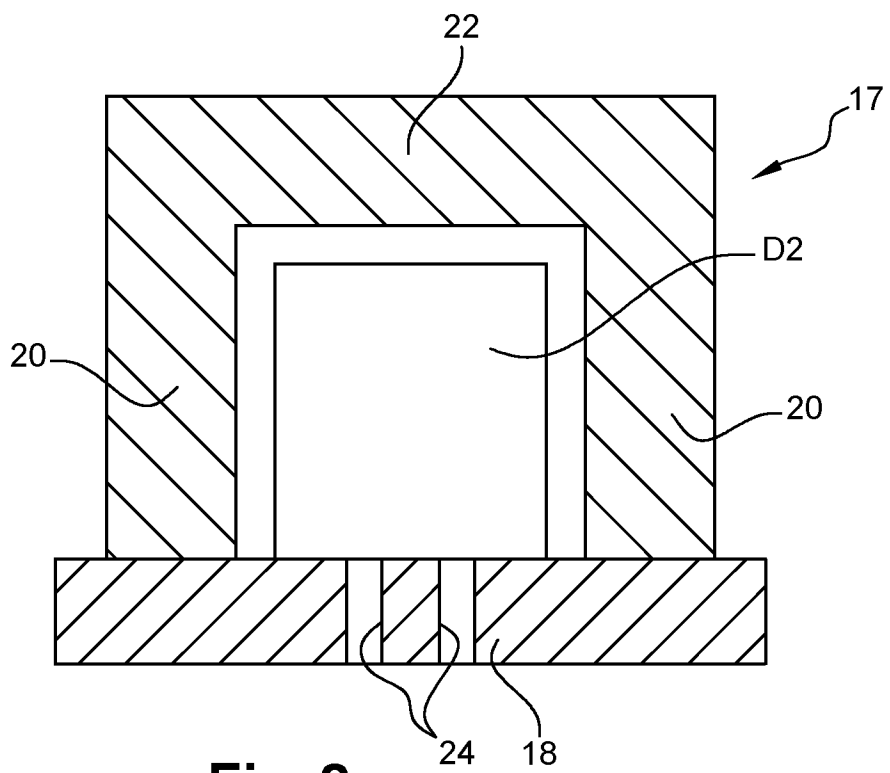


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 8/04701</i> (2016.01)i; <i>C25B 15/02</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/04</i> (2006.01)i; <i>C25B 9/18</i> (2006.01)i; <i>H01M 8/04007</i> (2016.01)i; <i>H01M 8/2428</i> (2016.01)i; <i>H01M 8/124</i> (2016.01)n; <i>H01M 8/248</i> (2016.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M; C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2980904 A1 (NGK SPARK PLUG CO [JP]) 03 February 2016 (2016-02-03) paragraphs [0003] - [0005], [0008] - [0010], [0020], [0050] - [0053], [0083] - [0108]; figures 5-6, 13-16	1-17
A	FR 2985522 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 July 2013 (2013-07-12) the whole document	1-17
A	US 3623913 A (ADLHART OTTO J ET AL) 30 November 1971 (1971-11-30) the whole document	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 26 February 2020		Date of mailing of the international search report 06 March 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Kuhn, Tanja Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052533

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2980904	A1	03 February 2016	CA	2907951	A1	02 October 2014
				CN	105103358	A	25 November 2015
				DK	2980904	T3	14 June 2018
				EP	2980904	A1	03 February 2016
				JP	5712334	B2	07 May 2015
				JP	WO2014156314	A1	16 February 2017
				KR	20150135501	A	02 December 2015
				US	2016056492	A1	25 February 2016
				WO	2014156314	A1	02 October 2014
				<hr/>			
FR	2985522	A1	12 July 2013	BR	112014017065	A2	13 June 2017
				DK	2802685	T3	04 July 2016
				EP	2802685	A1	19 November 2014
				FR	2985522	A1	12 July 2013
				JP	6124923	B2	10 May 2017
				JP	2015505344	A	19 February 2015
				KR	20140114021	A	25 September 2014
				US	2015004510	A1	01 January 2015
				WO	2013104667	A1	18 July 2013
				<hr/>			
US	3623913	A	30 November 1971	CH	541234	A	31 August 1973
				DE	2045632	A1	25 March 1971
				GB	1292709	A	11 October 1972
				JP	S5137414	B1	15 October 1976
				NL	7013774	A	22 March 1971
				NO	134887	B	20 September 1976
				SE	371911	B	02 December 1974
				US	3623913	A	30 November 1971

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052533

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M8/04701 C25B15/02 C25B1/04 C25B9/18 H01M8/04007 H01M8/2428 ADD. H01M8/124 H01M8/248 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M C25B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
X	EP 2 980 904 A1 (NGK SPARK PLUG CO [JP]) 3 février 2016 (2016-02-03) alinéas [0003] - [0005], [0008] - [0010], [0020], [0050] - [0053], [0083] - [0108]; figures 5-6, 13-16 -----	1-17	
A	FR 2 985 522 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 juillet 2013 (2013-07-12) le document en entier -----	1-17	
A	US 3 623 913 A (ADLHART OTTO J ET AL) 30 novembre 1971 (1971-11-30) le document en entier -----	1-17	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:			
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">26 février 2020</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">06/03/2020</p>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Kuhn, Tanja</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052533

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2980904	A1	03-02-2016	CA 2907951 A1	02-10-2014
			CN 105103358 A	25-11-2015
			DK 2980904 T3	14-06-2018
			EP 2980904 A1	03-02-2016
			JP 5712334 B2	07-05-2015
			JP W02014156314 A1	16-02-2017
			KR 20150135501 A	02-12-2015
			US 2016056492 A1	25-02-2016
			WO 2014156314 A1	02-10-2014

FR 2985522	A1	12-07-2013	BR 112014017065 A2	13-06-2017
			DK 2802685 T3	04-07-2016
			EP 2802685 A1	19-11-2014
			FR 2985522 A1	12-07-2013
			JP 6124923 B2	10-05-2017
			JP 2015505344 A	19-02-2015
			KR 20140114021 A	25-09-2014
			US 2015004510 A1	01-01-2015
			WO 2013104667 A1	18-07-2013

US 3623913	A	30-11-1971	CH 541234 A	31-08-1973
			DE 2045632 A1	25-03-1971
			GB 1292709 A	11-10-1972
			JP S5137414 B1	15-10-1976
			NL 7013774 A	22-03-1971
			NO 134887 B	20-09-1976
			SE 371911 B	02-12-1974
			US 3623913 A	30-11-1971
