

THÈSE

présentée
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE
Spécialité : Génie Electrique

par

Rémi SAISSET

Agrégé de Génie Electrique de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan
DEA Génie Electrique

**Contribution à l'étude systémique de dispositifs
énergétiques à composants électrochimiques.**

**Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible,
accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire**

Soutenue le 2 Avril 2004 devant le jury composé de

M. Yves BRUNET	Président
M. Maurice COMTAT	Rapporteur
M. Jean Marie KAUFFMANN	Rapporteur
M. Bernard DAVAT	Rapporteur
M. Stéphan ASTIER	Examineur, Encadrant
M. Christophe TURPIN	Examineur, Encadrant
M. Michel PLANTEVIN	Invité, Société Héliion

Cette thèse constitue une contribution à l'étude des systèmes de conversion d'énergie électrique avec composants électrochimiques. La démarche retenue, systémique, exploite le caractère unifiant du formalisme Bond Graph pour modéliser tous les composants et les systèmes étudiés. Un état de l'art des composants électrochimiques de stockage et de production décentralisée d'énergie électrique met en exergue des phénomènes communs en vue d'une « modélisation générique orientée système ». Les modèles de piles à combustible (PAC) à oxyde solide (SO) ou à membrane polymère échangeuse de protons (PEM) et d'accumulateurs Lithium-Ion, spécifiquement développés en collaboration avec des spécialistes de l'électrochimie, représentent explicitement au niveau macroscopique les phénomènes de conversion, réactionnels et dissipatifs, couplés dans les domaines chimique, thermodynamique, électrique et thermique. Ces modèles sont exploités pour étudier la modularité des composants, notamment les déséquilibres électriques et thermiques dans les associations série ou parallèle de piles à combustible. La démarche est ensuite appliquée à l'étude des architectures et de la gestion d'énergie de groupes électrogènes à PAC-PEM et à stockage en accumulateurs ou en supercondensateurs. Les notions de pilotage de la PAC « en tension », « en courant » ou « au fil de la consommation » sont définies et étudiées. Des essais de caractérisation et de fonctionnement menés sur des dispositifs expérimentaux spécialement réalisés valident les résultats théoriques. Pour finir, une étude originale de gestion d'énergie globale, menée sur le véhicule solaire « Solelhada », illustre la pertinence de la démarche sur un système complexe, photovoltaïque, autonome et mobile, modélisé dans son ensemble.

Mots Clés

- Modélisation
- Systémique
- Bond Graph
- Stockage électrochimique
- Pile à combustible
- Accumulateur Lithium-Ion
- Groupe électrogène
- Générateur photovoltaïque

ABSTRACT

This thesis is a contribution to the study of electric power conversion systems including electrochemical devices. A systemic approach draws advantage of the unified Bond Graph formalism in order to model every component as well as the whole system. A state of the art of electrochemical devices for decentralised electric energy generation and storage put emphasis on common phenomena with the aim of developing “system oriented” generic models. Solid Oxyde and Proton Exchange Fuel Cells (SOFC, PEMFC), as well as Lithium

Ion batteries, have been modelled through an efficient work with electrochemistry specialists. These models involve an explicit representation, at a macroscopic level, of conversion and irreversible phenomena linked to the chemical reaction and coupled together both in the hydraulic, chemical, thermodynamic, electric and thermal fields. These models are used to study the modularity of the components, particularly the electric and thermal imbalances in the series and parallel fuel cells associations. The systemic approach is also applied to the study of architectures and energy management of electric power generating units involving PEMFC and battery or supercapacitors storage. Different working conditions for the fuel cells are defined and studied, consisting in either voltage or current or power imposed by means of the storage and static converters environment. Identification of parameters and working tests are performed on specially developed test benches so as to validate theoretical results. At last, the method is applied to study a "sunracer", an original complex system with embedded photovoltaic generator, electrochemical storage and brushless wheel motor, wholly modelled in order to compare various energy management onboard the solar vehicle "Solelhada".

Keywords

-
- Modelling
 - Systemic
 - Bond Graph
 - Storage electrochemical component
 - Fuel cell
 - Lithium Ion accumulator
 - Electricity Generating Unit
 - Photovoltaic generator

AVANT-PROPOS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été conduits au Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle au sein du groupe « Système ». Ces travaux ont été financés par une allocation du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

Je tiens, tout d'abord à remercier M. Yvon CHERON, directeur du LEEI, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et M. Xavier ROBOAM de m'avoir accepté dans son équipe de travail.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury de thèse :

à M. Yves BRUNET, directeur du Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

à M. Maurice COMTAT, Professeur au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), à M. Bernard DAVAT, Professeur et Directeur de l'ENSEM de Nancy, ainsi qu'à M. Jean-Marie KAUFFMANN, Professeur et Directeur au L2ES à Belfort, pour avoir accepté d'être les rapporteurs du mémoire, pour l'intérêt qu'ils y ont porté, et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport.

à M. Michel PLANTEVIN, Ingénieur de l'entreprise Hélicon à Aix en Provence, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury en tant qu'invité, et d'avoir apporté une vision industrielle sur mes travaux.

à M. Stefan ASTIER, Maître de Conférences, Habilité à Diriger des Recherches au LEEI, pour m'avoir proposé un sujet de recherche passionnant, pour avoir su me guider dans mon travail, et pour m'avoir soutenu dans mes différentes initiatives. Je le remercie également pour son extrême gentillesse ainsi que pour sa bonne humeur communicative. De même, les différentes aventures solaires que nous avons partagées resteront longtemps dans ma mémoire.

à M. Christophe TURPIN, Chargé de Recherche au CNRS, qui a co-encadré ces travaux et auxquels il a apporté toute sa rigueur et son œil critique. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour le temps, la passion et l'enthousiasme dont il a fait preuve lors de la relecture de ce mémoire. Sa passion de la recherche et son dynamisme m'ont été d'une aide précieuse lors de ces trois ans de travaux. Je tiens ici à lui témoigner toute mon estime et ma

reconnaissance.

Mes remerciements vont également à M. Bernard LAFAGE, Maître de Conférences au LGC, pour son aide efficace dans les domaines de l'électrochimie et de la thermodynamique, ainsi que pour le temps passé sur les diverses expérimentations.

Je pense également à tout le personnel du LEEI, les enseignants, les chercheurs, le personnel administratif, les thésards, les stagiaires et plus particulièrement :

à Mesdames BODDEN, CHARRON, ESCAIG, PIONNIER et MEBREK pour leur travail indispensable au fonctionnement du LEEI.

à Jean-Baptiste DALZOVO dit «JB» pour son aide précieuse et la bonne humeur qu'il véhicule dans les couloirs du LEEI.

à messieurs Jean-Marc BLAQUIERE et Didier GINIBRIERE (ailier international de rugby) qui m'ont été d'un grand secours pour la conception et la réalisation de mes montages expérimentaux.

à toute l'équipe de l'aventure SOLELHADA avec qui j'ai écumé les routes de France, de Navarre et des antipodes, et particulièrement à M. Michel LAJOIE-MAZENC pour m'avoir protégé tout au long de ces périples.

à l'ensemble des thésards et plus particulièrement à Guillaume FONTES pour son aide dans l'étude de la Pile à Combustible, Didier FLUMIAN pour ses conseils expérimentaux et son franc-parler, aux anciens, Laurent PEYRAS (dit Pinpin), Jérôme FADAT, Patrice LORENDAUX, Dominique ESCANDE, Jérôme VALLON, aux nouveaux, Jérôme DUVAL, Christophe VIGUIER (Monsieur pétanque), Sylvain CANAT, et à ceux de ma génération Lauric GARBUIO dont la gentillesse est toujours d'un grand réconfort, aux membres de mon bureau Jérôme LACHAIZE et Laurent GASC (toujours chaud-bouillant de Bayonne à Toulouse) que je remercie de leur patience, et bien sûr à mon collègue et complice Nicolas ROUX pour son aide aussi bien en recherche qu'en enseignement (et non, on n'était pas pacsé !).

à mes étudiants de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} année à l'ENSEEIH pour les excellents moments passés en salle de TP et ailleurs.

Je tiens aussi à remercier tous les amis qui m'ont soutenu durant ces travaux (dans les bons et mauvais moments), notamment les grenoblois Fabien AESCHLIMANN (ouffff écrit sans

faute), Juliette JOUHET (sa future femme à qui je souhaite plein de bonheur) et bien sûr Nicolas LAVERDURE (pour ces merveilleuses années de collocation, son soutien et les voyages formidables), les parisiens Laurent CABARET et sa famille et le niçois Sébastien WYBO (mon cher binôme, toujours à la bourre), aux toulousains Christelle MICHEL, Lise BAIGET, Stéphane NARBONNET, Laurent BERTRANDIAS, Frédéric MELEUX, Christophe BLANQUEVAIN que j'ai rencontrés grâce à notre maître à tous Hervé RAYNAUD et bien sûr Nicolas ROUX avec qui nos soirées épicuriennes ont toujours été merveilleuses et enrichissantes et enfin à tous les amis que j'ai rencontrés en 3 ans Anne LE DEUN, Christophe LUC, Stéphanie COLNET, Adil MISSOUM, Jean François BIZET, Jean François YVART, Pauline BRANDAO, Christophe ANGLADE, Christine BRIOTET, Cyril PIENNE, Marina PECH, Laurence GARNIER et tous les autres qui m'ont beaucoup apporté par leur soutien et nos longues discussions orales ou écrites.

Je souhaite également remercier tous les enseignants qui m'ont formé et donné la vocation de mon futur métier de professeur, à l'ENSEEIH, à l'ENS de Cachan, en classe préparatoire au Lycée Pierre de Fermat de Toulouse, au lycée Antoine Bourdelle, au collège Olympe de Gouges et à l'école Jules Guesde de Montauban.

Je finirai ces longs remerciements (proportionnels à la thèse) par mes parents, mes grands-parents, mon frère et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes études, et à qui je dois tout. Et enfin, un énorme merci à ma compagne qui m'apporte tant !

à mes parents

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS

INTRODUCTION GENERALE

I. Chapitre I	23
I.1. Un état de l'art des composants électrochimiques de stockage et de production décentralisée d'énergie électrique	24
I.2. Eléments technologiques des composants électrochimiques considérés	28
I.2.1. Les piles à combustible	28
I.2.2. Les accumulateurs au plomb	34
I.2.3. Les accumulateurs Lithium-Ion	40
I.2.4. Les supercondensateurs	44
I.3. Approche thermochimique des phénomènes physico-chimiques dans les sources électrochimiques	49
I.3.1. Tension à vide	49
I.3.2. Tension en charge (hors équilibre thermodynamique)	57
I.4. Les rendements	81
I.4.1. Rendements des piles à combustible	82
I.4.2. Rendements des accumulateurs	86
I.4.3. Les supercondensateurs	89
I.4.4. Conclusion	93
I.5. Conclusion	94
II. Chapitre II	99
II.1. Démarche de modélisation retenue	99
II.2. Les bond graphs	102
II.2.1. Principe des bond graphs	102
II.2.2. Eléments constitutifs d'un bond graph	103
II.2.3. La causalité	104
II.3. Modélisation bond graph d'une pile à combustible PEM	105
II.3.1. Hypothèses et domaines de validité du modèle	105
II.3.2. Phénomènes physico-chimiques	106
II.3.3. Phénomènes électrochimiques	113
II.3.4. Phénomènes thermiques	119
II.4. Méthodes de détermination des paramètres	122
II.4.1. Caractéristique tension-courant	122
II.4.2. Echelons de courant	123
II.4.3. Spectroscopie d'impédance	124
II.4.4. Essais thermiques	124
II.4.5. Mesures des grandeurs chimiques	125
II.4.6. Paramètres de la physique ou de la littérature	126
II.5. Identification et validation du modèle B.G. de PAC	127
II.5.1. Identifications des paramètres et validations expérimentales	127
II.5.2. Conclusion	132

II.6. modèle bond graph d'un accumulateur Lithium-Ion	133
II.6.1. Introduction	133
II.6.2. Phénomènes chimiques	134
II.6.3. Pertes d'activation	140
II.6.4. Capacité de double couche	141
II.6.5. Chutes ohmiques	141
II.6.6. Modèle thermique de l'accumulateur Lithium-Ion	143
II.6.7. Conclusion	144
II.6.8. Détermination des paramètres et validation du modèle d'accumulateur Lithium-Ion	145
II.7. Modèle bond graph d'un accumulateur au Plomb	149
II.7.1. Modélisation avec transfert de matière	149
II.7.2. Phénomènes chimiques	149
II.7.3. Résistance de surtension et capacité de double couche	152
II.7.4. Chutes ohmiques	152
II.7.5. Résultats de simulation	153
II.7.6. Conclusion	154
II.8. Conclusion	154
III. Chapitre III	157
III.1. Stockage dans les systèmes, stockage idéal	158
III.2. Couplage Energie - puissance, théorie de ragone	160
III.2.1. Sources d'énergie et de puissance	160
III.2.2. La théorie et le plan de Ragone	163
III.3. La modularité des sources électrochimiques	170
III.3.1. Modularité des piles à combustible	171
III.3.2. Modularité des accumulateurs Lithium-Ion	182
III.3.3. Modularité des supercondensateurs	185
III.3.4. Conclusion sur la modularité	189
III.4. Comportement électrique des sources électrochimiques au sein des systèmes	189
III.4.1. Comportement statique du supercondensateur	190
III.4.2. Comportement statique de l'accumulateur Lithium-Ion	191
III.4.3. Comportement statique de la pile à combustible	191
III.5. Conclusion	195
IV. Chapitre IV	197
IV.1. Introduction, objectifs	197
IV.2. Analyse de la problématique	198
IV.2.1. Architectures et degrés de liberté	199
IV.2.2. Elévation de tension	200
IV.2.3. Cahier des charges du démonstrateur	202
IV.3. Etude de l'onduleur élévateur de tension	202
IV.3.1. Principe de l'onduleur survolteur	202
IV.3.2. Dimensionnement, avantages et inconvénients	205
IV.3.3. Modélisation et simulation	205
IV.4. Etude des architectures envisageables	207
IV.4.1. Architecture à zéro degré de liberté	208
IV.4.2. Architecture à un degré de liberté à connexion directe du stockage	212
IV.4.3. Architecture à un degré de liberté à connexion directe de la PAC	214
IV.4.4. Choix de l'architecture et simulations finales	227
IV.5. Expérimentation	228
IV.5.1. Maquette	228
IV.5.2. Forme d'ondes	229
IV.6. Conclusions et perspectives	231

V. Chapitre V	233
V.1. Mise en situation	233
V.1.1. Le World Solar Challenge	233
V.1.2. L'essentiel du règlement	234
V.1.3. L'approche systémique	234
V.2. La modélisation du véhicule	237
V.2.1. La partie mécanique	238
V.2.2. La conversion électromécanique de l'énergie	241
V.2.3. Le générateur photovoltaïque	243
V.3. Validation du modèle et exploitations	251
V.3.1. Validation	251
V.3.2. Exploitations	253
V.4. Améliorations étudiées	259
V.4.1. Solutions envisageables	259
V.4.2. La maquette expérimentale	261
V.4.3. Simulation de l'amélioration proposée	269
V.4.4. Etude de mise en œuvre	273
V.5. Conclusion	276
A. annexe A	283
A.1. Les briques élémentaires et les jonctions	283
A.1.1. Eléments passifs simples	283
A.1.2. Eléments actifs	285
A.1.3. Eléments de connexions	285
A.2. Notions de causalité	286
B. Annexe B	289
B.1. Passage du domaine hydraulique au domaine chimique	289
B.2. Passage du domaine chimique au domaine électrique	290
B.3. Modèle Bond-Graph chimique total	290
B.4. Domaine électrique	290
B.5. Conclusion	291
C. Annexe C	293
C.1. Paramètres à identifier	293
C.2. Mesures par spectroscopie d'impédance	295
C.3. Exploitation de la courbe de polarisation	296
C.4. Séparation des électrodes	297
C.5. Exemple de valeurs déterminées	298
C.6. Validation	298

_Toc75659047

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

NOTATIONS

GRANDEURS PHYSIQUES

V_m	Volume molaire dans les conditions normales	22.4 mol.l ¹
R	Constante des gaz parfaits	8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température interne	K
T_{ext}	Température externe typique	300 K
n	Nombre de moles dans la réaction	mol
F	Constante de Faraday	96485 C.mol ⁻¹
ΔG°	Energie libre molaire de réaction	J.mol ⁻¹
ΔH°	Enthalpie molaire standard	J.mol ⁻¹
C_p	Capacité calorifique	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
ΔS°	Entropie molaire standard	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
J_i	Flux molaire	mol.s ⁻¹
α	Coefficient de transfert	Sans unité
Q	Chaleur molaire produite	J.mol ⁻¹
U	Energie interne molaire	J.mol ⁻¹
W	Travail « molaire »	J.mol ⁻¹
N	Nombre d'Avogadro	6.0222.10 ²³
e^-	Charge d'un électron	1.602.10 ⁻¹⁹ C
k	Constante de Boltzmann	1.381.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
μ_j	Potentiel chimique de l'espèce j	J.mol ⁻¹
$[Ox]_o$	Concentration en oxydant à la surface de l'électrode	mol.m ⁻³
$[Red]_o$	Concentration en réducteur à la surface de l'électrode	mol.m ⁻³
$[Ox]$	Concentration en oxydant	mol.m ⁻³
$[Red]$	Concentration en réducteur	mol.m ⁻³
k_{ox}	Constante de vitesse d'oxydation	m.s ⁻¹
k_{red}	Constante de vitesse de réduction	m.s ⁻¹
D'	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	m
k_h^θ	Constante de la loi d'Henry	mol.m ⁻¹
E°	Force électromotrice à vide	V
$E(I)$	Force électromotrice à courant non nul	V
U	Tension de la cellule	V
I	Courant de la cellule	A
J	Densité de courant	A.m ⁻²
R	Résistance de l'électrolyte	Ω
i_a	Courant anodique	A
i_c	Courant cathodique	A
i_{limite_a}	Courant limite de diffusion à l'anode	A
i_{limite_c}	Courant limite de diffusion à la cathode	A
h_a	Surtension anodique	V
h_c	Surtension cathodique	V
σ	Conductivité de l'électrolyte	(Ω m) ⁻¹
C	Capacité du supercondensateur	F
$P_{entrée}$	Puissance d'entrée	W
P_{sortie}	Puissance de sortie	W
Γ_E	Rendement voltaïque	Sans unité
Γ_f	Rendement faradique	Sans unité

E	Energie stockée	J
η_{act}	Chute de tension due à l'activation	V
η_{diff}	Chute de tension due à la diffusion	V
$\eta_{ohmique}$	Chute de tension due à la résistance ohmique	V
C_p	Capacité thermique (pression constante)	$J K^{-1}$
$R_{conduction}$	Résistance de conduction thermique	$K.W^{-1}$
$R_{convection}$	Résistance de convection thermique	$K.W^{-1}$
$R_{rayonnement}$	Résistance de rayonnement thermique	$K.W^{-1}$
h	Coefficient de convection	$W.m^{-2}.K^{-1}$
λ	Conductivité thermique du matériau	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ϕ	Densité de flux thermique	$W.m^{-2}$
c	Capacité thermique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
p	Production volumique de chaleur représentant les pertes engendrées dans la pile	$W.m^{-3}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ε	Emissivité de la surface	$\varepsilon=1$ pour un corps noir
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$5.6703^8 W.m^{-2}.K^{-4}$
$\Delta\theta$	Différence de température	K

GRANDEURS GEOMETRIQUES

l	Epaisseur de l'électrolyte	m
A	Surface de la cellule	m^2
S	Surface active de l'électrode	m^2
X	Direction de modélisation des composants	m

GRANDEURS PILE A COMBUSTIBLE

P_a	Pression à l'anode	Pascal
D_a	Débit de gaz à l'anode	$m^3.s^{-1}$
P_c	Pression à la cathode	Pascal
D_c	Débit de gaz à la cathode	$m^3.s^{-1}$
Dans les conditions standards		
$H_{h_2o}^o$	Enthalpie molaire de l'eau	$-285.56 kJ.mol^{-1}$
$S_{h_2o}^o$	Entropie molaire de l'eau	$69.848 J.mol^{-1}$
$H_{h_2}^o$	Enthalpie molaire de l'hydrogène	$0 J.mol^{-1}$
$S_{h_2}^o$	Entropie molaire de l'hydrogène	$143.55 J.mol^{-1}$
$H_{o_2}^o$	Enthalpie molaire de l'oxygène	$0 J.mol^{-1}$
$S_{o_2}^o$	Entropie molaire de l'oxygène	$204.83 J.mol^{-1}$
P_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène	Pascal
P_{O_2}	Pression partielle d'oxygène	Pascal
C_{H_2}	Concentration en H_2	$mol.m^{-3}$
C_{O_2}	Concentration en O_2	$mol.m^{-3}$
C_{da}	Capacité de double couche à l'anode	mF
R_{ta}	Résistance de surtension anodique	Ω
C_{dc}	Capacité de double couche à la cathode	mF
R_{tc}	Résistance de surtension cathodique	Ω
a_1 et b_1	Coefficients de transfert avec $a_1+b_1=1$	Sans unité

GRANDEURS ACCUMULATEUR LITHIUM ION

X_{Li}	Quantité de Lithium dans l'électrode positive	mol
$X_{lithium}$	Quantité de Lithium dans l'électrode négative	mol
$\delta V_{décharge}$	Chute de tension due à la décharge	V

ABBREVIATIONS

AFC	Alkaline Fuel Cell	Pile Alcaline
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Pile à Membrane Echangeuse de Protons
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	Pile à Acide Phosphorique
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	Pile à Carbonates Fondus
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Pile à oxydes solides
DOD	Depth Of Discharge	Profondeur de décharge

INTRODUCTION GENERALE

Le domaine des énergies, principalement basé sur les ressources fossiles, est appelé à connaître une forte évolution en raison des problèmes posés par l'exploitation massive de ces combustibles. La dégradation de l'environnement et la baisse des réserves, ainsi que de nouvelles applications autonomes ou portables, incitent au développement de nouvelles technologies de l'énergie. Le génie électrique, composante majeure de cette évolution, se trouve en conséquence en plein renouveau pour apporter des réponses innovantes en termes d'efficacité énergétique et de valorisation de nouvelles sources pour un développement durable.

Ainsi, le développement des énergies renouvelables paraît incontournable à moyen terme compte tenu du potentiel considérable qu'elles offrent et de leurs qualités écologiques intrinsèques. Mais, outre un coût souvent excessif dans les conditions actuelles, ce développement est encore freiné par plusieurs problèmes liés à leur nature répartie, à faible densité énergétique et à production irrégulière. Souvent disponibles en site isolé, éoliennes off shore par exemple, il faut prévoir un transport sur les zones de consommation, soit par un réseau électrique, mais une production aléatoire n'est pas sans poser des problèmes de stabilité du réseau, soit au moyen d'un autre vecteur énergétique après stockage, combustible de synthèse renouvelable aux qualités énergétiques comparables aux hydrocarbures. L'hydrogène est présenté comme un très bon candidat à cette fonction pour le futur, car sa capacité de stockage de 30000 Wh.kg^{-1} est trois fois plus élevée que celle de l'essence et une utilisation bien maîtrisée ne présente que peu de risques, tout comme celle du gaz naturel. Un temps d'ailleurs, le gaz de ville était composé en partie d'hydrogène. D'autres vecteurs sont aussi envisageables : aluminium, zinc, alcools... De plus, les progrès de la technologie permettent d'envisager de produire de façon décentralisée de l'électricité à partir de ces nouveaux vecteurs, grâce à la pile à combustible, composant électrochimique qui convertit directement une énergie chimique en énergie électrique avec de très bons rendements et de faibles émissions nuisibles. Mais les piles à combustible sont des éléments encore très immatures et très onéreux qu'il faut étudier et développer.

On peut ainsi rêver de disposer à terme d'une chaîne répondant pleinement aux critères du développement durable, du moins sur le plan énergétique, par exemple :

Vent → électricité → Hydrogène (stockage et transport) → Pile à combustible → électricité

Mais l'électricité, bien que synonyme de développement et de confort ne représente encore aujourd'hui, même dans nos pays que 15% des utilisations énergétiques finales et deux

milliards d'individus sur la Terre n'y ont pas accès. Sur le plan global, on évalue à 40 années le temps nécessaire au tel changement d'une filière énergétique. C'est dire que ce changement est un vrai défi, sur de nombreux plans et naturellement pour le génie électrique, mais c'est aussi un défi formidable.

En outre, cette problématique de stockage est également posée de façon accrue par de nombreuses applications autonomes nouvelles, mobiles ou portables, utilisant l'électricité et l'électronique. Et la technologie offre précisément une grande variété de nouveaux dispositifs accumulateurs d'énergie électrique, également électrochimiques bien souvent, que l'on peut d'ailleurs associer aux piles à combustible.

Tout cela participe à une forte nouveauté dans la conception des systèmes électriques de conversion d'énergie, plus complexes et plus variés, incorporant plus fortement des composants électrochimiques, ce qui appelle de nouvelles méthodes et de nouveaux outils.

C'est dans ce contexte que l'équipe « Système » du LEEI a engagé des travaux de recherche sur le thème « conception systémique et nouvelles technologies de l'énergie », afin de mieux maîtriser la conception de ces systèmes énergétiques complexes. Les réflexions et travaux menés sur l'exercice d'une démarche systémique pour le génie électrique ont montré qu'il est primordial de privilégier la représentation des conversions et couplages énergétiques dans les modélisations [ASTIER] [ROBOAM]. En outre, la méthodologie de représentation Bond Graph fournit un formalisme particulièrement pertinent pour représenter les conversions d'énergie dans les systèmes hétérogènes en raison de son caractère unificateur vis-à-vis des différents domaines de la physique et de la chimie.

Cette thèse s'inscrit pleinement dans cette démarche systémique. Elle avait pour objectif d'explorer une voie nouvelle, du moins au LEEI, qui rassemble les éléments précédents : mettre à profit la représentation bond graph pour la modélisation et la conception de systèmes énergétiques incorporant des composants électrochimiques et des sources renouvelables, particulièrement des piles à combustible, des accumulateurs et des générateurs photovoltaïques. Soulignons que cela impliquait pour nous, compte tenu de notre domaine de compétence initial proche du génie électrique, une certaine « découverte » simultanée de l'électrochimie et de la méthodologie bond graph. C'est cette contribution qui est présentée dans ce mémoire.

Dans le premier chapitre nous rappelons et posons tels que nous les appréhendons des éléments technologiques et des principes physiques, qui ne nous étaient pas familiers au début de cette étude, dans le but de les exploiter pour étudier les composants électrochimiques dans un contexte propre au génie électrique et à l'électronique de puissance. Après un état de l'art

des composants électrochimiques de stockage et production décentralisée d'énergie électrique, nous donnons une description technologique des différentes sources électrochimiques que nous avons plus particulièrement étudiées dans le cadre de cette thèse : la pile à combustible, les accumulateurs. Puis, nous décrivons les phénomènes physico-chimiques communs à toutes ces sources en vue de leur prise en compte dans une modélisation unifiée orientée «système » et traitons des différentes notions de rendement.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons l'élaboration d'un modèle bond graph générique pour les composants électrochimiques « piles à combustible », « accumulateurs Lithium-Ion » et « Plomb-Acide », en posant la démarche et les hypothèses et en nous efforçant de préciser le domaine de validité du modèle. Cette modélisation unifiée thermo-chimique - électrique - thermique concrétise une démarche qui privilégie la représentation des conversions et des couplages énergétiques au sein du composant. Les modèles d'une pile à combustible à membrane polymère échangeuse de protons et d'un accumulateur au Lithium-Ion sont caractérisés et validés expérimentalement.

Dans le troisième chapitre, nous analysons les propriétés des composants électrochimiques au regard du système. Le rôle fonctionnel fondamental du stockage dans tout traitement de l'énergie est analysé en terme de degré de liberté énergétique. L'analyse de la disponibilité de l'énergie électrique dans ses formes spatiales et temporelles nous conduit à poser les notions de source d'énergie et source de puissance en liaison avec les pertes et la nature de la mission de service, puis à rappeler et exploiter la théorie de Ragone. Une partie de ce chapitre porte sur l'étude de la modularité des sources sur des exemples d'associations de piles à combustible. Enfin, nous traitons du comportement statique des sources étudiées, lorsqu'elles sont en interaction avec l'environnement système dans lequel elles sont insérées.

Dans le quatrième chapitre nous traitons de la conception d'un groupe électrogène à pile à combustible et stockage électrochimique. Le but est d'aboutir à la réalisation d'un réseau alternatif 127V-50Hz, autonome de petite puissance ; mais plus encore de valider les méthodologies et modèles à mettre en œuvre pour étudier ce type de système à caractère très générique en raison du cahier des charges retenu. L'originalité de l'étude est renforcée par le choix d'un onduleur survolteur pour atteindre la tension de sortie utile. Différentes architectures aux degrés de liberté variés sont étudiées par simulation et une réalisation expérimentale est engagée.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous décrivons des études menées sur le véhicule solaire Solelhada. Après avoir présenté le modèle bond graph du véhicule complet, nous en illustrons quelques exploitations pour étudier la gestion de l'énergie et l'implantation d'un accumulateur au Lithium-Ion.

Des annexes présentent des compléments sur les bond graphs, le modèle initial des piles à combustible à oxydes solides développé et un exemple de détermination des paramètres du modèle d'une pile à combustible PEM développé.

CHAPITRE I

UNE APPROCHE DES COMPOSANTS ELECTROCHIMIQUES POUR LE GENIE ELECTRIQUE

L'objectif de ce premier chapitre est de rappeler, de décrire et de poser des éléments technologiques et des principes physiques, qui ne nous étaient pas familiers au début de cette étude, tels que nous les appréhendons au cours de celle-ci dans le but de les exploiter pour étudier les composants électrochimiques dans un contexte propre au génie électrique et à l'électronique de puissance. Il relate donc une démarche d'appropriation d'un domaine en grande partie nouveau pour nous, qui nous paraît utile pour la suite aux électrochimistes comme aux électrotechniciens qui exploiteront ce travail.

Nous présentons d'abord un état de l'art très général des composants électrochimiques de stockage et production décentralisée d'énergie électrique. Puis nous donnons une description technologique des différentes sources électrochimiques que nous avons plus particulièrement étudiées dans le cadre de notre thèse : la pile à combustible, les accumulateurs et les supercondensateurs. Nous avons limité notre étude des accumulateurs, aux accumulateurs Plomb-Acide et Lithium-Ion. En effet, les premiers sont les plus couramment utilisés (aussi bien dans l'automobile que pour des applications stationnaires) et les seconds, prometteurs au vu de leurs énergies et puissances massiques et volumiques, pénètrent de nombreuses applications nouvelles mobiles et nomades.

Puis, dans la deuxième partie du chapitre nous décrivons les phénomènes physico-chimiques communs à toutes ces sources, en vue de leur prise en compte dans une modélisation unifiée orientée « système ».

Enfin nous traitons des différentes notions de rendement à considérer pour ces composants et qui sont déterminantes pour les performances du système de conversion d'énergie qui les utilisent.

I.1. UN ETAT DE L'ART DES COMPOSANTS ELECTROCHIMIQUES DE STOCKAGE ET DE PRODUCTION DECENTRALISEE D'ENERGIE ELECTRIQUE

Les composants électrochimiques de stockage et/ou production d'électricité offrent une très grande variété [ENERGYSTORAGE][ECRIN]. Avant de présenter les travaux effectués sur quelques composants particuliers, et bien que certaines notions ne seront précisées que par la suite dans ce document, nous donnons ici, un aperçu général du large panorama aujourd'hui offert par ces composants, à travers un court état de l'art accompagné d'une analyse qui met en exergue quelques propriétés qualitatives qui nous paraissent intéressantes au regard des systèmes.

Ainsi que leur dénomination l'indique, ces composants réalisent un **couplage énergétique entre les domaines électrique et chimique**. Ils sont constitués de deux électrodes, sièges de réactions d'oxydoréduction, reliées au circuit électrique extérieur et séparées par un électrolyte qui assure les échanges ioniques. Ce système est donc le siège de potentiels thermodynamiques chimiques et électriques à l'origine de flux de charges électriques et de matière couplés suivant les principes de la thermodynamique. Ajoutons que le **couplage au domaine thermique** est également fort en raison du rôle déterminant de la température dans les réactions chimiques et les transports de matière. Particulièrement, tandis que la montée en température pénalise la conduction électronique, elle favorise la conduction ionique. Les composants électrochimiques ne fonctionnent pas de façon optimale à basse température, voire à température ambiante. Dans le même temps une élévation de température pénalise en général l'énergie libre. On est confronté à un compromis à considérer avec la valorisation éventuelle de la chaleur dans le système.

Les classifications sont toujours délicates et arbitraires, mais on peut analyser quelques propriétés générales des familles de composants électrochimiques suivants [ENERGYSTORAGE] :

- Les accumulateurs
- Les condensateurs et les supercondensateurs
- Les piles à combustible
- Les demi-piles à combustible interne métal air
- Les accumulateurs à circulation (redox flow).

Dans les accumulateurs, lors de la décharge, l'énergie électrique est issue de l'énergie libre d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu des réactifs présents dans l'accumulateur au niveau des électrodes. Il se produit une consommation ou un dépôt de matière aux électrodes et un transport de matière dans l'électrolyte. Celui-ci peut être lui-même impliqué dans la réaction. Il en résulte une modification structurelle des matériaux qui constituent

l'accumulateur, qui devrait être idéalement réversible pour autoriser de nombreux cycles de charge et de décharge. Ce n'est naturellement pas le cas en pratique, ce qui provoque une altération de la structure interne de l'accumulateur et limite le nombre de cycles à quelques centaines ou milliers, et peut être source de défaillances. C'est le cas des accumulateurs au plomb-acide ou au nickel-cadmium typiquement [**BRODD**].

Le cas de certains **accumulateurs Lithium-Ion** est différent dans la mesure où le lithium se trouve inséré dans des électrodes poreuses, passant de l'une à l'autre en prenant des degrés d'oxydation différents, sources de potentiels chimique et électrique. Il n'y a donc pas de modification structurelle macroscopique significative des électrodes, ce qui doit procurer une meilleure stabilité des paramètres dans le temps et une puissance massique plus élevée. C'est aussi le cas avec les batteries à sels fondus dont les électrodes liquides sont séparées par un électrolyte solide en céramique (sodium fondu et sulfure de sodium par exemple).

Dans les **accumulateurs**, la **tension à vide**, est principalement **déterminée par le potentiel chimique** des réactifs : elle varie donc relativement peu en première approximation tant qu'il reste des réactifs. Rappelons que les accumulateurs primaires (aussi appelés piles) ne sont pas rechargeables.

Dans les **supercondensateurs** le stockage de l'énergie exploite le phénomène de la **double-couche de Helmholtz**, polarisation électrique locale sur quelques nanomètres autour de l'interface, à très grande surface volumique, qui sépare l'électrode de l'électrolyte. Il n'y a donc que très peu de modifications structurelles des matériaux et aucun transport de matière, ce qui explique des performances en puissance très supérieures et un très grand nombre de cycles admissibles (>100000). En contrepartie, l'énergie massique est moindre, et seule une partie de l'énergie stockée est utilisable : en raison de sa dépendance à la tension ($W = 1/2 C V^2$), il est donc difficile de récupérer l'énergie aux basses tensions.

C'est pourquoi dans certains supercondensateurs, on exploite également des **réactions faradiques d'oxydoréduction** pour obtenir un composant hybride au compromis énergie - puissance pouvant intéresser certaines applications et permettant d'exploiter toute l'énergie stockée dans la double couche de la « partie supercondensateur » grâce à la tension de la « partie accumulateur ». Ce type d'hybride offre donc d'intéressantes perspectives de conception dédiée, dans une approche système.

Dans tous les composants précédents, accumulateurs et condensateurs, **l'énergie** est donc **stockée au sein du composant** qui réalise la conversion électrochimique. On le caractérise donc notamment par ses énergies et puissances, massiques et volumiques. En outre, hormis les accumulateurs primaires, ces composants permettent des fonctionnements **réversibles en**

puissance, c'est-à-dire « charge » ou « décharge » au sein même du système en fonctionnement, une propriété essentielle.

La situation est tout à fait différente avec les **piles à combustible (PAC)**. La pile est bien le siège d'une réaction d'oxydoréduction qui convertit une énergie chimique en énergie électrique, mais les réactifs sont stockés dans des réservoirs extérieurs à la pile. Seules les puissances massique et volumique la caractérisent donc intrinsèquement. L'énergie dépend de la nature du combustible, du volume du réservoir et dans une moindre mesure du volume interne de la PAC. **Energie stockée et puissance sont donc découplées**. De plus, la pile ne subit théoriquement aucune modification structurelle par principe de fonctionnement, mais naturellement elle vieillit.

Du moins est-ce le cas en général, car certaines **piles appelées demi-piles métal-air** consomment directement le combustible métallique constituant d'une de leurs électrodes (zinc, aluminium, ...) par réaction avec l'oxygène suivant une réaction qui le transforme en oxyde métallique stocké dans la pile. Il en résulte que le composant s'alourdit par fixation d'oxygène en se déchargeant, tout en stockant l'oxyde formé. Pour recharger le composant, il faut pouvoir régénérer le métal de l'électrode et évacuer l'oxyde formé. Des dispositifs le permettant en continu sont actuellement en développement pour du stockage lourd, mais bien souvent la pile métal-air est fonctionnellement équivalente à un accumulateur primaire à très longue conservation (très faible taux de décharge à l'abri de l'air).

En général, les piles à combustible ne permettent donc pas les fonctionnements réversibles en puissance. Conçues comme générateurs électriques, un fonctionnement en récepteur, même temporaire, peut les détériorer.

Cependant on développe également des **piles à combustible réversibles**, permettant de traiter la réaction d'oxydoréduction dans les deux sens pour constituer le cœur réactif d'un dispositif accumulateur. C'est particulièrement le cas des dispositifs de type à **circulation ou « redox-flow »** qui résultent d'une hybridation entre accumulateur et pile à combustible. Deux réservoirs contiennent les réactifs liquides à des niveaux d'oxydation différents qui viennent réagir dans une cœur de pile à combustible pouvant assurer la réaction dans les deux sens. Dans ces dispositifs accumulateurs réversibles en puissance, envisageables pour du stockage lourd de forte énergie et forte puissance, **énergie stockée et puissance sont découplées** et il n'y a pas de modification structurelle du composant. Le dispositif est donc fonctionnellement comparable aux groupes de pompage réversibles exploitant deux barrages. Des piles à combustible fonctionnellement réversibles en électrolyseurs d'eau sont également développées pour la production directe d'hydrogène à bord d'aéronefs [NASA][AEROVIRONNEMENT].

A l'intérieur de ces grandes familles, les couples rédox et les technologies sont très variés, ce qui offre un très large choix en fonction des contraintes du cahier des charges et du système.

Il faut aussi prendre en compte le fait que la **variation d'entropie** attachée aux réactions et aux phénomènes irréversibles peut être la source d'une **chaleur de qualité très variable**. Ainsi, une pile à combustible à membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC) fonctionnant à basse température de l'ordre de 80°C présente un rendement théorique très élevé (par exemple 83% dans le cas réversible, pour une pile à hydrogène et oxygène car la chaleur produite est relativement faible). Mais cette chaleur à basse température, 80°C, n'est guère valorisable et même contraignante à évacuer lorsque la température ambiante atteint par exemple 60°C, cas fréquent sur les véhicules automobiles. En revanche, une pile à oxydes solides SOFC, fonctionnant à haute température, 600 à 900°C, présente un moins bon rendement théorique car produisant une chaleur plus importante. Mais cette chaleur offre, par rapport à l'ambiante, un potentiel thermique suffisant pour créer un flux permettant son évacuation par un échangeur efficace beaucoup moins encombrant, donc plus facile à loger dans un système embarqué par exemple. Plus encore, cette chaleur peut être aisément valorisée en travail par un autre cycle thermodynamique de co-génération adapté, à l'image de ce que réalisent les turbines à cycles combinés.

Dans le contexte d'une utilisation rationnelle de l'énergie et d'amélioration de l'efficacité énergétique pour un développement durable, il serait dommage de ne pas exploiter cette possibilité. Déjà des piles PEMFC sont proposées en remplacement de chaudières traditionnelles et expérimentées par Gaz de France. L'analyse de cette co-génération résidentielle est intéressante. **Production d'électricité et de chaleur sont forcément couplées**, il faut donc pouvoir utiliser ou évacuer ou stocker **l'une ou l'autre**, lorsque l'on a besoin de **l'autre ou de l'une** séparément, afin d'éviter un gaspillage énergétique inacceptable, d'autant que la part du résidentiel dans la consommation énergétique est devenue majeure dans les pays industrialisés. On sait stocker facilement l'eau chaude avec une technologie peu coûteuse. Pour l'énergie électrique, c'est moins simple, et la solution, stockage local ou connexion bidirectionnelle au réseau, dépendra non seulement de la présence de ce dernier, mais des autorisations et de la politique de rachat des kWh injectés par le producteur particulier.

Une démarche de modélisation adaptée doit être mise au service du concepteur des systèmes exploitant les composants : nous en proposons une en considérant quelques composants de ce large choix.

I.2. ELEMENTS TECHNOLOGIQUES DES COMPOSANTS ELECTROCHIMIQUES CONSIDERES

Les recherches et développements sur les générateurs électrochimiques ne sont pas récents. Les premières missions lunaires embarquaient déjà des piles à combustible et les accumulateurs électriques sont encore plus anciens et très utilisés [THISDALE]. Mais, ce n'est que récemment que l'électronicien de puissance est venu s'intéresser de façon plus approfondie à ces sources et aux problèmes spécifiques qu'elles posent [FAUVARQUE]. C'est pourquoi cette présentation technologique doit fournir les éléments concrets utiles à la présentation des phénomènes physico-chimiques considérés et modélisés dans la suite du document. Les différentes valeurs géométriques données sont des ordres de grandeurs et ne peuvent être considérées comme des valeurs figées et/ou optimales.

I.2.1. Les piles à combustible [STEVENS]

Parmi les technologies envisagées pour l'avenir en terme de production d'énergie électrique décentralisée, la pile à combustible est considérée comme une solution très prometteuse [CEA] [DUFFAURE]. Ce convertisseur d'énergie, à la fois propre et efficace, permet de convertir l'énergie chimique de l'hydrogène, vecteur énergétique fortement pressenti pour le futur par de grands spécialistes mondiaux au vu de son énergie massique 3 fois plus importante que l'essence, en une énergie électrique, utilisable directement, et une énergie thermique qu'il est possible de valoriser. L'utilisation de cette cogénération permet d'atteindre des rendements très intéressants, jusqu'à 80% dans certains cas.

I.2.1.1. Principe de base [HIRSCHENHOFER]

Depuis 1802 et sa découverte par Sir Henry DAVID, on connaît le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur selon les équations :



Cette dernière équation s'écrit souvent sous la forme suivante :



Et, dès 1839 Sir W. GROVE réalisa la première pile à combustible (acide phosphorique)

produisant de l'électricité et de l'eau.

Une pile à combustible moderne est constituée d'un empilement de cellules élémentaires. Chaque cellule comporte deux électrodes poreuses (souvent en graphite et dans lesquelles des catalyseurs ont été dispersés) séparées par un électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique.

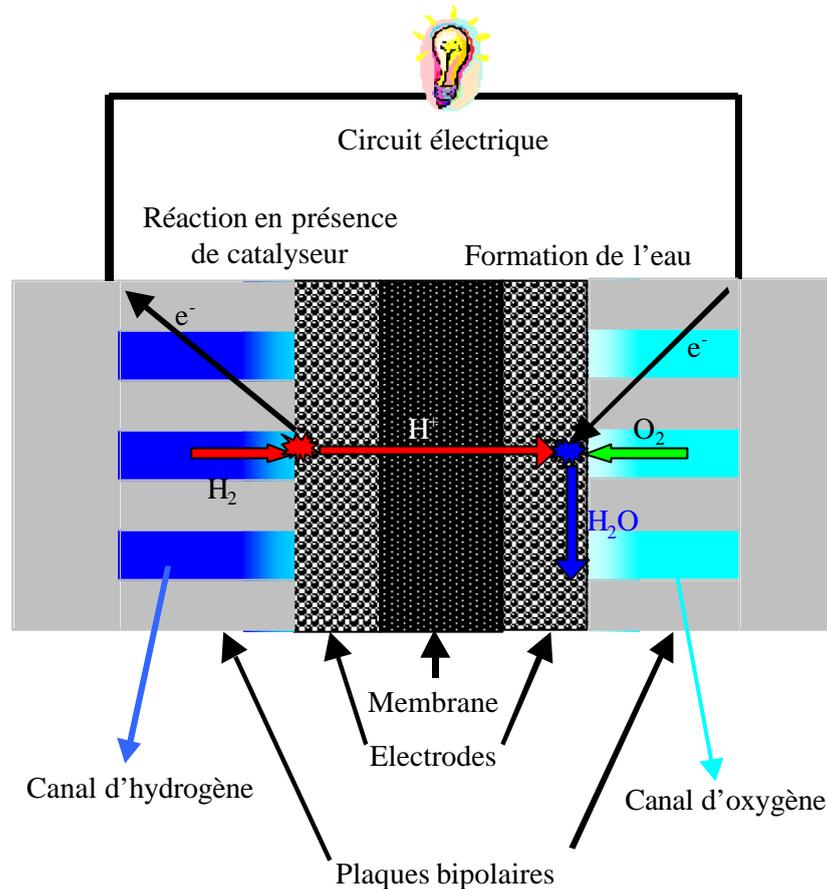


Figure I-1 : Pile à combustible de type PEM alimentée en hydrogène et en oxygène

I.2.1.2. Les différentes familles de piles à combustible [BEZIAN]

Il existe actuellement 5 technologies de piles à combustible classées selon la nature de leur électrolyte dont résulte leur température de fonctionnement, basse (<150°C), moyenne (200°C), haute (650°C-1000°C).

- ✓ Les piles alcalines (AFC pour Alkaline Fuel Cell)
- ✓ Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- ✓ Les piles à acide phosphorique (PAFC pour Phosphoric Acid Fuel Cell)
- ✓ Les piles à carbonates fondus (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell)
- ✓ Les piles à oxydes solides (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) [LATGE]

	AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOFC
	Basse température				Haute température	
Température	50 à 250°C	150 à 220°C	70 à 100°C →200°C	70-90°C	600 à 800°C	700 à 1050°C
Electrolyte	potasse (KOH) liquide	acide phosphorique liquide	membrane en polymère solide	membrane en polymère solide	sel de carbonate fondu liquide	Céramique solide
Combustibles possibles	Hydrogène	Hydrogène, gaz naturel (réformage)	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...
Gamme de puissance	1W à 100kW	200kW à 10MW	1W à 10MW	1W à plusieurs kW	500kW à 10MW	1kW à 100MW
Rendement Electrique	55 - 60%	35 - 45% + 75% en cogénération	30 - 45%		50 - 60%	50 - 55% 70% en cogénération
Applications	spatial, défense, équipements portables	stationnaire, cogénération, transport	spatial, transport, stationnaire, équipements portables	transport, équipements portables	stationnaire, transport, cogénération, production décentralisée	stationnaire, cogénération
Principaux constructeurs	ZEVCO IFC	IFC (ONSD) FUJI SIEMENS	BALLARD NUEVERA H-POWER AXANE* HELION* (*constructeurs français)	SIEMENS HITACHI SMART FUEL CELL	MC-POWER ERC	SIEMENS- WESTINGHOUSE SULZER
Etat du marché	Commercialisée	Commercialisée	Commercialisée R&D	Commercialisée R&D	R&D	R&D expérimentale

Tableau I-1 : Différents types de piles à combustible

I.2.1.3. Eléments technologiques des piles PEM

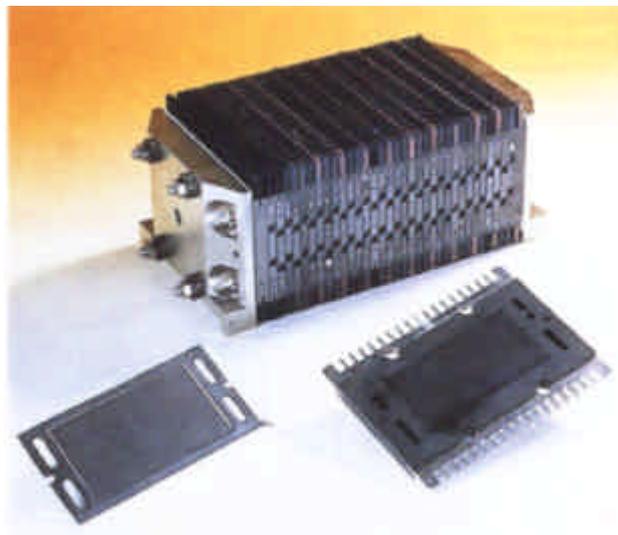


Figure I-2 : Photographie d'une pile à combustible de type PEM, Membrane en nafion, plaque bipolaire et empilement (NUVERA)

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode/électrolyte/cathode (EME: Electrode/Membrane/Electrode ; MEA en anglais : Membrane Electrode Assemblies) reliés par l'intermédiaire d'interconnecteurs (plaques bipolaires) formant ainsi un « stack ».

Dans cette partie, nous ne décrivons que la pile à membrane échangeuse de proton (PEM).

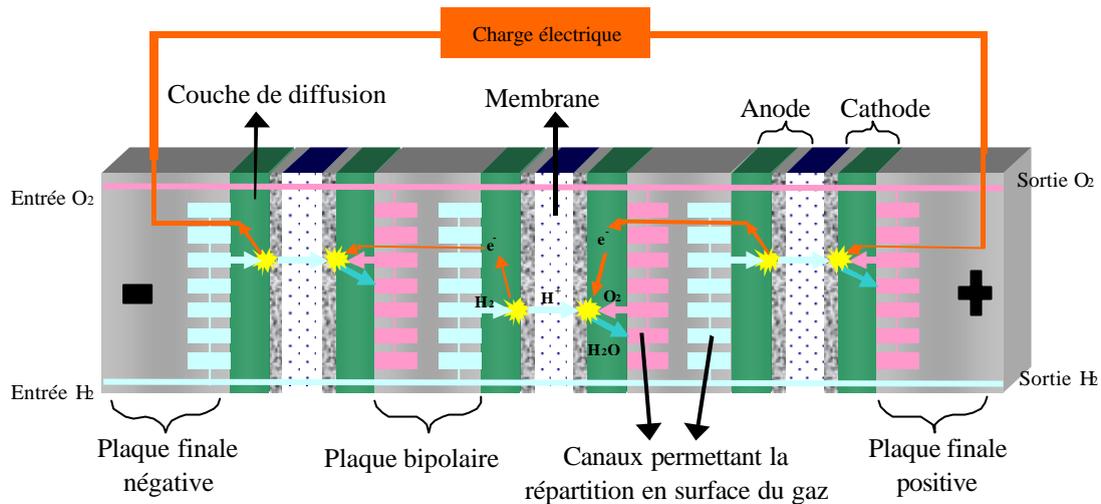


Figure I-3 : Empilement de cellules = « stack »

Les cellules individuelles sont électriquement interconnectées entre elles par des plaques bipolaires, d'épaisseur de l'ordre du centimètre. Ces plaques servent également à amener les gaz (piles à canaux), à l'évacuation de l'eau formée et de la chaleur produite et enfin au maintien mécanique de l'ensemble du stack.

Les exigences pour le matériau constitutif de ces plaques bipolaires sont élevées :

- être un bon conducteur électronique pour collecter des électrons ;
- être inerte chimiquement pour résister à la corrosion favorisée par une concentration d'oxygène ;
- être un bon séparateur entre l'hydrogène et l'oxygène car chaque côté de la plaque véhicule un gaz ;
- être un bon conducteur thermique pour évacuer la chaleur de réaction ;
- être usinable pour permettre la création des canaux d'alimentation en gaz aux formes plus ou moins complexes mais en restant mécaniquement rigide.

A l'heure actuelle, le graphite répond le mieux à tous ces critères avec une réalisation économiquement viable. Mais le coût reste malgré tout assez élevé et d'autres solutions prometteuses sont recherchées (composites ou métalliques par exemple) avec des structures à canaux ou à plots.

Les voies de développement actuelles, sont la diminution du coût, du volume et de la masse de ces plaques bipolaires.

Les électrodes, d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de micromètres ($400\mu m$), sont le siège de la réaction chimique. La réaction met en jeu à la fois de l'oxygène, des

protons en solutions (H^+) et du platine (catalyseur solide). Pour favoriser la création de ce triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- ✓ être poreuses afin de permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites de réaction. Elles sont généralement réalisées en feutre de carbone ou en papier carbone ;
- ✓ être imprégnées de catalyseur (pâte avec du carbone platiné) et de particules de la membrane d'électrolyte ;
- ✓ présenter un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une pile à combustible afin d'éviter les noyages, sources de dysfonctionnement ;
- ✓ être de bonnes conductrices électroniques (collecte d'électrons et conduction vers les plaques bipolaires) ;
- ✓ être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

L'électrolyte se présente sous la forme d'une membrane solide d'une épaisseur typique d'une centaine de micromètres ($100\mu m$). Cette membrane doit posséder les propriétés suivantes :

- ✓ être une bonne conductrice ionique pour la circulation des protons H^+ ;
- ✓ être un bon isolant électronique ;
- ✓ être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène gazeux ;
- ✓ avoir une bonne tenue mécanique face aux contraintes thermiques, d'hydratation et de différences de pression entre l'hydrogène de l'anode et l'oxygène de la cathode.

Rappelons que si cette membrane était perméable ou venait à se rompre, l'hydrogène et l'oxygène seraient directement mis en contact ; leur réaction pourrait alors être très exothermique !

La conductivité de la membrane dépend essentiellement de sa température et de son taux d'hydratation. Ce dernier point est primordial dans la mise en œuvre d'une pile à combustible.

Les matériaux candidats pour cette membrane sont actuellement le Nafion, le Dow, l'Aciplex, le Gore... Le Nafion est le plus utilisé à ce jour mais il impose une gestion fine de son hydratation. Signalons que le fonctionnement d'une pile PEM avec des membranes en Nafion vers $80^\circ C$ se justifie par une bonne conductivité du Nafion à cette température.

Pour les membranes aussi, des recherches sont en cours. De nouvelles membranes à base de Polyétheréthercétone sulfoné (PEEKs) et de Polyimide sulfoné (PIs) semblent très prometteuses. Elles ont un coût faible, mais une tenue mécanique encore médiocre.

I.2.1.4. Mise en œuvre

La mise en œuvre des piles à combustible PEM reste encore difficile et plusieurs aspects doivent être maîtrisés [DUBOIS] [LARMINIE].

Un premier point important est la gestion de l'eau produite par la réaction, à relier au contrôle du point de fonctionnement en température afin de garantir un certain niveau de

performances. Il faut à la fois éviter l'assèchement de la membrane qui pourrait provoquer une rupture de celle-ci, mais une présence trop importante d'eau provoque un noyage et/ou un fonctionnement dégradé. Il existe deux moyens classiques d'hydratation :

- ✓ hydratation des gaz (H_2 et/ou O_2) à l'entrée : cette solution est simple mais elle est difficile à mettre en œuvre pour des stacks avec un grand nombre de cellules. Par ailleurs, le contrôle de l'hydratation par cette méthode est ardu car la quantité d'eau amenée effectivement à la membrane est difficilement contrôlable.
- ✓ un circuit d'eau hydratant directement chaque membrane : cette solution a l'avantage d'assurer le contrôle de la température de la PAC (préchauffage pour le démarrage ou refroidissement), mais un tel système est complexe et délicat à réaliser.

Un deuxième point important est la température de la pile. Deux moyens classiques de refroidissement sont disponibles :

- ✓ Par voie naturelle, on évacue la chaleur par convection et radiation au niveau des surfaces externes et par la circulation de l'air ou de l'oxygène en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des PAC compactes.
- ✓ Circuit de refroidissement interne et dédié par air ou par eau.

La Figure I-4 montre le schéma de mise en œuvre d'une pile à combustible [LEE]. Outre les paramètres précédemment définis, un contrôle des grandeurs électriques est indispensable pour une utilisation optimale.

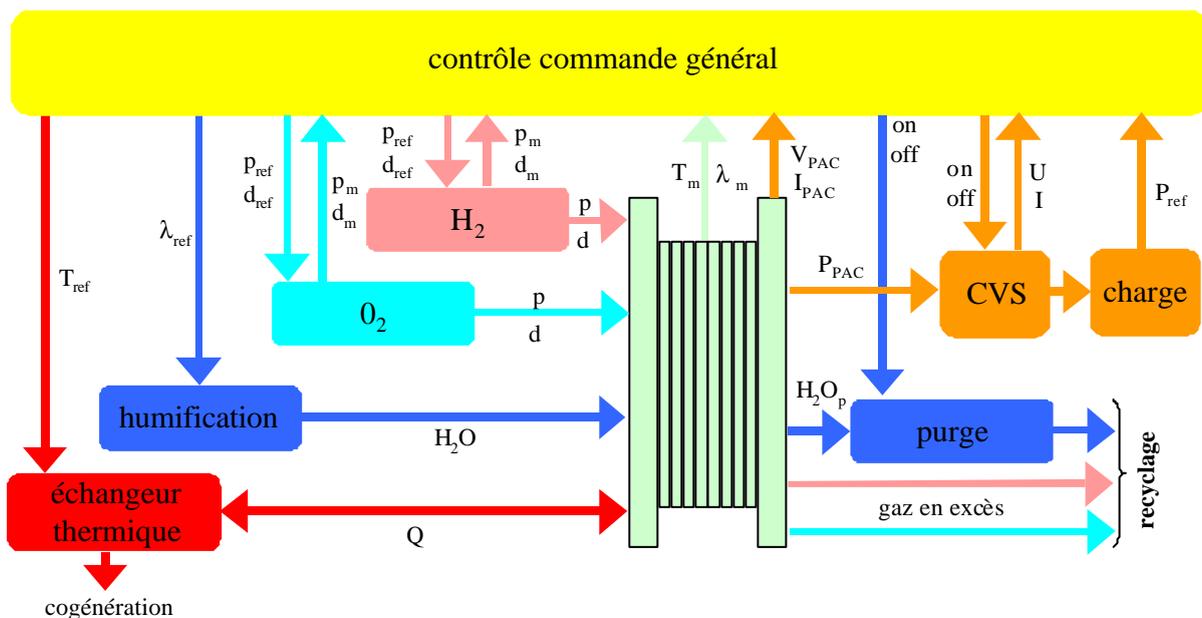


Figure I-4 : Schéma général de mise en œuvre d'une PAC

Le troisième point important est le stockage du combustible.

Le combustible intrinsèquement le plus intéressant à utiliser est l'hydrogène. C'est lui qui permet d'obtenir les densités de courant les plus élevées. Sa combustion ne produit que de l'eau (sous forme liquide ou vapeur). Élément abondant dans la nature, il doit cependant être synthétisé à partir d'un précurseur, par exemple, par réformage d'un hydrocarbure ou par électrolyse de l'eau. Néanmoins, le dihydrogène composé de deux atomes d'hydrogène est un gaz inodore, incolore, très léger (plus que l'air), carburant réactif, inflammable dans l'air ou en présence d'oxygène. Il possède un haut pouvoir énergétique massique : 120 MJ.kg^{-1} à comparer au pétrole (45 MJ.kg^{-1}), au méthanol (20 MJ.kg^{-1}) et au gaz naturel (50 MJ.kg^{-1}). Cependant c'est aussi le gaz le plus léger ($2,016 \text{ g.mol}^{-1} \text{ H}_2$), d'où un faible pouvoir énergétique volumique $10,8 \text{ MJ.m}^{-3}$ face au méthanol (16 MJ.m^{-3}), gaz naturel ($39,7 \text{ MJ.m}^{-3}$). Ceci pose un véritable problème de stockage et de transport : que ce soit pour l'utilisation de l'hydrogène comme combustible embarqué dans un véhicule, ou pour le transport en pipeline ou en camion, c'est la densité volumique qui importe. La densité énergétique volumique de H_2 n'est intéressante qu'à l'état très comprimé ($10,8 \text{ MJ/L}$ à 700 bars) ou liquide (11 MJ/L). Par ailleurs, des études récentes [FOUCART] montrent que l'impact d'une économie tout hydrogène aurait aussi des conséquences sur la haute stratosphère et donc sur la couche d'ozone en raison des fuites inévitables. Les recherches sur la pile portent donc également sur les réservoirs de stockage d'hydrogène que l'on veut plus sûrs, plus légers et plus compacts. Une autre solution consiste à utiliser un hydrocarbure réformé sur place (mais pollution locale). Dans le domaine du stockage, les avancées technologiques progressent de jour en jour sur les différentes techniques de stockage de l'hydrogène actuellement connues :

- ✓ stockage haute pression (plusieurs centaines de bars)
- ✓ stockage basse pression
- ✓ stockage sous forme liquide
- ✓ stockage en insertion (Hydrures, Nanotubes de carbone ...).

L'oxygène, quant à lui, est, dans la plupart des cas, directement prélevé dans l'air atmosphérique, mais une alimentation à l'oxygène pur est tout à fait praticable, voire obligatoire, pour certaines applications.

I.2.2. Les accumulateurs au plomb

L'accumulateur au plomb reste actuellement l'accumulateur le plus répandu [KANT]. Inventé en 1859 par Gaston Planté, ses premières applications pratiques remontent déjà à la fin du XIX^{ème} siècle passé, et son usage s'étend du démarrage des moteurs à combustion interne aux batteries de secours dans les hôpitaux. Sa technologie est bien maîtrisée et elle est presque entièrement recyclable. Elle présente l'avantage non négligeable de présenter le prix de revient le plus faible parmi tous les types de batteries connus [RAND]. Malgré son grand âge, il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle chimique véritablement satisfaisant, ou électrique permettant de reproduire assez précisément son fonctionnement dans divers cas de figure [ROSS]. Les seuls modèles disponibles sont, soit seulement utilisables dans certaines

conditions bien précises, soit généraux mais très peu fidèles.

I.2.2.1. Principe [BERGER]

A la différence des PAC, il n'y a pas d'apport extérieur de combustible. L'énergie est stockée dans l'accumulateur : il y a transfert de matière d'une électrode à l'autre suivant qu'il s'agit de la charge ou de la décharge de l'accumulateur.

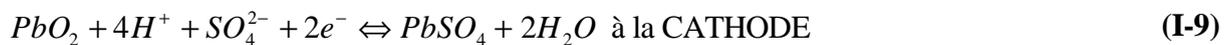
Ces accumulateurs exploitant une oxydoréduction du plomb sont constitués de deux électrodes, qui plongent dans un électrolyte acide qui réalise la conduction ionique entre elles et participe à la réaction. Chacune des électrodes est constituée d'un élément apparaissant sous sa forme réduite et sous sa forme oxydée :

Cathode forme oxydée PbO_2 et forme réduite $PbSO_4$ (I-5)

Anode forme oxydée $PbSO_4$ et forme réduite Pb (I-6)

Il se produit au cours de la décharge, une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces deux réactions sont inversées lors de la recharge.

Les réactions d'oxydoréduction entre les deux couples rédox en jeu pour une dissociation totale sont :



PbO_2 est donc l'électrode positive (pôle +) et Pb l'électrode négative (pôle -), tant en charge qu'en décharge.

I.2.2.2. Eléments technologiques [BERNDT]

Comme pour les piles à combustible, les batteries sont réalisées par l'association de cellules élémentaires. Afin d'obtenir la tension désirée, plusieurs cellules sont connectées en série à l'intérieur du module ; par contre, si l'on désire augmenter la capacité et le courant, il faut connecter ces cellules en parallèle ou augmenter la surface de réaction. La densité théorique d'énergie que l'on peut retirer de ce type de couple chimique est de 170 Wh.kg^{-1} . Cependant, le sulfate de plomb produit par les réactions aux deux électrodes est insoluble et non conducteur. Son accumulation sur les électrodes et, dans une moindre mesure, dans l'électrolyte limite par conséquent fortement l'énergie qui peut être extraite de cette batterie. De plus, les concentrations et les quantités de masses actives sont inférieures à celles conduisant à cette valeur. En pratique, on n'arrive qu'à des densités proches de 40 Wh.kg^{-1} , soit quatre fois moins que le maximum théorique !

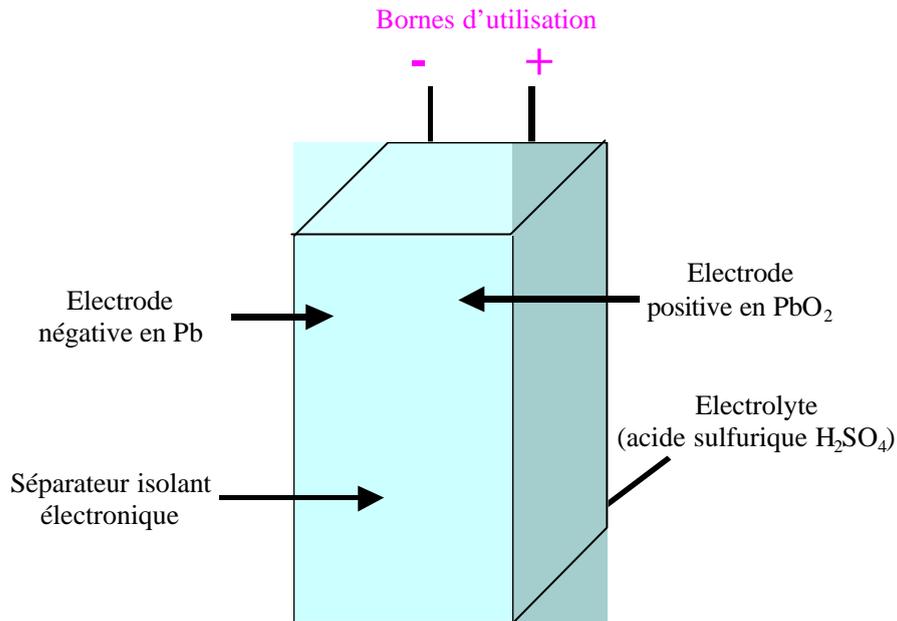


Figure I-5 : Structure d'un accumulateur acide/plomb à plaques planes

Si la charge se poursuit trop longtemps, soit au-dessus de 2,4 V (la tension nominale d'une cellule chargée étant d'environ 2,1 V), un autre phénomène apparaît : le *gassing*. Il s'agit tout simplement d'une électrolyse de l'eau au niveau des électrodes due au fait que l'oxygène et l'hydrogène ne pouvant plus réagir avec le plomb ou l'acide, passent directement sous forme gazeuse.

A ce niveau, deux types de batteries au plomb existent, détaillés dans les deux paragraphes suivants. Une description détaillée a été réalisée dans [COLSON] et [DELFOSSÉ]

A. Batteries « classiques » ou ouvertes

Pour ce type de batteries, la cellule n'est pas fermée. Elle perd donc de l'électrolyte (composé typiquement de 65% d'eau et 35% d'acide sulfurique) en cas de *gassing*, ce qui nécessite une maintenance contraignante. En effet, si cette maintenance n'est pas effectuée, une partie de la matière active peut perdre le contact avec la grille et engendrer une diminution de la durée de vie. Par ailleurs, lors de la charge se manifeste la stratification, l'acide concentré plus lourd se situant au bas de l'accumulateur. On y remédie en prolongeant la charge de l'accumulateur. Enfin, ces batteries doivent se trouver dans un emplacement suffisamment ventilé car l'espace situé au-dessus de l'électrolyte est alors rempli d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène qui peut être explosif. Ce type de batterie, utilisé par exemple dans les installations photovoltaïques pour le stockage, en constitue aujourd'hui le maillon le plus contraignant. Un éclaté d'une batterie de ce type est fourni sur la Figure I-6.



Figure I-6 : Structure interne d'une batterie Pb classique (électrodes planes)

Sur la Figure I-6, on distingue les éléments constitutifs suivants :

1	<p>Les séparateurs microporeux : ces séparateurs présentent une porosité uniforme et permettent une bonne circulation des ions tout en garantissant l'isolation électronique entre électrodes positives et négatives.</p>
2-7	<p>Les électrodes : celles-ci sont dessinées afin de présenter la plus grande surface de contact possible avec l'électrolyte. Cela permet de maximiser la puissance délivrable par la batterie.</p> <p>La structure à plaques planes est classique (procédé Faure) : la matière active est préparée sous forme d'une pâte constituée principalement d'oxyde plomb, d'acide sulfurique et d'eau. Cette pâte est ensuite déposée sur une grille constituée d'un alliage de plomb, puis transformée électriquement pour obtenir du dioxyde de plomb (plaque positive) et du plomb spongieux (plaque négative).</p> <p>La structure à plaques positives tubulaires est de construction identique avec celle des éléments à plaques planes. La principale différence réside dans les électrodes positives réalisées sous forme de tubes. Ce qui apporte une amélioration de la durée de vie grâce à une diminution des chutes de matières actives. Mais, la résistance interne est plus élevée que pour la technologie à plaques planes, d'où un courant maximal exploitable plus faible. Par ailleurs, dans les deux structures, pour réaliser des éléments durables, la quantité de matière active doit représenter au moins deux fois la masse des matières réellement utilisées.</p>

3	<p>Le séparateur en fibres de verre : celui-ci est combiné avec le séparateur microporeux afin d'homogénéiser les différentes concentrations dans l'électrolyte et d'augmenter l'isolation entre électrodes. En effet, les plaques positives et négatives sont isolées les unes des autres par des séparateurs non conducteurs aux propriétés spécifiques : une bonne résistance mécanique pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles de charge et de décharge, une résistance chimique suffisante (en effet la présence d'acide est très contraignante), une structure microporeuse avec une porosité d'au moins 50% pour permettre la diffusion de l'électrolyte, une faible résistance interne pour permettre des décharges à régimes élevés, un rayon de pore très faible (μm) pour éviter les transports de matière d'une électrode à l'autre et éviter ainsi des courts-circuits.</p>
4	<p>Les collecteurs positif et négatif : ce sont des barres qui collectent le courant provenant des électrodes et qui acheminent celui-ci vers les connecteurs externes. Leur design doit être réalisé de telle façon que le flux de courant provenant de chaque électrode soit le plus homogène possible ; la grille métallique ne sert pas seulement de support mécanique pour la matière active, mais aussi de collecteur du courant. Le Plomb est à peu près le seul métal envisageable pour la grille au regard des conditions hautement corrosives (acide sulfurique) mais n'a pas la tenue mécanique nécessaire. Pour améliorer la rigidité, on rajoute de l'antimoine (Sb) entre 6 et 7%. Cet alliage représente un bon compromis entre la tenue mécanique, la conductivité électrique, et une bonne adhérence entre la grille et la matière active.</p>
5	<p>L'orifice d'accès : celui-ci permet d'introduire un pèse-acide permettant de mesurer la densité de l'électrolyte, afin de connaître l'état interne de la batterie et de réaliser la mise à niveau de l'électrolyte.</p>
6	<p>L'orifice d'évacuation des gaz ou soupape de sécurité : cet orifice permet l'évacuation des gaz produits durant le phénomène de gassing. Il doit également empêcher une étincelle externe ou des flammes d'atteindre l'intérieur de la batterie afin d'éviter tout risque d'explosion des gaz dégagés par l'électrolyte.</p>
8	<p>Les indicateurs de niveau d'électrolyte : ces lignes indiquent les niveaux minimum et maximum d'électrolyte afin d'assurer un fonctionnement correct. L'utilisateur doit veiller à vérifier régulièrement ce niveau.</p>

B. Batteries étanches

Ces batteries sont aussi appelées batteries « sans entretien » car la cellule est fermée. L'électrolyte de ces batteries est immobilisé sous forme de gel (ajout de silice à haute surface spécifique), ou encore retenu dans un séparateur en fibre de verre à haut pouvoir capillaire (AGM, Absorbive Glass Mat). Les gaz produits durant le gassing restent donc « prisonniers »

dans le gel et sont recombines durant la décharge. La consommation d'eau et l'émission de gaz sont donc extrêmement faibles et ces batteries sont beaucoup moins sensibles à la stratification.



Figure I-7 : Batterie étanche utilisée dans le véhicule solaire du chapitre V

I.2.2.3. Grandeurs générales

La grandeur caractéristique pour un accumulateur est sa capacité de stockage généralement définie en A.h. Cette grandeur décrit la quantité d'énergie stockée dans l'accumulateur dans la mesure où l'on connaît la tension. Or la tension de l'accumulateur varie généralement avec la capacité. C'est pourquoi on trace généralement la caractéristique suivante (tension-temps de décharge) :

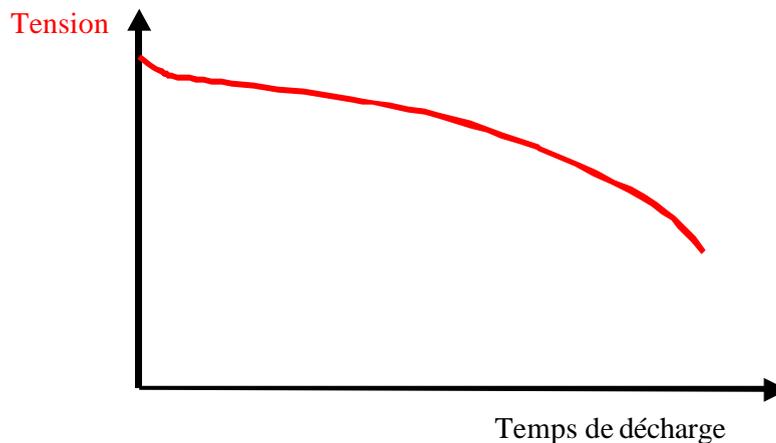


Figure I-8 : Evolution temporelle de la tension d'un accumulateur au plomb

Le Tableau I-2 résume les autres caractéristiques principales d'un accumulateur plomb-acide.

- ✓ *L'énergie massique théorique* est l'énergie théorique maximale délivrable par un accumulateur au plomb.
- ✓ *La densité d'énergie* est l'énergie massique réelle fournie par un accumulateur quand on rajoute la connectique.
- ✓ *DOD : Depth of Discharge* est la profondeur de décharge de l'accumulateur.
- ✓ *SOC : State of Charge* est l'état de charge d'un accumulateur.
- ✓ *Le coefficient de surcharge* est le coefficient de surcharge en tension de

l'accumulateur.

- ✓ *Le rendement énergétique* est le rendement entre l'énergie utile pour charger l'accumulateur et l'énergie récupérée lors de la décharge.

Couple	Pb / PbO ₂	
Température de fonctionnement	-40 à 60	[°C]
Energie massique théorique	170	[Wh/kg]
Densité d'énergie	30 à 40	[Wh/kg]
Puissance massique (à 80% DOD)	60 à 130	[W/kg]
Coefficient de surcharge admissible	5 à 20	[%]
Rendement énergétique	65 à 85	[%]
Tension par cellule chargée	2,1	[V]

Tableau I-2: Caractéristiques des batteries au plomb

Comme nous pouvons le constater, les données de ce tableau ne présentent pas ce type de batteries avantageusement. De plus, en pratique, la durée de vie ainsi que les performances d'une batterie au plomb, dépendent fortement de la technologie et de l'utilisation que l'on en fait. Avec une structure à plaques planes, la durée de vie est de l'ordre de 800 ou 900 cycles, alors qu'elle peut atteindre jusqu'à 1200 ou 1500 cycles pour des structures à électrodes positives tubulaires.

Pourtant cette technologie éprouvée reste la plus utilisée, et sans doute pour quelques temps encore. Dans un futur proche, on estime pouvoir arriver aux caractéristiques suivantes : 50 Wh.kg⁻¹ d'énergie spécifique, 1000 cycles de durée de vie et un prix inférieur à 200 euros.kWh⁻¹. Le développement des accumulateurs au plomb suppose que l'on atteigne ces résultats rapidement, et également qu'ils puissent supporter des recharges rapides. Le temps de recharge des accumulateurs est le verrou principal à leur utilisation dans la traction automobile. De plus, pendant les cycles de charge et décharge, l'antimoine de la grille positive a tendance à passer en solution dans l'électrolyte et à venir se redéposer sur l'électrode négative, ce qui provoque un dégagement d'hydrogène gazeux. Il en résulte une « décharge de l'électrode négative » (même en circuit ouvert) cause principale de la perte de capacité au repos des accumulateurs plomb-acide (phénomène d'auto-décharge).

I.2.3. Les accumulateurs Lithium-Ion

Ces accumulateurs font partie des nouveaux types diffusés depuis 10 ans et fort prometteurs. Leur énergie et puissance massique sont très élevées par comparaison au Plomb-Acide, respectivement 150 Wh.kg⁻¹ et 300 W.kg⁻¹. Le lithium est en effet le plus léger des métaux et possède un potentiel électrochimique élevé, ce qui en fait le métal le plus attractif pour constituer l'électrode négative d'un accumulateur [ROUAULT].

I.2.3.1. Principe [LEGOFF]

Il existe deux types d'accumulateur au lithium. Les accumulateurs «Lithium Carbone» ou «Lithium-Ion» et les accumulateurs «Lithium-Métal». Mais, le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone.

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'insérer dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La Figure I-9a montre le fonctionnement d'un accumulateur Lithium métal. L'électrode métallique libère un ion qui vient s'insérer dans l'électrode positive. Dans le cas du Lithium-Ion (Figure I-9b), appelé ainsi car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, le lithium fait «le va-et-vient» entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur. Pendant la recharge, des ions lithium viennent s'insérer dans la structure de l'électrode négative en carbone graphite, d'où le nom donné à ce type d'accumulateurs. Lors de la décharge, la structure en carbone de l'anode libère alors ces ions qui viennent se replacer dans la structure de la cathode.

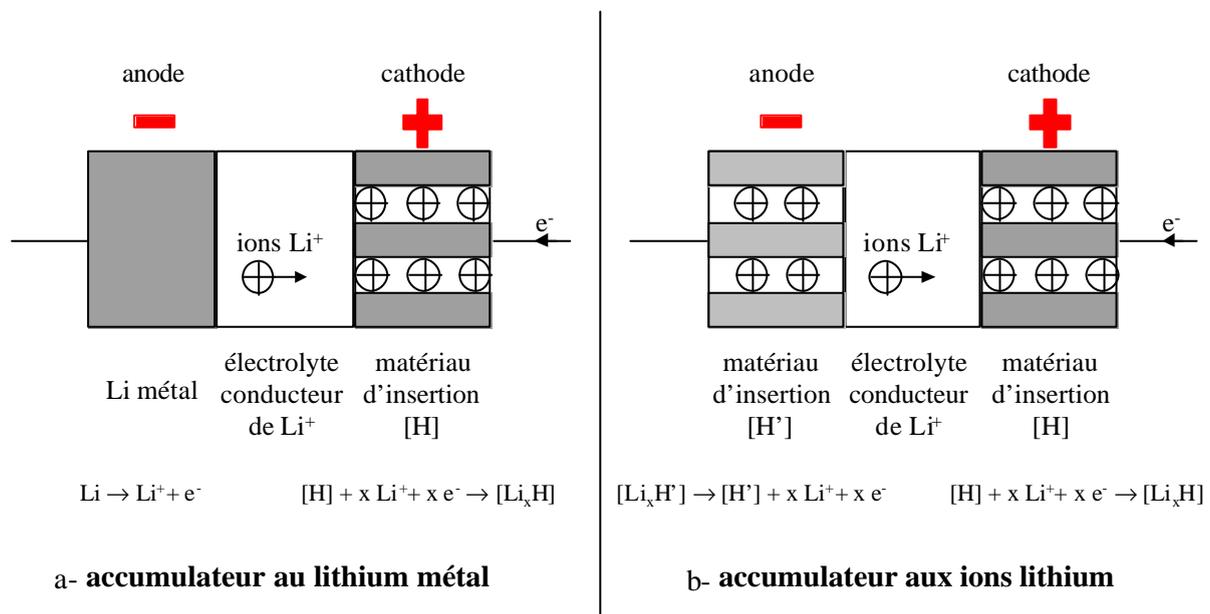


Figure I-9 : Principe de fonctionnement des l'accumulateurs au lithium

La réaction générale mise en jeu dans un accumulateur Lithium-Ion à oxyde LiNiO_2 est la suivante :



I.2.3.2. Eléments technologiques [TOURNOUX][MOSHTEV]



Figure I-10 : Accumulateur au Lithium-Ion de SAFT

L'électrode positive composée de structures en couches est constituée d'un oxyde du type $LiMO_2$ (M pour métal) pour les accumulateurs Lithium-Ion. Actuellement, trois oxydes sont utilisables : $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiMn_2O_4$. Vu le coût très élevé de l'oxyde de cobalt allié au lithium, seuls les deux autres oxydes sont utilisés. Pour une électrode positive composée de structures spinelles, on utilise des dérivés de $LiMn_2O_4$, LiM_nO_2 et de $LiFeO_2$. Enfin, pour des accumulateurs « lithium-métal », ce sont l'oxyde de vanadium, l'oxyde de manganèse ou des polymères conducteurs qui sont utilisés.

L'électrode négative est réalisée en composés carbonés : graphite, carbones hydrogénés, carbones durs, oxydes mixtes de vanadium amorphes, oxydes mixtes à base d'étain ou d'oxydes mixtes à base de titane. Elle sert de matériau d'insertion, elle n'est donc pas modifiée lors de la réaction.

Le séparateur est constitué d'une membrane polymère microporeuse qui reprend les mêmes propriétés que celles des accumulateurs au plomb.

L'électrolyte est une solution de $LiPF_6$ dans un mélange de solvants organiques. Il se trouve soit sous forme liquide, soit sous forme solide (polymère sec, polymère gélifié ou composé organique vitreux). Sa nature fixe la tension maximale d'utilisation de l'accumulateur. Pour un polymère sec, la tension maximale ne peut excéder 3.5V, alors qu'elle peut atteindre 4.8V pour un liquide ou un gel. De plus, le transport des ions ne modifiant pas l'électrolyte, la résistance interne est pratiquement indépendante de l'état de charge et ne varie notablement qu'avec la température [SATO].

I.2.3.3. Mise en œuvre [LABAT]

Comme les pertes dans l'électrolyte sont indépendantes de l'état de charge, contrairement à l'accumulateur au plomb, la tension de cet accumulateur varie quasiment linéairement avec l'état de charge (Figure I11) et constitue un bon indicateur de cet état de charge. Suivant les cahiers des charges des applications la grandeur dimensionnante peut être soit le plus souvent l'énergie qui détermine l'autonomie, soit la puissance dans le cas de cycles très variables.

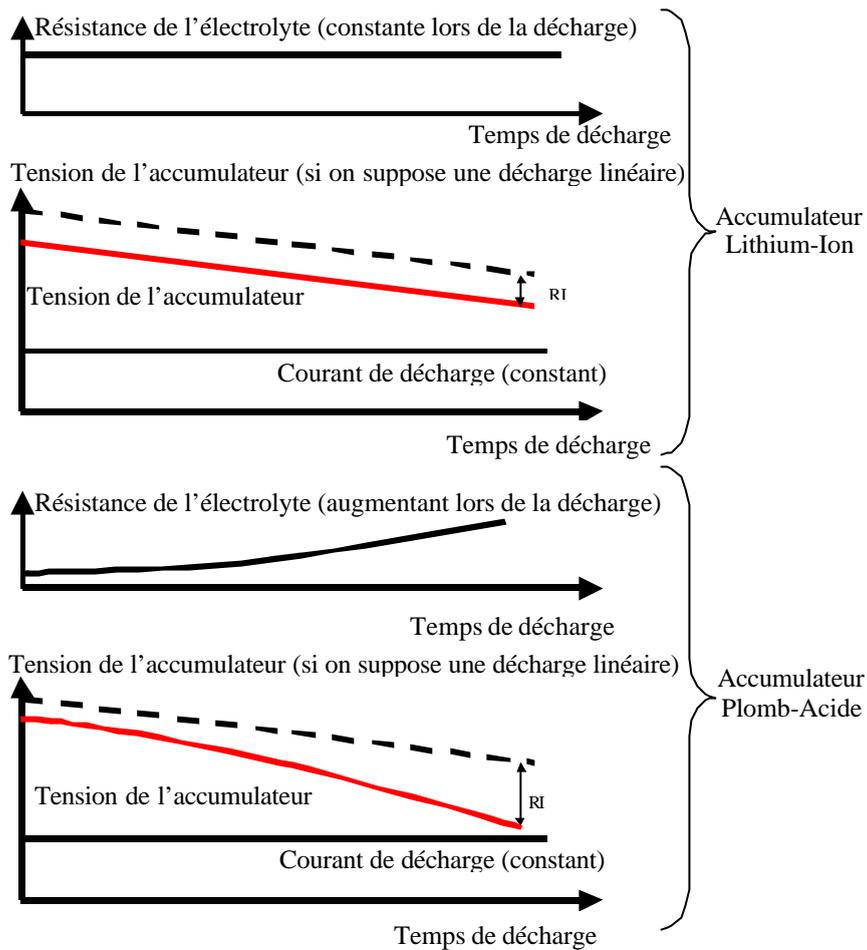


Figure I-11 : Caractéristique de décharge d'un accumulateur Lithium-Ion à courant constant. Comparaison avec l'accumulateur Plomb-Acide.

Le tableau suivant résume les autres caractéristiques principales d'un accumulateur Lithium-Ion :

Couple	Li/LiMO ₂	
Température de fonctionnement	-25°C à 60°C	[°C]
Energie massique théorique	275	[Wh/kg]
Densité d'énergie	90 à 150	[Wh/kg]
Puissance massique (à 80% DOD)	150 à 300	[W/kg]
Coefficient de surcharge admissible	1 à 2	[%]
Rendement énergétique	85 à 95	[%]
Tension par cellule chargée	3.2	[V]

Tableau I-3 : Caractéristiques des batteries Lithium-Ion

Les performances de cet accumulateur sont bien meilleures que celle d'un accumulateur au plomb. Mais son prix est beaucoup plus élevé et sa mise en œuvre pose encore plusieurs problèmes, particulièrement pour exploiter la modularité.

En effet, une surcharge peut causer un emballement thermique et une destruction de l'enceinte totalement étanche de l'accumulateur. Or le lithium étant effectivement très réactif avec l'eau, cette rupture peut avoir des conséquences catastrophiques (explosion !).

Dans le cas d'une mise en série, il est donc fortement recommandé de contrôler la tension de chaque cellule élémentaire de façon précise.

De plus, ces batteries supportent assez mal les surcharges, car la structure des électrodes peut être modifiée dans ce cas, et la création d'un dépôt de lithium risque de nuire à l'accumulateur. L'insertion du lithium se fait trop vite et de façon non réversible ce qui diminue la durée de vie de l'accumulateur.

Le domaine de température d'utilisation dépend de la stabilité et de la conductivité de l'électrolyte typiquement autour de la température ambiante, exception faite des polymères secs qui n'ont une conductivité suffisante qu'autour de 60°C.

Par ailleurs, la tension varie de manière assez linéaire avec la profondeur de décharge et est relativement peu influencée par la température ainsi que la puissance de décharge. Cette caractéristique peut être mise à profit pour l'estimation de l'état de charge.

Ces batteries sont encore sujettes à bien des améliorations et on pense pouvoir porter leur énergie massique à une valeur de 170 Wh/kg dans les prochaines années.

I.2.4. Les supercondensateurs

I.2.4.1. Principe [CONWAY][LASSEGUES]

Un supercondensateur se présente sous la même forme qu'un condensateur électrochimique classique à la seule différence qu'il ne possède pas de couche diélectrique dans sa partie électrolytique liquide (Figure I-12). L'isolement entre les deux électrodes se fait par l'intermédiaire du solvant contenu dans l'électrolyte. En effet, ces supercondensateurs n'exploitent pas la polarisation diélectrique pour le stockage de l'énergie mais la double couche électrique qui apparaît à l'interface électrode-électrolyte.

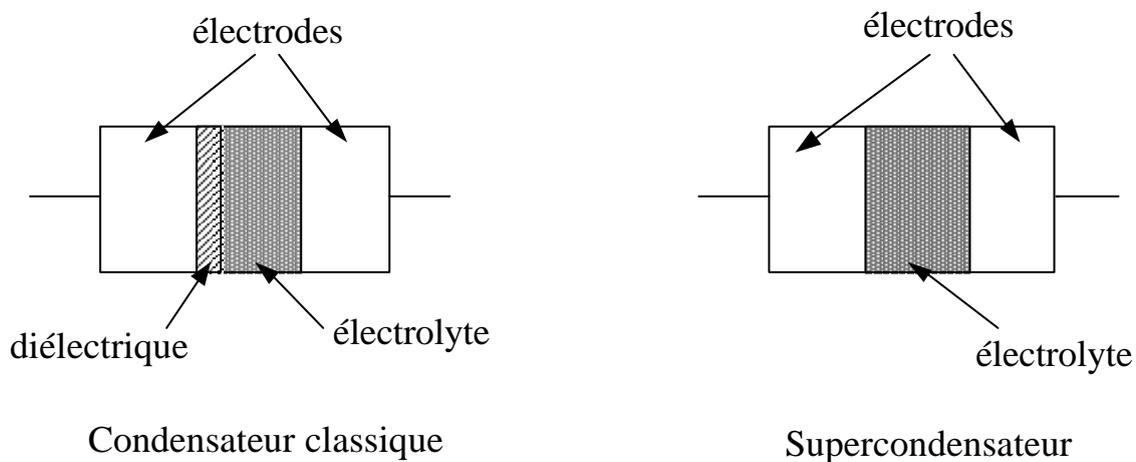


Figure I-12 : Différence entre un supercondensateur et un condensateur classique

Dans un état déchargé et sans aucune alimentation, en raison des différences de concentration une accumulation de charges va se créer spontanément à l'interface électrode-électrolyte de telle sorte que la charge en électrons et en ions soit égale, soit $q^{\text{él}} = -q^{\text{ion}}$. Il apparaît alors à l'équilibre un potentiel, dit potentiel d'abandon, à chaque interface. Cette accumulation sur une épaisseur de quelques nanomètres correspond à la double couche électrique (Figure I-13a) et conduit à des grandeurs de capacité très élevées.

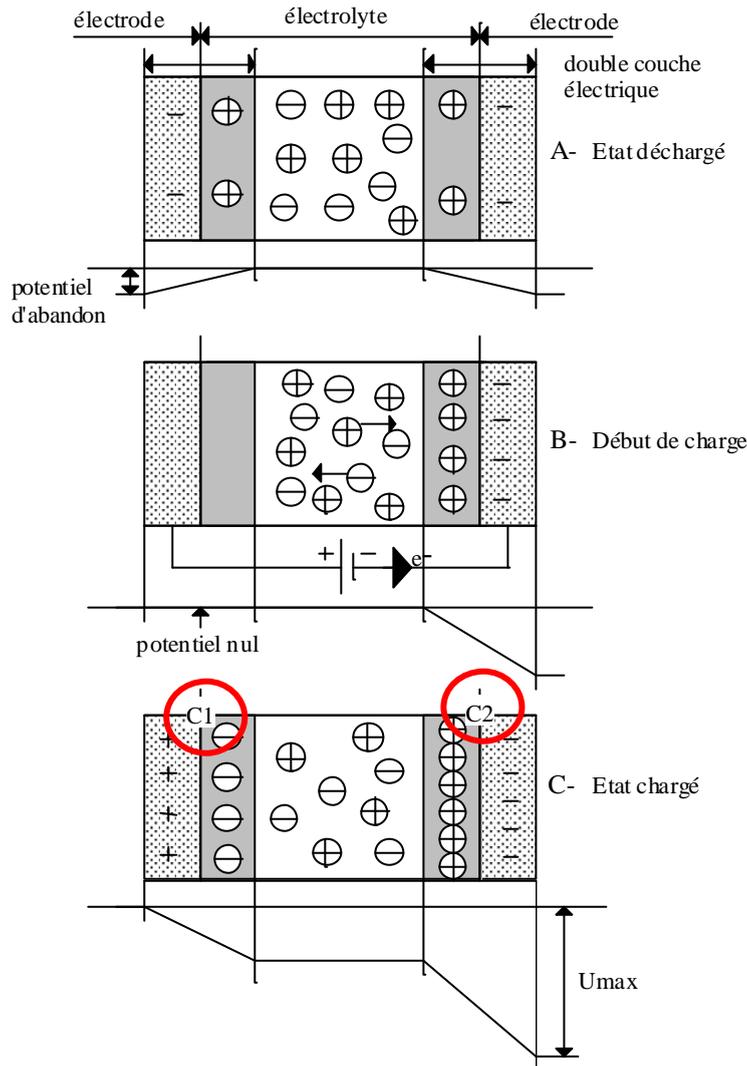


Figure I-13 : Principe d'un supercondensateur

L'application d'un potentiel entre les électrodes dissymétrise la répartition de charges, augmentant l'accumulation des charges sur une électrode en la réduisant sur l'autre jusqu'à inverser son potentiel (Figure I-13b).

Enfin, à son état chargé, les deux doubles couches électriques, s'étant comportées comme des capacités, ont vu leur charge augmenter jusqu'à atteindre le potentiel maximum fixé par le potentiel de dissociation de l'électrolyte (Figure I-13c).

Le condensateur total apparaît donc comme la mise en série de deux capacités de double couche $\frac{1}{C} = \frac{1}{C1} + \frac{1}{C2}$. Le condensateur classique ne développe qu'une capacité (à l'anode).

De plus, comme il s'agit d'un effet interfacial, on peut favoriser ce phénomène par des matériaux à grande surface spécifique sans pénaliser le volume.

Plusieurs modèles de cette double couche ont été proposés : les références [DIARD] et [CONWAY] décrivent ces différentes méthodes de façon claire et complète.

I.2.4.2. Les différentes familles

Deux grandes familles de supercondensateurs sont en concurrence : elles se différencient par leurs matériaux d'électrodes et leurs électrolytes.

Electrode	Charbon actif		Matériau métallique	Polymère conducteur
	Electrolyte	Acide sulfurique		
Moyen de stockage	énergie stockée dans la double couche		double couche + processus faradiques réversibles	double couche + processus faradiques réversibles
Energie massique (Wh.kg ⁻¹)	0.2 à 1.1	2 à 4.2	2.7 à 5.5	11
Puissance massique (kW.kg ⁻¹)	1 à 10	0. à 1	10 à 100	100
Capacité massique (F.g ⁻¹)	120 à 180	60 à 100		200 à 400
Tension (V)	0.8 à 1.2	2 à 3	0.8 à 1.2	2.5

Tableau I-4 : Les différentes familles de supercondensateurs

I.2.4.3. Eléments technologiques [SARANGAPANI]



Figure I-14 : Supercondensateur 2600F Montena utilisé au laboratoire

Le choix du couple électrolyte-électrode est fondamental pour un supercondensateur car l'énergie stockée dépend à la fois de la tension maximum supportée par l'électrolyte, mais également de l'accessibilité électrochimique à l'interface (liée à la nature des ions, à leur taille et à la concentration). Par ailleurs, le supercondensateur étant basé sur le principe de double couche, pour optimiser ce phénomène, il faut augmenter la surface de contact entre l'électrode

et l'électrolyte ; on utilise alors des matériaux à très grande surface active, c'est-à-dire des électrodes poreuses [BELHACHEMI].

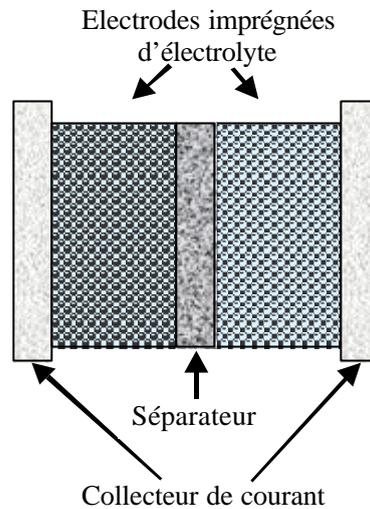


Figure I-15 : Structure d'un supercondensateur

Les électrodes doivent avoir les performances suivantes :

- ✓ excellents conducteurs électroniques
- ✓ surfaces spécifiques élevées supérieures à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (carbone activé).

Plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés :

Le charbon actif est un composé carboné (80% de carbone). Ce charbon se présente sous forme de poudre et 1g de charbon actif peut conduire à plusieurs dizaines de $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ d'électrode. L'une des difficultés principales est la mise en forme de l'électrode.

Les tissus activés sont des fibres polymères ayant subi une calcination. Ce type d'électrode possède des qualités largement supérieures au charbon actif, mais pour un coût très supérieur.

Les oxydes métalliques, principalement le ruthénium RuO_2 , sont très stables et permettent de grandes capacités spécifiques en milieu sulfurique.

Les collecteurs de courant sont généralement en aluminium. Ils jouent un rôle important pour le courant que pourra délivrer le composant, car la résistance de contact entre le collecteur et la sortie du composant peut être prépondérante. La qualité du contact électrode-collecteur est également fondamentale dans le vieillissement du composant.

Le séparateur est une membrane isolante poreuse aux propriétés spécifiques. Il doit faciliter le passage des ions de l'électrolyte et assurer une isolation électronique entre les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Il est souvent à base de polyéthylène et de polypropylène (le Celgard[®] est largement utilisé).

L'électrolyte est, soit un électrolyte aqueux du type acide sulfurique (H_2SO_4) ou potasse (KOH) offrant une conductivité ionique élevée mais une tenue en tension limitée (typiquement 1V), soit un électrolyte organique ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ offrant une conductivité

ionique moindre, qui permet de dépasser 3V de potentiel. La référence [TOURNOUX] étudie de façon exhaustive les différents matériaux utilisés dans tous les générateurs étudiés précédemment.

I.2.4.4. Mise en œuvre [REGENT]

Dans le cas d'un supercondensateur l'énergie stockée est donnée par $E = \frac{1}{2} CV^2$.

Avec :

- ✓ E énergie stockée dans le supercondensateur
- ✓ C capacité du supercondensateur en F
- ✓ V tension aux bornes du supercondensateur

La capacité énergétique ne s'exprime donc plus en A.h mais directement par la capacité en Farad et de la tension maximale.

La Figure I-16 montre l'évolution de la tension lors d'une charge à courant constant d'un supercondensateur suivi d'un arrêt de la charge.

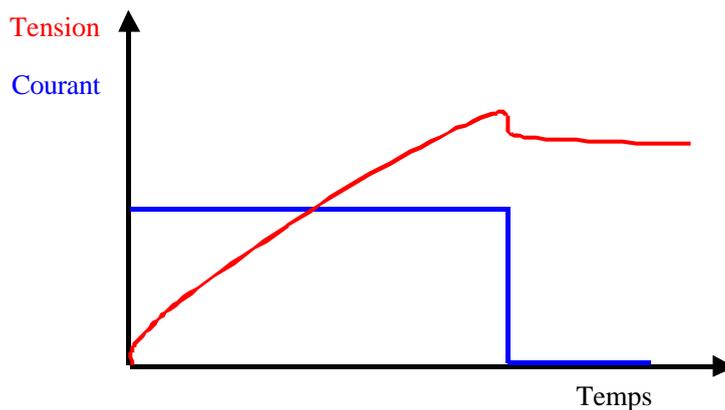


Figure I-16 : Caractéristique de charge d'un supercondensateur

La mise en série des supercondensateurs est le principal problème de mise en œuvre, à cause d'une part de la forte dispersion des valeurs de capacité (+/- 20 % typiquement) d'un supercondensateur, et d'autre part, de la tension limite supportée par l'électrolyte. En effet, comme pour les accumulateurs Lithium-Ion un contrôle de la tension est indispensable pour éviter les surcharges destructrices. Il faut donc prévoir un système d'équilibrage de la tension des différents éléments mis en série. Plusieurs principes peuvent être utilisés, soit un équilibrage actif, soit un équilibrage passif. Le chapitre III explore la modularité de ces différents composants.

Outre le contrôle de la tension, un contrôle de la température est indispensable principalement si le courant d'utilisation est élevé au delà de 100A. Un élément d'évacuation de la chaleur

par eau peut même être nécessaire, si l'utilisation en cycle de charge et de décharge est prolongée.

I.3. APPROCHE THERMOCHIMIQUE DES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LES SOURCES ELECTROCHIMIQUES

La description précédente des sources électrochimiques permet de mettre en évidence des différences, mais aussi une grande ressemblance de principes que nous avons exploitées dans nos travaux. Le but de cette partie n'est pas de décrire de façon détaillée et exhaustive tous les phénomènes chimiques présents dans ces sources, mais de donner des notions sur les phénomènes principaux et communs à toutes ces sources. La prise en compte de ces phénomènes est indispensable pour leur modélisation dans une approche systémique.

Nous nous proposons d'en donner une description introduisant la démarche de modélisation adoptée en vue d'une exploitation dans la conception des systèmes électriques de conversion d'énergie.

Remarquons tout d'abord que ces composants sont constitués de cellules électrochimiques réalisées à partir de deux électrodes immergées (ou imprégnées ou simplement en contact) dans un électrolyte, isolant électronique qui assure le transfert de charges ioniques entre elles, tandis qu'un circuit électrique les relie et assure le transfert des électrons mis en jeu par les réactions d'oxydoréduction dont le composant est le siège. Ce composant réalise donc un couplage énergétique entre les domaines chimique et électrique.

I.3.1. Tension à vide

La tension à vide d'un accumulateur ou d'une pile, à l'instar de celle délivrée par un alternateur, est une grandeur essentielle qui intéresse particulièrement l'électronicien de puissance car elle est le produit principal de la conversion énergétique opérée par le composant ainsi que nous allons le voir à travers plusieurs approches.

I.3.1.1. Approche chimique, potentiel d'oxydoréduction

L'oxydoréduction est la réaction de base dans un générateur électrochimique. Un oxydant est réduit (réduction) en gagnant un ou plusieurs électrons. Un réducteur est oxydé (oxydation) en perdant un ou plusieurs électrons. Les deux réactions se produisent à chaque électrode. A chaque électrode, un couple Oxydant/Réducteur, appelé couple rédox, est caractérisé par un potentiel thermodynamique. Par convention, ce potentiel est référencé par rapport à l'électrode normale à hydrogène 0V. Il est à noter que plus le potentiel d'oxydoréduction est grand, plus l'oxydant du couple est fort ; de même, plus le potentiel d'oxydoréduction est faible, plus le réducteur du couple est fort.

Oxydant	Réducteur	E° (V)
F ₂ + 2e ⁻	2 F ⁻	+2,87
O ₂ + 4 H ⁺ + 4e ⁻	2 H ₂ O	+1,23
Br ₂ + 2e ⁻	2 Br ⁻	+1,05
Ag ⁺ + 1e ⁻	Ag	+0,80
Cu ²⁺ + 2e ⁻	Cu	+0,345
2 H ⁺ + 2e ⁻	H ₂	0,00
Pb ²⁺ + 2e ⁻	Pb	-0,13
Ni ²⁺ + 2e ⁻	Ni	-0,25
Co ²⁺ + 2e ⁻	Co	-0,28
PbSO ₄ + 2e ⁻	Pb + SO ₄ ²⁻	-0,36
Cd ²⁺ + 2e ⁻	Cd	-0,40
Fe ²⁺ + 2e ⁻	Fe	-0,44
Cr ³⁺ + 3e ⁻	Cr	-0,74
Zn ²⁺ + 2e ⁻	Zn	-0,76
Mn ²⁺ + 2e ⁻	Mn	-1,18
Li ⁺ + 1e ⁻	Li	-3,02

Tableau I-5 : Liste de couples rédox et leurs potentiels associés dans les conditions normales

La réaction entre deux couples rédox suit la « règle du Gamma » :

« L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort », par exemple :

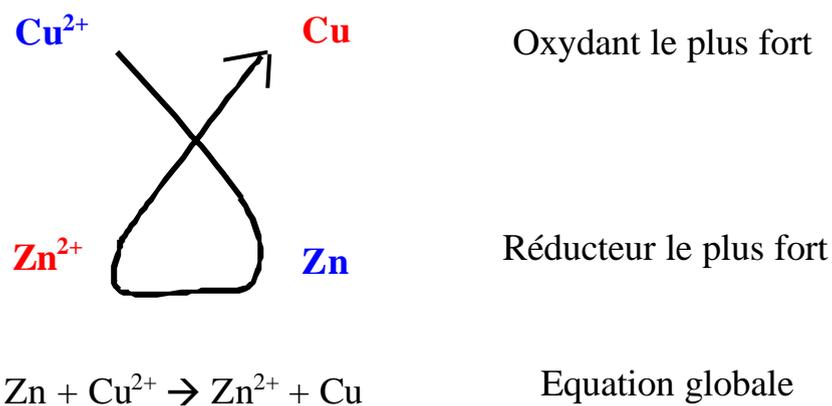


Figure I-17 : Règle du Gamma

Les valeurs des potentiels standards sont faibles, et l'intérêt d'utiliser le lithium dans les accumulateurs pour avoir une tension par cellule élémentaire plus importante apparaît clairement dans le tableau.

La différence de potentiel aux bornes du générateur électrochimique est liée à la différence

entre les potentiels d'oxydoréduction des deux électrodes, par exemple :

$$E = E_{Cu}^{\circ} - E_{Zn}^{\circ} = 0,345 - (-0,76) = 1,105 \text{ V} \quad (\text{I-12})$$

On définit pour un générateur électrochimique :

- ✓ L'anode comme étant le lieu de l'oxydation
- ✓ La cathode comme étant le lieu de la réduction.

Mais, pour un accumulateur, lors de la charge et de la décharge, le rôle des électrodes change et les noms s'inversent. Il est alors classique de définir une borne positive et une borne négative, toutes deux invariables, en fonction du potentiel d'oxydoréduction comme sur la Figure I-18.

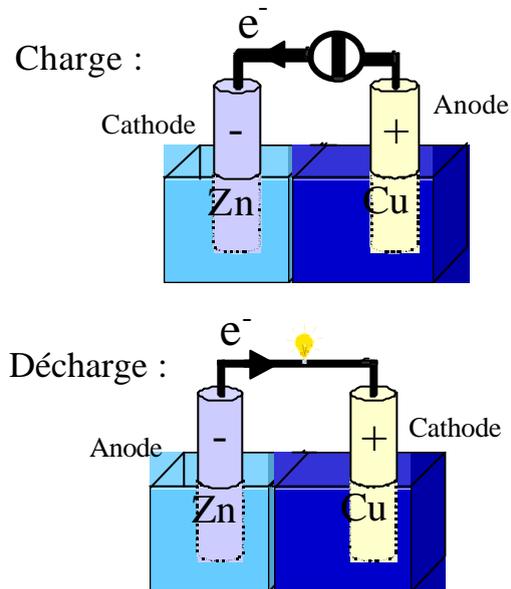


Figure I-18 : Exemple de la « pile » Daniell

On définit la tension théorique maximale E_{th} que peut délivrer un générateur électrochimique. Elle correspond au potentiel thermodynamique théorique représentant la transformation réversible de l'énergie chimique en énergie électrique.

Une approche énergétique thermochimique permet de mieux la définir.

I.3.1.2. Tension à vide, approche thermochimique

Thermochimie : « Science s'intéressant à l'étude des variations d'énergie qui se produisent au cours d'une réaction chimique. » Lors d'une transformation chimique, il peut se produire soit un dégagement d'énergie (réaction exothermique), soit une absorption d'énergie (réaction endothermique). Un composant électrochimique assure un couplage qui permet de transformer une partie de l'énergie chimique en énergie électrique. Cette conversion est régie par les deux principes de la thermodynamique.

Le premier principe de la thermodynamique énonce que : « Pour tout système, il existe une forme d'énergie propre au système, appelée énergie interne U , fonction d'état extensive (c'est-à-dire qui dépend de la masse de l'échantillon considéré) du système et dont la variation ne peut résulter que d'un transfert de travail W (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et d'un transfert de quantité de chaleur Q ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec l'extérieur : $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$. »

L'énergie interne U désigne donc l'énergie totale d'un système en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour toute transformation, ce qui est reçu par le système, est compté positivement. Si un système est isolé, c'est-à-dire qu'il n'échange ni chaleur ni travail avec l'extérieur, son énergie interne reste constante.

Le second principe donne un principe d'évolution des systèmes thermodynamiques : « Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie. L'entropie créée au sein d'un système fermé est toujours positive ou nulle. »

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{I-13})$$

Lors d'un processus de conversions d'énergies, l'énergie totale récupérable sous forme de chaleur dépend des conditions du système. A température et pression imposées, en notant que $\Delta W = -PdV$, cette énergie est donnée par la variation de l'enthalpie, fonction d'état définie par $H=U+PV$: $Q_P = \Delta H$ relie la fonction d'état H à la grandeur mesurable expérimentalement : Q . La fonction d'état H hérite des propriétés conservatives de l'énergie dans les conditions imposées [PRIGOGINE]. ΔH ne dépend que des états initial et final, il n'est pas nécessaire de mesurer les chaleurs de toutes les réactions possibles. On pourra calculer ΔH pour n'importe quelle réaction, simplement en construisant un chemin de l'état initial à l'état final composé d'étapes élémentaires pour lesquelles le changement d'enthalpie est connu.

Exemple : on cherche le changement ΔH_{AC} associé à la transformation :



Il est inutile de le mesurer si l'on connaît déjà les chaleurs de :



et de $B \rightarrow C$

En effet, puisque H est une fonction d'état, ΔH_{AC} a la même valeur que la transformation de A en C soit effectuée directement, soit en passant par un intermédiaire B :

$$\Delta H_{AC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} \quad (\text{I-16})$$

En d'autres mots, le changement d'enthalpie lors d'un processus cyclique, par exemple :



est nul, puisque états initial et final sont identiques :

$$\Delta H_{ABCA} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0 \quad (\text{I-18})$$

De plus, pour H comme pour toute autre fonction d'état :

$$\Delta H_{AB} = -\Delta H_{BA} \quad (\text{I-19})$$

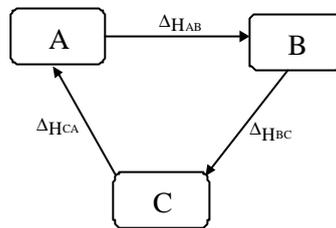


Figure I-19 : Réaction cyclique

Pour pouvoir déterminer l'enthalpie de n'importe quelle réaction, il suffit d'avoir une banque de ΔH pour des réactions élémentaires. On a choisi **les réactions de formation des molécules**.

DÉFINITIONS COMPLÉMENTAIRES :

- **Enthalpie de formation d'un composé** : c'est la chaleur dégagée ou absorbée, ΔH_f , lorsqu'on forme une mole du composé à partir des éléments à pression constante.
- **État standard** : c'est l'état stable sous 1 bar et à T fixée, généralement 25°C. Avec T en °C soit $T' = 273 + T$ en K. On le signifie par l'exposant « ° ».
- **Enthalpie de formation standard** : c'est la chaleur dégagée ou absorbée, ΔH_f° , lors de la formation d'une mole du composé, sous 1 bar et à partir des éléments dans leur état standard. L'enthalpie standard de formation des éléments eux-mêmes est par définition nulle.

L'énergie totale de la réaction d'oxydoréduction est donc caractérisée par l'enthalpie standard de formation ou chaleur de réaction ΔH° à 25 C sous 1 bar.

Toute conversion d'énergie mettant en jeu une production d'entropie, seule une partie de cette enthalpie peut être convertie en travail. Pour une transformation réversible, l'énergie

maximale récupérable sous forme de travail (ici d'énergie électrique) est donnée, à température et pression imposées, par l'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \text{ considérée par mole d'un réactif.} \quad (\text{I-20})$$

Pour une réaction chimique :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \gamma_p \Delta G_{\text{produit}} - \gamma_r \Delta G_{\text{réactifs}} \quad (\text{I-21})$$

Avec : γ coefficients stœchiométriques

Comme cette énergie est transférée à n moles d'électrons mises en jeu dans la réaction, il lui correspond directement la tension à vide réversible :

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (\text{I-22})$$

Avec :

- ✓ n nombre de moles d'électrons échangées
- ✓ F constante de Faraday $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = N_A e^{-}$

Cette tension au niveau molaire est la même qu'au niveau moléculaire : $E^{\circ} = -\frac{\Delta g^{\circ}}{z e^{-}}$ (en

divisant par N_A le nombre d'Avogadro), c'est aussi le potentiel d'oxydoréduction.

E° est donc identique au niveau macroscopique et microscopique. Δg° valant quelques eV, E° vaut donc quelques volts, typiquement entre 1 et 4 V. C'est une donnée incontournable de la Physique car le facteur $z e^{-}$ entre l'énergie et la force électromotrice est imposé par la nature de la réaction chimique.

Ce potentiel est le potentiel d'une électrode défini par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène. C'est la différence entre le potentiel de deux électrodes qui va provoquer la réaction chimique.

Mais l'état d'un système se caractérise par d'autres variables :

Quantité de matière	n en mole
Température	T en Kelvin
Pression	P en Bar
Volume	V en m^3

Dans les conditions non standards, à l'équilibre thermodynamique, on obtient :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{avec } \Delta H=f(T,\Delta H^0) \text{ et } \Delta S=f(T,\Delta S^0) \quad (\text{I-23})$$

Dans cette équation, pour une réaction d'oxydoréduction dans un accumulateur électrique, ΔH représente l'énergie chimique totale potentiellement contenue dans l'accumulateur, une énergie totale théorique, $T\Delta S$ donne l'énergie transformée en chaleur au cours de la réaction et ΔG représente l'énergie électrique récupérable en sortie de l'accumulateur, avec la tension associée $E = -\frac{\Delta G}{nF}$.

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Cette tension à vide dépend des conditions de la réaction, car l'énergie libre dépend de l'activité des réactifs et des produits, dépendance exprimée par la loi de Nernst :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{\prod(\text{activités des produits})^{g_i}}{\prod(\text{activités des réactifs})^{g_j}} \right) \quad (\text{I-24})$$

Ces activités doivent être calculées en fonction des concentrations ou des pressions partielles des réactifs et des produits. Ces activités dépendent de l'état du composé : pour un gaz on utilise la pression partielle, pour un liquide la concentration et pour un solide l'activité est de 1.

En notant J_i le débit molaire, on retrouve bien la conversion électrochimique réversible par :

$$\text{Puissance chimique} = J_i DG = J_i (E.nF) = E (J_i nF) = E I = \text{Puissance électrique} \quad (\text{I-25})$$

Lorsque le composant débite un courant, il n'est plus à l'équilibre thermodynamique. Il en résulte des phénomènes irréversibles qui influent également sur la tension en charge globale [PRIGOGINE].

Dans le cas d'une réaction réversible de chaleur et de matière, à pression constante, l'énergie interne doit rendre compte de l'énergie des espèces chimiques par la relation :

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_j dn_j \quad (\text{I-26})$$

Avec :

✓ n et μ désignant respectivement les quantités de réactifs chimiques et leurs potentiels

chimiques.

On décompose la variation des nombres de moles dn_j en une somme de deux termes, $d_i n_j$ est la variation due aux réactions chimiques irréversibles et $d_e n_j$ est la variation due aux échanges de matière avec l'extérieur.

La réaction de l'équation (I-26) est réversible, nous écrivons donc :

$$dU = T d_e S - p dV + \sum \mathbf{m}_j d_e n_j \quad (\text{I-27})$$

$$d_e S = \frac{1}{T} (dU + p dV) - \frac{1}{T} \sum \mathbf{m}_j d_e n_j \quad (\text{I-28})$$

DE DONDER [PRIGOGINE] écrit que la production d'entropie $d_i S$ due aux réactions chimiques est donnée par :

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum \mathbf{m}_j d_i n_j \quad (\text{I-29})$$

En sommant les équations (I-29)(I-28), on peut écrire l'énergie interne du système de sorte qu'elle s'exprime par :

$$dU = T d_e S + T d_i S + dW \quad (\text{I-30})$$

$$dU = T dS - p dV + \sum \mathbf{m}_j dn_j \quad (\text{I-31})$$

Dans un système fermé $d_e n_j = 0$, on établit alors simplement la relation ($T dS = -\sum \mu_j dn_j$) qui permet de relier l'énergie libre transformée en travail (par exemple en énergie électrique dans un circuit utile) au potentiel chimique des réactifs. Cette relation définit aussi le sens de la réaction, l'équilibre étant obtenu pour $\sum \mu_j dn_j = 0$. En effet le système tend à évoluer vers un équilibre tel que $d_i S = 0$, qui minimise la production d'entropie associée aux phénomènes irréversibles internes.

A température et pression constantes, on a :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T} = \mathbf{m}_k \quad (\text{I-32})$$

D'où :

$$T d_i S = dG \quad (\text{I-33})$$

C'est l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre qui se trouve minimisée. C'est cette énergie libre qui est exploitée dans les conversions électrochimiques opérées hors équilibre en conditions atmosphériques. Il lui correspond une tension en charge hors équilibre qui résulte de l'état réel du composant et des différents phénomènes irréversibles que nous nous proposons de décrire.

I.3.2. Tension en charge (hors équilibre thermodynamique)

La tension en charge résulte des différentes chutes de tension attachées aux phénomènes irréversibles liés aux réactions. Ce paragraphe décrit les différents phénomènes physiques responsables de ces chutes [MANN] [AMPHLETT].

I.3.2.1. Phénomènes d'activation [DIARD]

Les phénomènes d'activation se déroulent dans les zones actives, c'est-à-dire dans les zones de réactions. La zone active se trouve dans les électrodes poreuses. Nous avons séparé l'étude **des phénomènes d'activation dus aux phénomènes de transfert électronique et la diffusion due à un transfert de matière**. La cinétique chimique est très complexe comme le montre la Figure I-20. Notre étude se place à un niveau macroscopique et est le fruit de nombreuses simplifications.

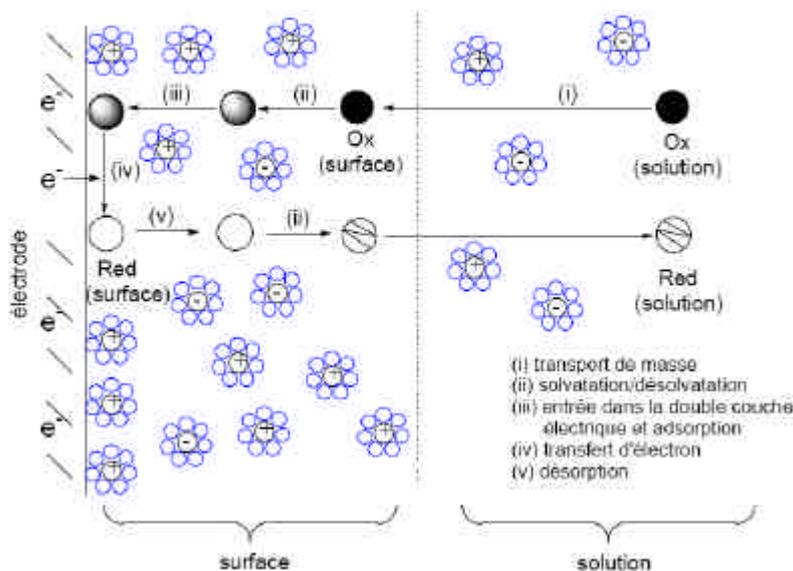


Figure I-20 : Cinétique chimique, les facteurs contrôlant la vitesse de la réaction dans le cas d'un électrolyte liquide

Pour l'étude de l'activation, nous supposons donc que la relation courant/tension est contrôlée

par le transfert de charge électronique. Nous avons supposé qu'il n'y avait pas de transfert de matière. Nous supposons un profil de matière stationnaire comme sur la Figure I-21. Cela revient à considérer un état d'équilibre électrochimique [DIARD].

Ces phénomènes sont décrits d'un point de vue électrique dans les thèses de [GERBAUX] et [CANDUSSO] pour une pile à combustible. Nous proposons ici une approche énergétique pour un couple d'oxydoréduction quelconque proche de [DIARD].

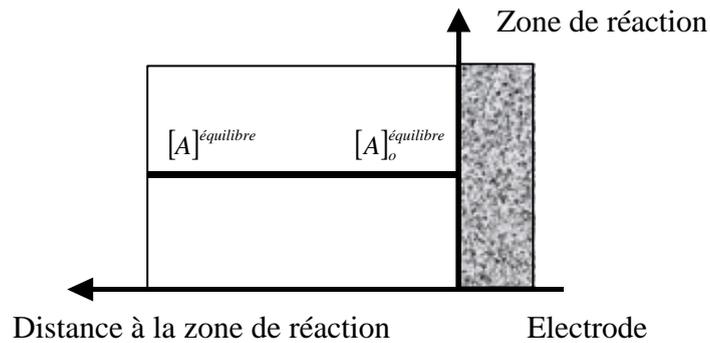


Figure I-21 : Profil de concentration constant pour une espèce A.

Soit la demie réaction d'oxydoréduction suivante :



Nous notons $[Ox]_o$ et $[Red]_o$ les concentrations au niveau de la zone de réaction $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}]$. Les vitesses de réaction et les courants de chaque espèce sont définis comme dans le Tableau I-6.

Vitesse de réduction de $[Ox]$	$V_o = k_{red}[Ox]_o$
Densité de courant cathodique (Remarque : la charge d'un électron est négative)	$i_c = -nFk_{red}[Ox]_o$
Vitesse d'oxydation de $[Red]$	$V_r = k_{ox}[Red]_o$
Densité de courant anodique	$i_a = -nFk_{ox}[Red]_o$

Tableau I-6 : Vitesse et densité de courant

Avec :

- ✓ n nombre de moles d'électrons échangées [mol]
- ✓ F constante de Faraday 96485 C.mol⁻¹
- ✓ k constante de vitesse de réaction [cm.s⁻¹]
- ✓ V vitesse de réaction [mol.cm⁻². s⁻¹]

Le courant total à une électrode est donc :

$$i = i_c - i_a = nF(k_{ox}[Red]_o - k_{red}[Ox]_o) \quad (\text{I-35})$$

Pour expliquer l'activation, nous utilisons la théorie du complexe activé [DIARD].

Lors d'une étape réactionnelle élémentaire, on admet qu'il existe un état moléculaire intermédiaire appelé état de transition ou complexe activé d'une durée de vie très faible. Pour passer de l'état A (par exemple état oxydé) à l'état B (par exemple état réduit), l'espèce réactive doit donc passer par un état de complexe activé AB* d'énergie supérieure à A et B.

Lors d'un choc entre deux molécules, une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle ce qui permet d'atteindre l'énergie du complexe activé. Ce complexe activé cède ensuite une partie de son énergie potentielle sous forme d'énergie cinétique pour former les produits.

Le profil énergétique des réactions permet une représentation plus claire des phénomènes. La Figure I-22 décrit l'évolution énergétique des molécules au cours de la réaction chimique. On porte l'énergie potentielle des molécules participant à la réaction en ordonnée, et en abscisse une coordonnée caractéristique du déroulement de la réaction dans le temps. Nous supposons pour toutes les figures suivantes des profils énergétiques paraboliques.

Pour qu'une espèce change son état d'oxydation, l'électron doit franchir la barrière d'activation du complexe activé. Pour que l'oxydant passe sous forme réduite, il est nécessaire d'apporter l'énergie de réduction ΔG_{red}^* . De même, pour que le réducteur passe sous forme oxydé, il est nécessaire d'apporter l'énergie d'oxydation ΔG_{ox}^* .

La constante de vitesse de réaction, l'énergie d'activation et la température sont reliées par la loi d'Arrhénius :

$$k = d.e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)} \quad (\text{I-36})$$

Avec :

- ✓ k constante de vitesse [cm.s⁻¹]
- ✓ R constante des gaz parfaits [8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹]
- ✓ T température en K
- ✓ d est un facteur de fréquence qui dépend du nombre de tentatives pour atteindre le complexe activé [cm.s⁻¹]

En remplaçant l'équation (I-36) dans l'équation (I-35) nous pouvons écrire :

$$i = i_c - i_a = nF \left(d_{ox} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right)} [Red]_o - d_{red} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{red}^*}{RT}\right)} [Ox]_o \right) \quad (I-37)$$

Les formules précédentes sont vraies pour une électrode dans les conditions d'équilibre. Si on applique un potentiel E à l'électrode, la courbe des réactifs monte ou descend suivant le signe de $(E - E_{\text{équilibre}})$.

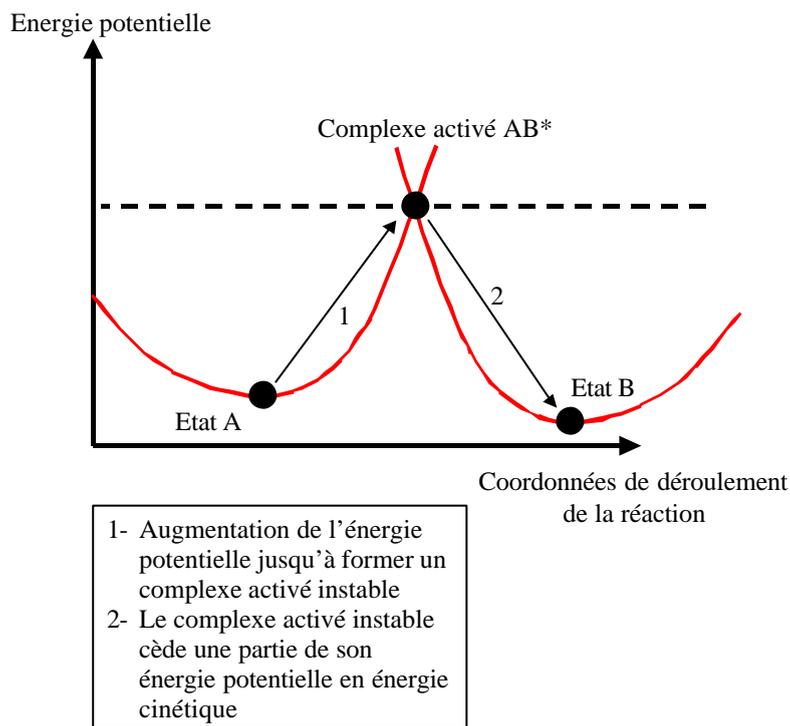


Figure I-22 : Théorie du complexe activé

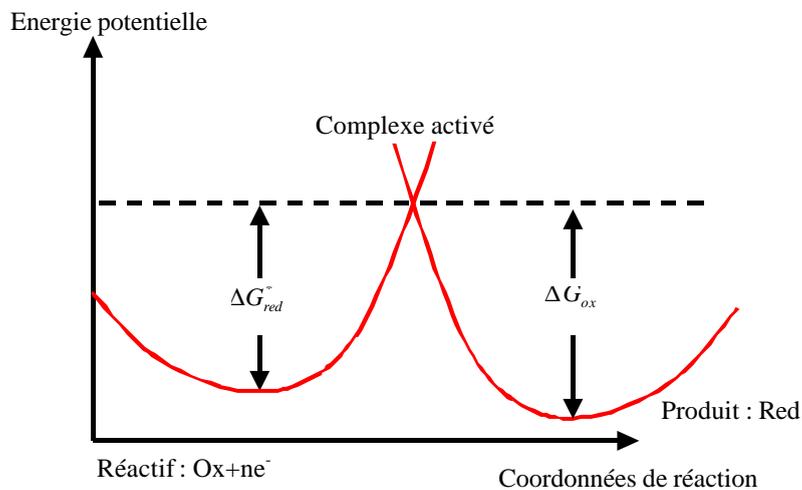
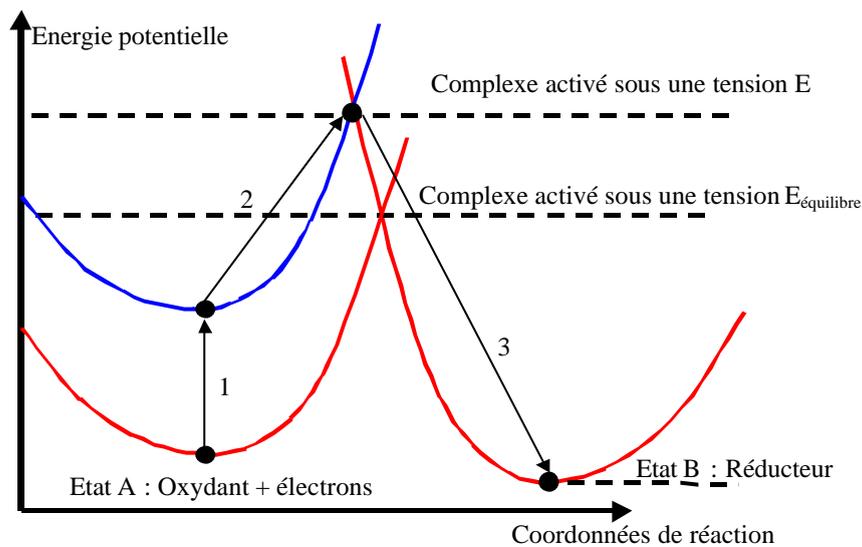


Figure I-23 : Courbes d'enthalpie libre pour une électrode à l'équilibre

Les Figure I-23 et Figure I-24 montrent la modification des courbes d'enthalpie libre en fonction d'une tension appliquée à l'électrode. Dans notre cas (Figure I-24) la tension E appliquée est plus petite que la tension d'équilibre ($E - E_{\text{équilibre}} \leq 0$).

Nous supposons que seule l'énergie des électrons libres est modifiée lorsqu'on impose une tension à l'électrode. Leur énergie augmente d'une valeur $-nF(E - E_{\text{équilibre}})$. Le profil énergétique des réactifs (oxydant + électron) est élevé de cette même quantité : il faut donc moins d'énergie pour réaliser la réduction. Par contre, dans le sens de l'oxydation (passage du réducteur à l'oxydant), il faut une énergie supérieure, égale à $-a_o nF(E - E_{\text{équilibre}})$.



- 1- On augmente l'énergie potentielle des électrons par l'application d'une tension
- 2- Augmentation de l'énergie potentielle jusqu'à former un complexe activé instable
- 3- Le complexe activé instable cède une partie de son énergie potentielle en énergie cinétique

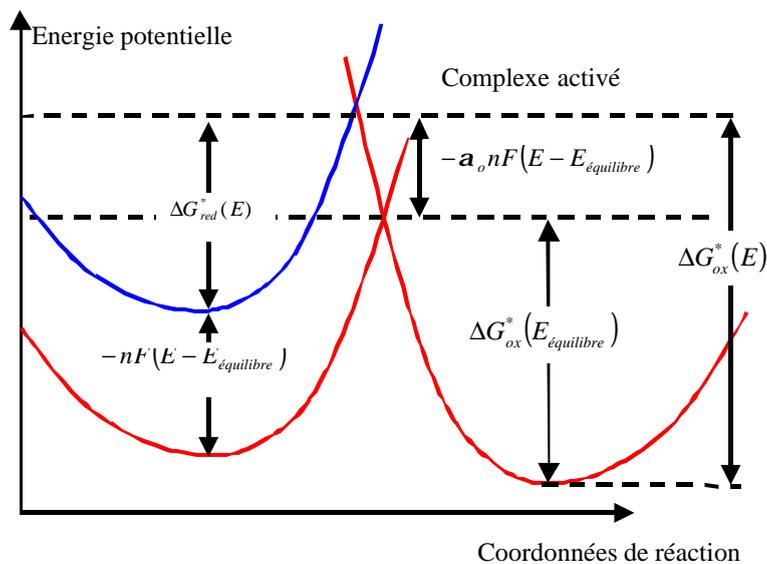


Figure I-24 : Courbes pour une électrode à une tension plus faible que la tension d'équilibre

On peut donc écrire en tenant compte des valeurs algébriques :

$$\Delta G_{red}^*(E) = \Delta G_{red}^*(E_{\text{équilibre}}) + (1 - a_o) \cdot nF(E - E_{\text{équilibre}}) \quad (\text{I-38})$$

$$\Delta G_{ox}^*(E) = \Delta G_{ox}^*(E_{\text{équilibre}}) - a_o \cdot nF(E - E_{\text{équilibre}}) \quad (\text{I-39})$$

Avec : a_o coefficient de transfert

En remplaçant les équations précédentes dans l'équation (I-37), nous trouvons :

$$i = nF \left(d_{ox} \cdot [Red]_o \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*(E_{\text{équilibre}}) + a_o nF(E - E_{\text{équilibre}})}{RT} \right)} - d_{red} \cdot [Ox]_o \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{red}^*(E_{\text{équilibre}}) - (1 - a_o) nF(E - E_{\text{équilibre}})}{RT} \right)} \right) \quad (\text{I-40})$$

$$i = nF d_{ox} \cdot [Red]_o \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*(E_{\text{équilibre}}) - a_o nFE_{\text{équilibre}}}{RT} \right)} e^{\left(\frac{a_o nFE}{RT} \right)} - nF d_{red} \cdot [Ox]_o \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{red}^*(E_{\text{équilibre}}) + (1 - a_o) nFE_{\text{équilibre}}}{RT} \right)} e^{\left(\frac{-(1 - a_o) nFE}{RT} \right)} \quad (\text{I-41})$$

En posant :

$$D_{ox} = d_{ox} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*(E_{\text{équilibre}}) - a_o nFE_{\text{équilibre}}}{RT} \right)} \quad (\text{I-42})$$

$$D_{red} = d_{red} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{red}^*(E_{\text{équilibre}}) + (1 - a_o) nFE_{\text{équilibre}}}{RT} \right)} \quad (\text{I-43})$$

Nous obtenons :

$$i = nF D_{ox} \cdot [Red]_o \cdot e^{\left(\frac{a_o nFE}{RT} \right)} - nF D_{red} \cdot [Ox]_o \cdot e^{\left(\frac{-(1 - a_o) nFE}{RT} \right)} = i_c - i_a \quad (\text{I-44})$$

A l'équilibre thermodynamique le courant est nul. On a donc $i = i_a = i_c$. Les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales. On rappelle que $E_{\text{équilibre}}$ est la tension à l'équilibre thermodynamique.

$$i_o = i_a = i_c = nF D_{ox} \cdot [Red]_o^{\text{équilibre}} \cdot e^{\left(\frac{a_o nFE_{\text{équilibre}}}{RT} \right)} = nF D_{red} \cdot [Ox]_o^{\text{équilibre}} \cdot e^{\left(\frac{-(1 - a_o) nFE_{\text{équilibre}}}{RT} \right)} \quad (\text{I-45})$$

On extrait $E_{\text{équilibre}}$ de l'équation (I-45) et on obtient :

$$E_{\text{équilibre}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{red}} [Ox]_o^{\text{équilibre}}}{D_{\text{ox}} [Red]_o^{\text{équilibre}}} \right) \quad (\text{I-46})$$

Remarque :

En développant (I-46), on obtient :

$$E_{\text{équilibre}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_o^{\text{équilibre}}}{[Red]_o^{\text{équilibre}}} \right) \quad (\text{I-47})$$

En posant, $E^o = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right)$, on trouve une loi de type loi de NERNST :

$$E_{\text{équilibre}} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_o^{\text{équilibre}}}{[Red]_o^{\text{équilibre}}} \right) \quad (\text{I-48})$$

Et on réinjecte cette expression (I-46) dans (I-45) :

$$i_o = nFD_{\text{ox}} [Red]_o^{\text{équilibre}} \left(\frac{D_{\text{red}} [Ox]_o^{\text{équilibre}}}{D_{\text{ox}} [Red]_o^{\text{équilibre}}} \right)^{a_o}$$

$$i_o = nF (D_{\text{ox}} [Red]_o^{\text{équilibre}})^{1-a_o} (D_{\text{red}} [Ox]_o^{\text{équilibre}})^{a_o} \quad (\text{I-49})$$

Il est important de noter que pour une réaction dont les coefficients stœchiométriques ne seraient pas égaux à un la formule est modifiée :

$$\sum_i s_i A_i^{s_i} \rightarrow ne^- \quad (\text{I-50})$$

Avec :

- ✓ s_i coefficients stœchiométriques ($s_i > 0$ dans le sens anodique et $s_i < 0$ dans le sens cathodique)
- ✓ n le nombre d'électrons échangés

$$i_o = nF \left(D_{ox} \prod_{s_i < 0} ([A_i]_o^{équilibre})^{-s_i} \right)^{1-a_o} \left(D_{red} \prod_{s_i > 0} ([A_i]_o^{équilibre})^{s_i} \right)^{a_o} \quad (\text{I-51})$$

En remplaçant i_o (I-45) dans l'équation (I-44), on retrouve l'équation classique de Butler Volmer :

$$i = i_o \left(\frac{[Red]_o}{[Red]_o^{équilibre}} e^{\left(\frac{a_o n F (E - E_{équilibre})}{RT} \right)} - \frac{[Ox]_o}{[Ox]_o^{équilibre}} e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F (E - E_{équilibre})}{RT} \right)} \right) \quad (\text{I-52})$$

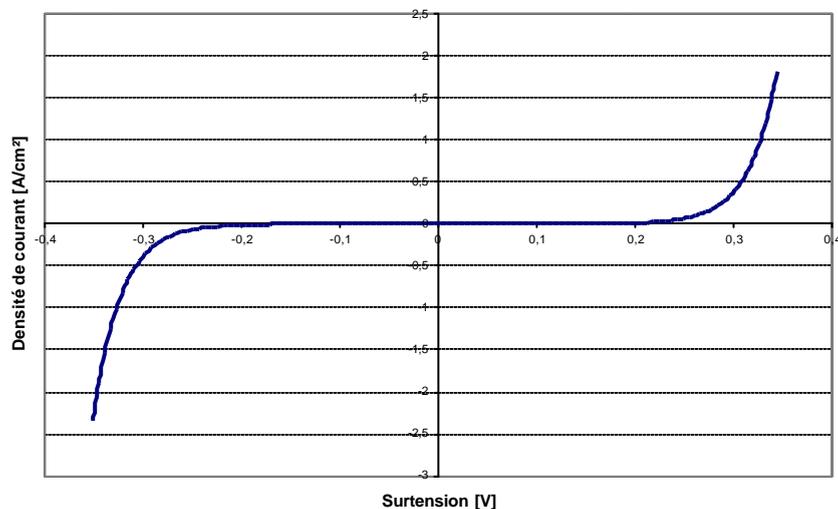
Avec :

- ✓ $[Red]_o$ et $[Ox]_o$ concentrations en Réducteur et Oxydant au niveau de la zone de réaction
- ✓ $[Red]_o^{équilibre}$ et $[Ox]_o^{équilibre}$ concentrations en Réducteur et Oxydant au niveau de la zone de réaction pour l'équilibre thermodynamique
- ✓ i_o courant d'échange à l'équilibre thermodynamique
- ✓ E tension appliquée à l'électrode
- ✓ $E_{équilibre}$ tension de l'électrode à l'équilibre thermodynamique.

On pose classiquement :

$$h = E - E_{équilibre} \text{ appelée surtension qui peut être positive ou négative} \quad (\text{I-53})$$

Nous avons tracé la caractéristique courant–tension pour une électrode quelconque sur la Figure I-25.



Paramètres utilisés : $[Red]_o = [Red]_o^{équilibre}$ et $[Ox]_o = [Ox]_o^{équilibre}$ (on ne tient pas compte de la diffusion), $a_o = \frac{1}{2}$, $T=330$ K et $i_o=1.10^{-5}$ A/cm²

Figure I-25 : Surtension due à l'activation

Un générateur est constitué de deux électrodes. On définit les surtensions pour chaque électrode, on note h_{act}^+ la surtension d'activation pour l'électrode positive et h_{act}^- la surtension d'activation pour l'électrode négative. Il y a donc deux surtensions qui s'ajoutent. Les figures **Figure I-26** à Figure I-28 montrent les surtensions aux électrodes suivant que le générateur est en décharge ou en charge.

$$h_{act} = h_{act}^+ - h_{act}^- \quad (I-54)$$

Par convention, nous prenons :

- ✓ $I_+ > 0 \Leftrightarrow$ courant entrant dans l'électrode positive
- ✓ $I_+ < 0 \Leftrightarrow$ courant sortant de l'électrode positive.

De même pour l'électrode négative.

A l'équilibre, il n'y a pas de courant entre les électrodes. La Figure I-26 montre la tension à vide.

La Figure I-27 représente aussi bien le fonctionnement en charge d'un accumulateur que le fonctionnement en électrolyseur.

La surtension h_{act}^- est négative et la surtension h_{act}^+ est positive. La surtension totale $h_{act} = h_{act}^+ - h_{act}^-$ est donc positive. Nous avons défini (I-53) la tension totale comme la somme de la tension à l'équilibre thermodynamique et de la surtension d'activation. Nous avons donc bien une tension totale plus grande que la tension à vide.

La Figure I-28 représente aussi bien le fonctionnement en décharge d'un accumulateur que le fonctionnement normal d'une pile à combustible.

La surtension h_{act}^- est positive et la surtension h_{act}^+ est négative. La surtension totale h_{act} est négative. Nous avons donc bien une tension totale plus petite que la tension à vide.

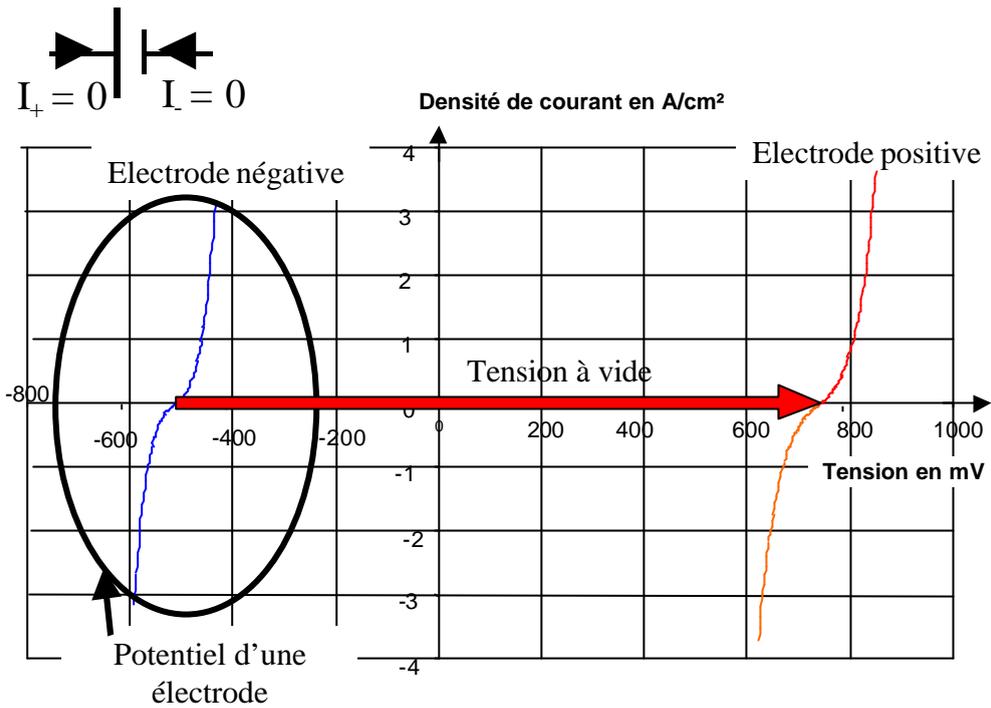


Figure I-26 : Association de deux électrodes à l'équilibre

Paramètres utilisés : $[Red]_o = [Red]_o^{équilibre}$ et $[Ox]_o = [Ox]_o^{équilibre}$ (on ne tient pas compte de la diffusion), $a_o = \frac{1}{2}$, $T = 330 \text{ K}$ et $i_o = 10 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

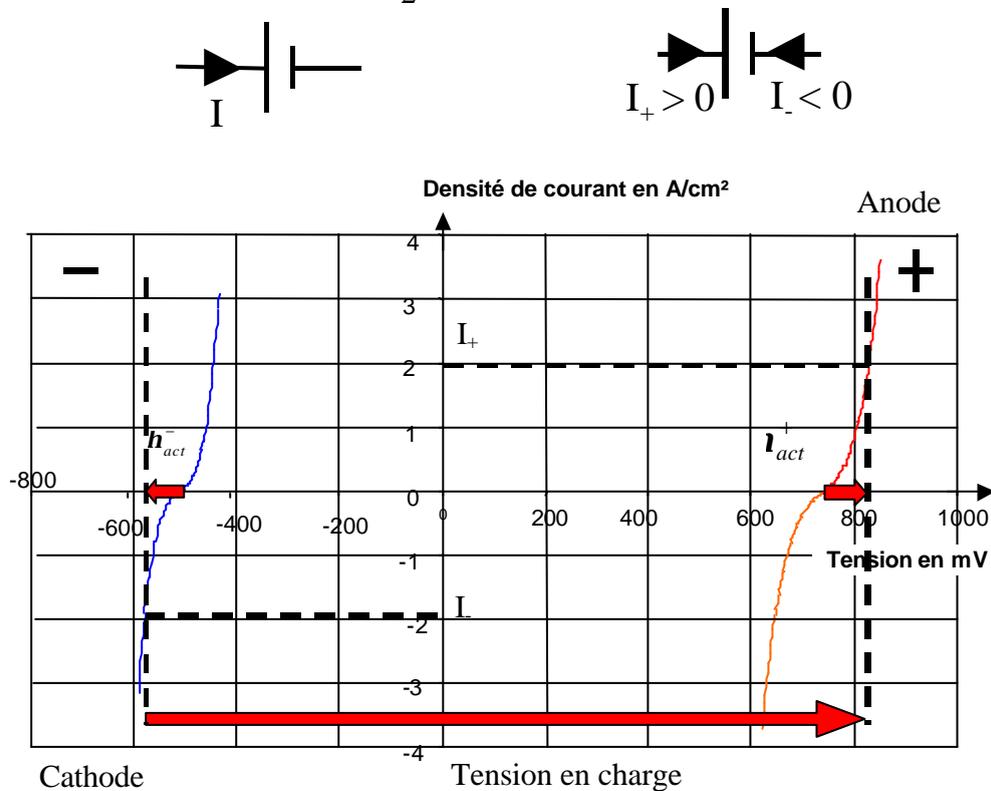


Figure I-27 : Association de deux électrodes en charge

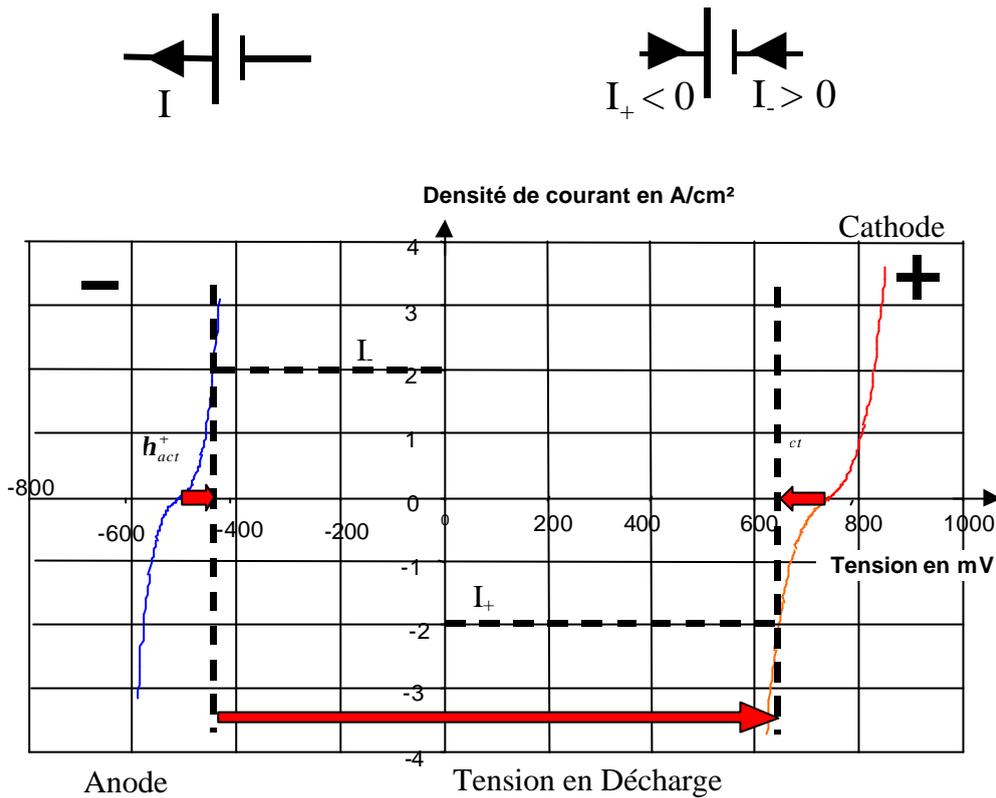


Figure I-28 : Association de deux électrodes en décharge

Avec les hypothèses adoptées, la surtension augmente assez peu, même pour un courant important. Mais loin de l'équilibre, pour des courants importants, l'hypothèse de concentration stationnaire n'est plus vérifiée. Il faut alors tenir compte des phénomènes de diffusion au sein du composant électrochimique.

I.3.2.2. Phénomènes de diffusion

Il existe plusieurs types de diffusion au sein des générateurs électrochimiques. Tous ces phénomènes sont régis par l'équation de diffusion classique :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \nabla^2 c \quad (\text{I-55})$$

Avec :

- ✓ c concentration des espèces [mol.m^{-3}]
- ✓ D' coefficient de diffusion supposé constant [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
- ✓ Champ électrique quasi nul (diffusion due à ce champ négligée).

Dans notre travail, nous considérons une modélisation unidimensionnelle. L'équation se simplifie en :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I-56})$$

Avec :

✓ x la direction de modélisation de la cellule (perpendiculaire à la surface de la cellule)

Dans le cadre de notre étude, nous avons raisonné sur des régimes permanents :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (\text{I-57})$$

$$D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{I-58})$$

Il est alors possible de résoudre l'équation (I-58) en connaissant les conditions aux limites.

Exemple 1 d'une pile à combustible : il y a diffusion du gaz de la conduite vers l'électrode au travers de la couche dite de diffusion (Figure I-29 et Figure I-30).

Nous avons supposé une couche de diffusion totalement aqueuse ; il faut donc prendre en compte la dissolution du gaz dans l'eau. La solubilité du gaz dans l'eau suit la loi d'Henry (à l'équilibre et à saturation).

$$C = k_h^\theta e^{\left(-\frac{\Delta_{sol}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right)} P \quad (\text{I-59})$$

Avec :

- ✓ k_h^θ constante de la loi d'Henry différente pour chaque gaz [mol.m^{-3}]
- ✓ ΔH_{sol} enthalpie de solution pour le gaz considéré [J.mol^{-1}]
- ✓ P pression partielle [atm]
- ✓ T température [K]
- ✓ T_o température normale [K]
- ✓ R constante des gaz parfaits.

Gaz	k_h^θ	$\Delta H_{sol}/R$
H ₂	0,78	550
O ₂	1,3	1600

Tableau I-7: Constantes pour la loi d'Henry

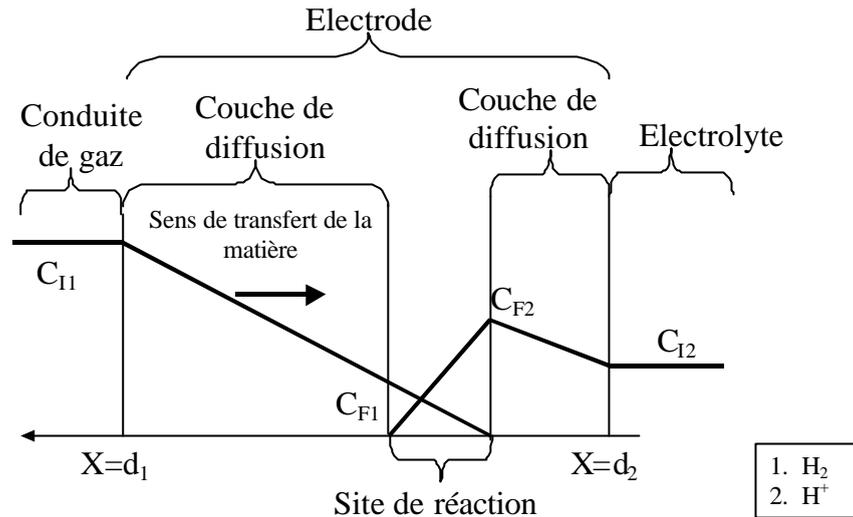


Figure I-29 : Diffusion au contact de l'électrode (coté H₂ par exemple)

Si on suppose une couche de diffusion infiniment fine :

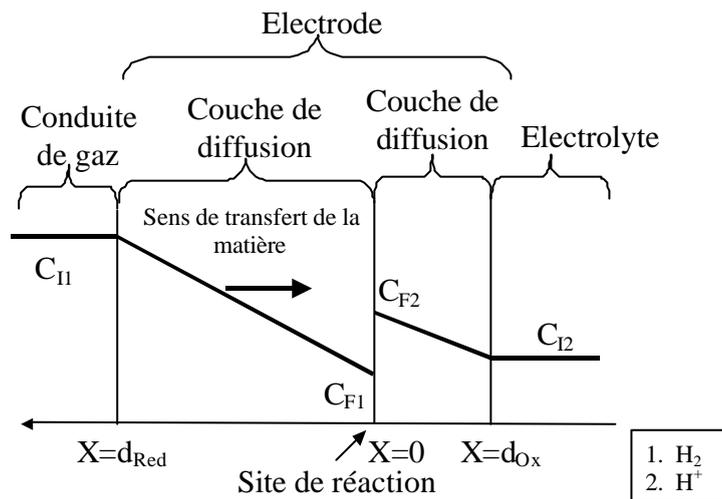


Figure I-30 : Diffusion au contact de l'électrode avec une couche de réaction infiniment fine

On a :

Conditions aux limites :

$$c(d) = C_I = [C]_o^{\text{équilibre}}$$

$$c(0) = C_F = [C]_o$$

Résolution de l'équation :

$$D' \frac{\partial c}{\partial x} = J_i \tag{I-60}$$

Avec : J_i débit molaire d'électrons [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$]

D'où :

$$[C]_o = [C]_o^{\text{équilibre}} - \frac{J_i d}{D'} \quad (\text{I-61})$$

$$\frac{[C]_o}{[C]_o^{\text{équilibre}}} = 1 - \frac{J_i d}{C_i D'}$$

$$J_i = \frac{i}{nF} \quad (\text{I-62})$$

Avec : i densité de courant [A.cm^{-2}]

$$[C]_o = [C]_o^{\text{équilibre}} - \frac{id}{nFD'} \quad (\text{I-63})$$

Il existe deux façons de prendre en compte ces phénomènes de diffusion. Nous supposons ici que les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à 1.

A. On peut les intégrer à la formule de Nernst qui exprime la tension en fonction des concentrations en réactifs en tenant compte des grandeurs internes au système :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_o}{[Red]_o} \right) \quad (\text{I-64})$$

D'après la Figure I-30, la concentration en réducteur, au site de réaction, est plus faible que dans les canaux. La concentration en oxydant, est par contre, plus importante car c'est l'endroit où il est créé, d'où la présence des signe + et - dans l'équation suivante :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 + \frac{id_{ox}}{[Ox]_o^{\text{équilibre}} D'_{ox} nF}}{1 - \frac{id_{red}}{[Red]_o^{\text{équilibre}} D'_{red} nF}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_o^{\text{équilibre}}}{[Red]_o^{\text{équilibre}}} \right) \quad (\text{I-65})$$

En posant :

$$i_{\text{red_limite}} = \frac{nFD'_{red} [Red]_o^{\text{équilibre}}}{d_{red}} \quad (\text{I-66})$$

$$i_{\text{ox_limite}} = \frac{nFD'_{ox} [Ox]_o^{\text{équilibre}}}{d_{ox}} \quad (\text{I-67})$$

D'où

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 + \frac{i}{i_{ox_limite}}}{1 - \frac{i}{i_{red_limite}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_o^{équilibre}}{[Red]_o^{équilibre}} \right) \quad (\text{I-68})$$

Remarque : Il ne faut pas confondre D'_{Ox} coefficient de diffusion et D_{Ox} la constante du paragraphe précédent.

B. On peut aussi prendre en compte ces phénomènes dans la formule de Butler Volmer. De la formule (I-61), nous exprimons pour une espèce C quelconque l'équation (I-63) conformément à la Figure I-31 :

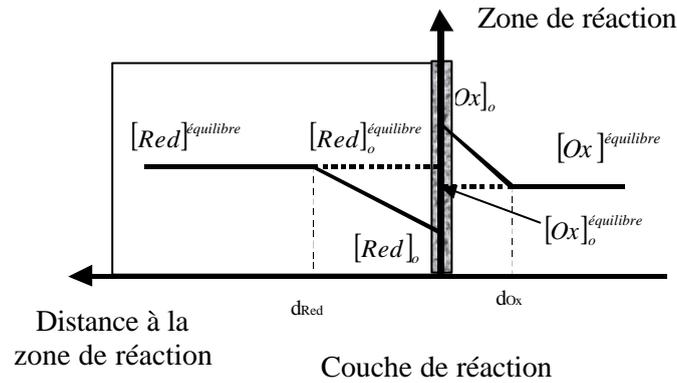


Figure I-31 : Prise en compte de la diffusion

En reportant dans l'équation (I-52) nous avons :

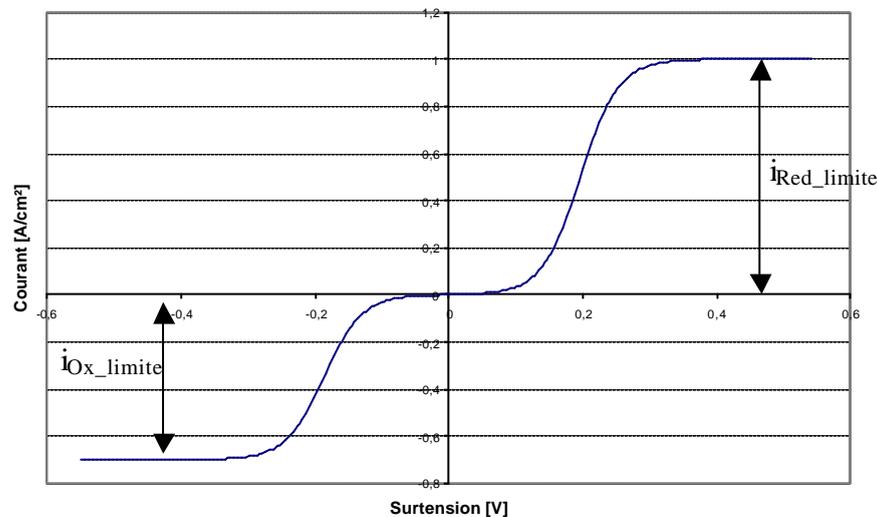
$$i = i_o \left(\frac{[Red]_o^{équilibre} - \frac{id_{red}}{nFD'_{red}} e^{\left(\frac{a_o n F h}{RT}\right)} - \frac{[Ox]_o^{équilibre} + \frac{id_{ox}}{nFD'_{ox}} e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F h}{RT}\right)}}{[Red]_o^{équilibre}} e^{\left(\frac{a_o n F h}{RT}\right)} - \frac{[Ox]_o^{équilibre}}{[Ox]_o^{équilibre}} e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F h}{RT}\right)}} \right) \quad (\text{I-69})$$

$$i = \frac{i_o \left(e^{\left(\frac{a_o n F h}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F h}{RT}\right)} \right)}{1 + \frac{i_o}{nF} \left(\frac{e^{\left(\frac{a_o n F h}{RT}\right)} d_{red}}{[Red]_o^{équilibre} D'_{red}} \right) + \frac{i_o}{nF} \left(\frac{e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F h}{RT}\right)} d_{ox}}{[Ox]_o^{équilibre} D'_{ox}} \right)} \quad (\text{I-70})$$

Soit avec les notations précédentes :

$$i = \frac{i_o \left(e^{\left(\frac{a_o n F h}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F h}{RT} \right)} \right)}{1 + \frac{i_o}{i_{red_limite}} e^{\left(\frac{a_o n F h}{RT} \right)} + \frac{i_o}{i_{ox_limite}} e^{\left(\frac{-(1-a_o) n F h}{RT} \right)}} \quad (\text{I-71})$$

Alors, sur la courbe de surtension Figure I-32 apparaissent les densités de courant limites correspondant à la vitesse maximum d'apport des réactifs aux électrodes.



Paramètres utilisés : $a_o = \frac{1}{2}$, $T=330 \text{ K}$, $i_o=1.10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$, $i_{Ox_limite}=0,7 \text{ A.cm}^{-2}$
et $i_{Red_limite}=1 \text{ A.cm}^{-2}$

Figure I-32 : Courbe de surtension avec la limite par diffusion

D'autres phénomènes de transport existent au sein d'une pile à combustible de type PEM. Le plus important est la migration des molécules d'eau H_2O au travers de la membrane. Deux phénomènes s'opposent : l'électro-osmose qui est le déplacement dû au courant électrique (c'est-à-dire la circulation des ions H^+ de l'anode vers la cathode entraînant des molécules d'eau) et un phénomène de diffusion dû à un gradient de concentration : il y a création de l'eau à la cathode d'où une concentration plus grande [OKADA] [CAO]. La gestion de l'eau n'est pas considérée dans ces travaux.

Exemple 2 d'un accumulateur Lithium-Ion : Dans le cas d'un accumulateur au Lithium-Ion, deux phénomènes de diffusion sont prépondérants. Il y a d'abord une diffusion du lithium dans les électrodes poreuses. En effet, le lithium n'est pas désinséré uniformément dans les électrodes. Il l'est d'abord au contact de l'électrolyte (Figure I-33). Mais il y a également une

diffusion au sein de l'électrolyte due au transfert des ions au cours de la réaction, ce qui crée un gradient de concentration.

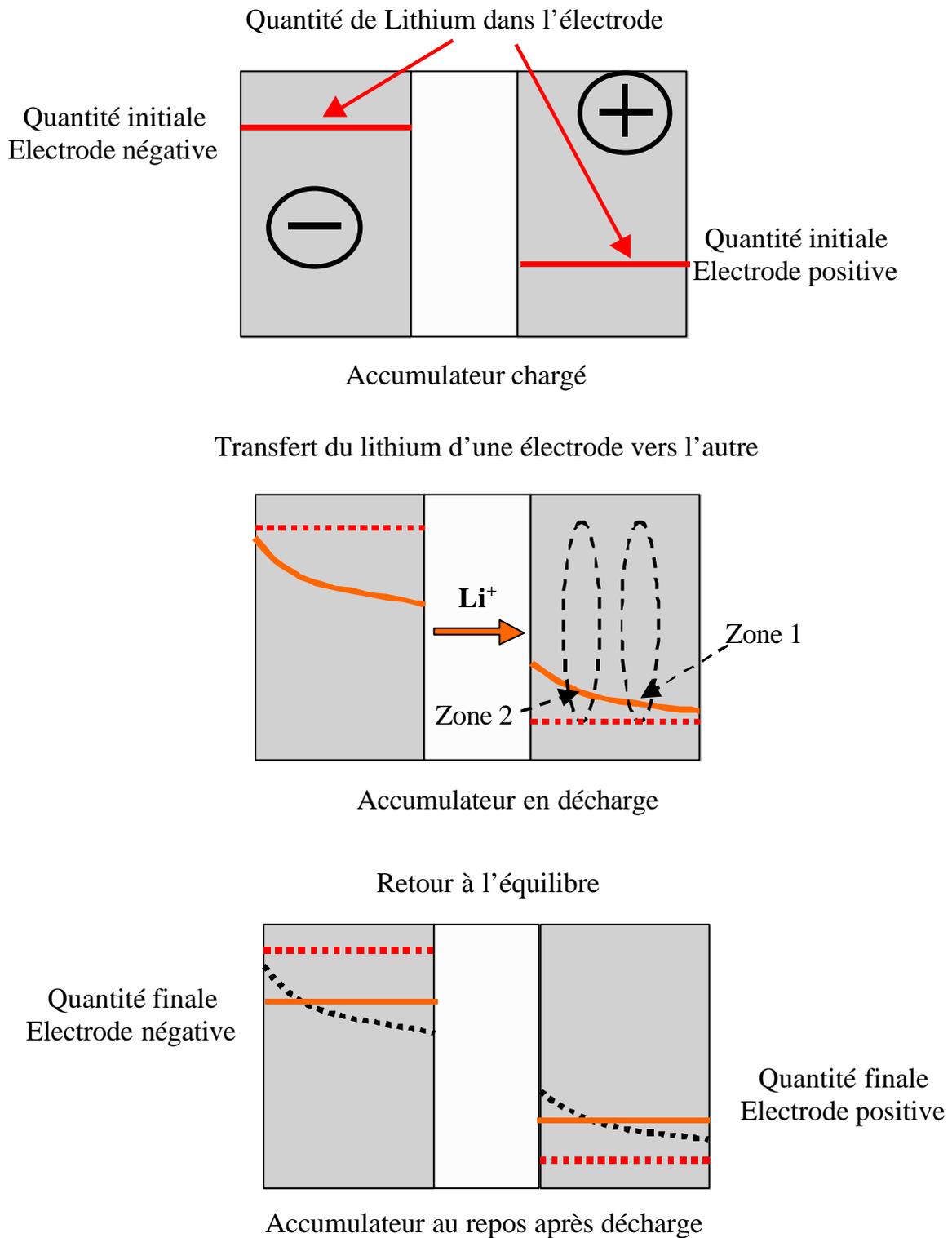


Figure I-33 : Répartition du lithium dans les électrodes lors d'une décharge

Lors d'une charge ou d'une décharge, un gradient de concentration apparaît donc dans

l'électrode positive. Mais comme il s'agit d'un matériau d'insertion, la force due au gradient de concentration est faible et ce ne sera donc pas ce gradient de concentration qui va agir de façon prépondérante sur l'homogénéisation dans cette électrode positive. Par contre, comme au sein de cette même électrode la quantité de lithium n'est pas forcément répartie, il y a un potentiel électrique non uniforme le long de cette électrode, d'où la circulation d'un courant qui tend à homogénéiser les concentrations. L'homogénéisation sera rapide dans ce cas. La Figure I-33 décrit les phénomènes de répartition du lithium dans les électrodes au cours d'une décharge. La Figure I-34 montre l'évolution du potentiel des deux électrodes en fonction de la quantité de lithium insérée, ce qui est équivalent à la répartition de chaque potentiel le long de chaque électrode. Le potentiel de l'électrode négative riche en lithium (métallique ou inséré) varie peu. L'homogénéisation se fera seulement cette fois grâce au gradient de concentration et elle sera très lente, ce qui peut provoquer de profonds déséquilibres au sein de l'accumulateur.

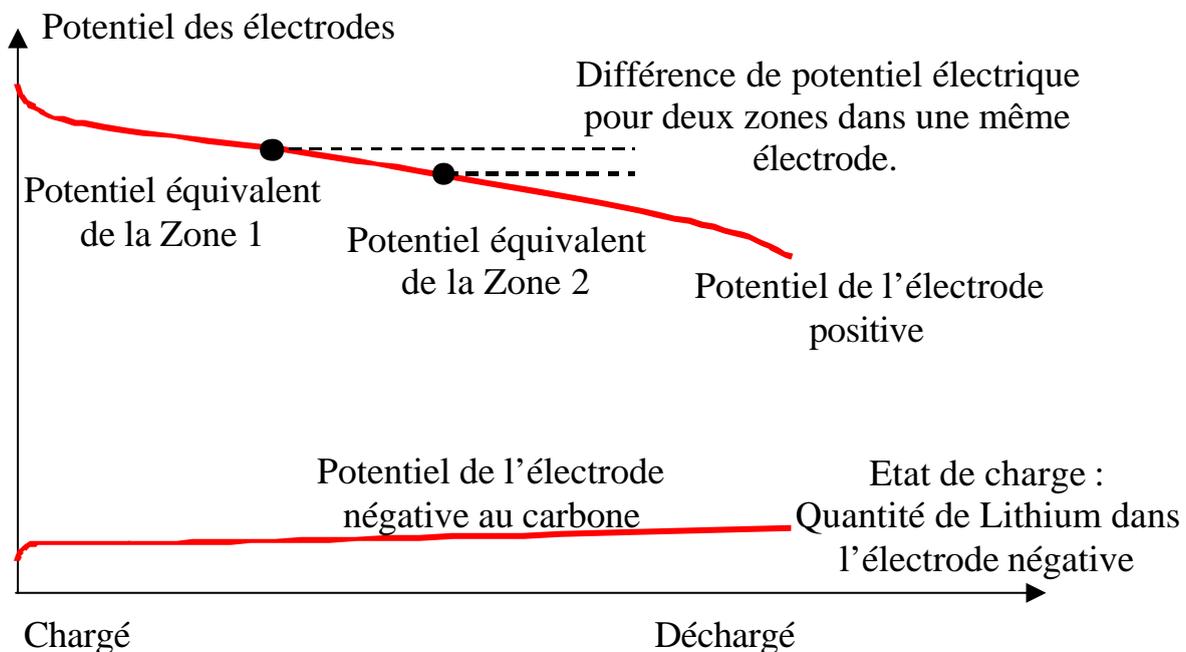


Figure I-34 : Potentiel de chaque électrode en fonction de la quantité de lithium insérée

I.3.2.3. Le phénomène de double couche

Le phénomène de double couche a été décrit dans le paragraphe consacré au supercondensateur. Mais, ce phénomène est également présent dans tous les générateurs électrochimiques à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte. La Figure I-35 rappelle la répartition du potentiel dans la double couche. Cette capacité de double couche est responsable de phénomènes dynamiques visibles dans les générateurs électrochimiques.

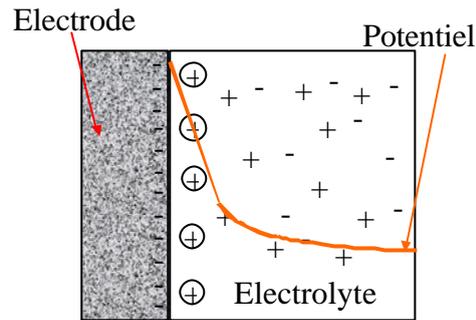


Figure I-35 : Répartition du potentiel dans une capacité de double couche

I.3.2.4. Les phénomènes « ohmiques »

Ces chutes de tension, proportionnelles au courant, sont dues aux résistances des différents constituants du générateur électrochimique (Electrodes/Electrolyte/Connexions série). Il apparaît clairement, que la résistance de l'électrolyte est supérieure à toutes les autres. En effet, il s'agit, dans l'électrolyte, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande.

Mais, pour certains composants de puissance comme les supercondensateurs, quand les courants dépassent 100A les résistances de contact entre les électrodes et les connexions du générateur deviennent non négligeables.

Pour calculer les résistances, on utilise la formule classique :

$$R = \int_0^l \frac{1}{s(x).A} dx \quad (\text{I-72})$$

Avec :

- ✓ x : Direction de modélisation du générateur [m]
- ✓ l : Epaisseur de l'électrolyte [m]
- ✓ s : Conductivité spécifique de l'électrolyte. Suivant le type de générateur, cette conductivité peut dépendre de la température, du degré d'humidification, du courant qui traverse la membrane, de la concentration en électrolyte ... [(Om)⁻¹]
- ✓ A : Aire géométrique de chaque électrode, il s'agit ici de l'aire géométrique et non de l'aire active comme pour la capacité de double couche. [m²]

Pour une pile à combustible de type PEM, comme celle dont nous disposons au laboratoire, et qui est décrite au chapitre II, nous calculons les résistances suivantes. La connexion de la pile au système extérieur est réalisée par un fil de cuivre de 1m.

	Résistance plaque bipolaire en CARBONE surface 50cm ² et 1cm d'épaisseur	Résistance fil de CUIVRE de connexion 1m	Résistance électrolyte en NAFION à T=60°C et pour une humidification correcte (On utilise la formule II-13 pour ces calculs)
Conductivité électrique	$61 \times 10^3 (\Omega\text{m})^{-1}$	$58,82 \times 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$	$10 (\Omega\text{m})^{-1}$
Coefficient de température $R = R_o (1 + a\Delta q)$	$-0,50 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$3,90 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$-10 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Résistance d'une cellule	$33 \times 10^{-6} \Omega$	$1,7 \times 10^{-3} \Omega$	$4 \times 10^{-3} \Omega$
Résistance pour 20 cellules en série	$0,66 \times 10^{-3} \Omega$	$1,7 \times 10^{-3} \Omega$	$80 \times 10^{-3} \Omega$

On observe que la résistance de la membrane est supérieure aux autres résistances, mais celles liées à la connexion (interconnexion et connexion extérieure) ne sont cependant pas négligeables car elles représentent presque 30% de la résistance totale pour une cellule élémentaire, mais seulement 2.8% pour le stack complet en raison de l'interconnexion à très faible chute de tension opérée par les plaques bipolaires (Figure I-36).

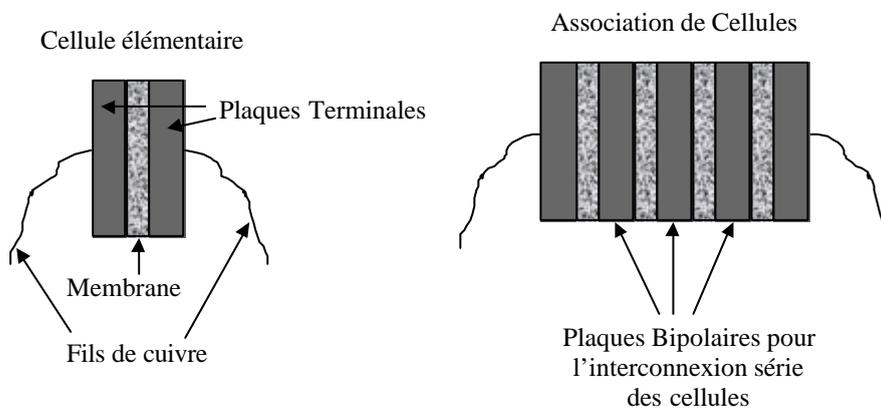


Figure I-36 : Interconnexion opérée par des plaques bipolaires

Soulignons que les coefficients de température de la membrane et du carbone, contrairement aux métaux classiquement utilisés en Génie Electrique, sont négatifs. C'est ce qui explique l'utilisation des piles PEM à des températures de l'ordre de 70°C et des piles SO à plus de 600°C.

I.3.2.5. Les phénomènes thermiques

Les phénomènes thermiques sont très importants dans les générateurs électrochimiques. Nous nous intéressons principalement ici au cas de la pile à combustible. En effet, pour assurer, par exemple, un fonctionnement correct de la pile PEM, il est nécessaire de travailler en dessous de 100°C mais à des températures supérieures à 50°C pour une membrane en Nafion. Or l'échauffement de la pile, du au caractère exothermique de réaction chimique et aux pertes (électrochimiques, diffusion...) est assez rapide et nécessite souvent un système de refroidissement extérieur. Nous allons décrire les différents phénomènes de transport de chaleur :

✓ Conduction

La conduction est le mode unique de transfert de chaleur dans les solides. Il s'agit d'un phénomène de diffusion sous l'effet de potentiels thermodynamiques liés aux températures non uniformes. Le flux thermique $d\Phi$ (W) est défini comme étant la quantité de chaleur dQ (J) qui traverse une section dA (m²) pendant une unité de temps. Nous pouvons définir le vecteur densité de flux thermique $\vec{\phi}$ (W.m⁻²) en tout point de la surface. Ce vecteur caractérise en chaque point du solide, la direction, le sens et l'intensité du flux thermique.

$$d\mathbf{f} = \vec{\mathbf{j}} \cdot \vec{\mathbf{n}} dA \quad (\text{I-73})$$

La loi de Fourier stipule que le vecteur densité de flux thermique est proportionnel au gradient local de température T. Elle s'écrit de la façon suivante :

$$\vec{\mathbf{j}} = -\lambda \text{grad} T \quad (\text{I-74})$$

Avec : λ la conductivité thermique du matériau [W.m⁻¹.K⁻¹]

L'équation de la chaleur est régie par l'équation :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{grad} T) + p \quad (\text{I-75})$$

Avec :

- ✓ c capacité thermique massique [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
- ✓ ρ masse volumique [kg.m^{-3}]
- ✓ p production volumique de chaleur représentant les pertes engendrées dans la pile [W.m^{-3}]

Hypothèses de modélisation : aux équations de la chaleur propre à chaque milieu et aux équations aux limites associées, il convient d'ajouter les équations aux frontières intérieures, c'est-à-dire au contact physique des milieux isotropes. Ces conditions aux limites sont liées aux caractéristiques de la liaison entre deux domaines. A la séparation de deux milieux, il existe une couche de transition. L'épaisseur de cette couche peut être extrêmement faible si les milieux adhèrent parfaitement l'un à l'autre. Elle peut être beaucoup plus importante s'il s'agit d'un contact de deux milieux solides présentant des irrégularités de surface, réunis par un liant (collage, soudure) (Figure I-37) ou simplement accolés avec un fluide interstitiel (air par exemple). Dans ce dernier cas, le contact ne s'effectue qu'en un certain nombre de zones de faible étendue. Deux modes de transfert se superposent : un transfert par conduction au niveau des zones de contact et un transfert complexe à travers le milieu interstitiel.

La modélisation d'un contact imparfait et la détermination de la résistance provoquée par le contact imparfait entre deux éléments d'assemblage relève essentiellement de l'expérience. La plage de variation de ce paramètre, ainsi que sa dépendance avec le procédé de fabrication (liée à la pression de serrage) obligent à l'identification systématique de cette valeur pour chaque système étudié. Il s'agit là d'une difficulté habituelle du domaine thermique.

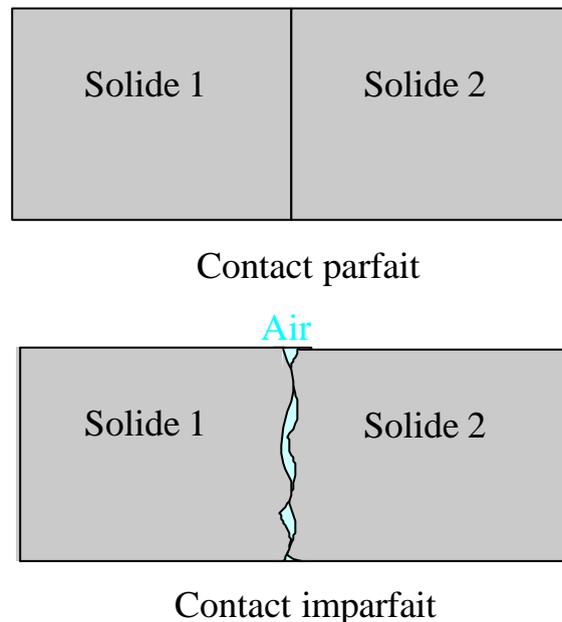


Figure I-37 : Mise en évidence du milieu interstitiel

Dans notre étude, nous supposons uniquement un phénomène de conduction entre deux

matériaux solides en contact parfait.

Dans le cas d'une conduction mono-dimensionnelle et en régime permanent, l'équation (I-75) peut se simplifier en :

$$l \frac{dT}{dx} = j \quad \text{et} \quad r_{\text{conduction}} = \frac{dx}{IA} \quad (\text{I-76})$$

Nous définissons une résistance linéique de conduction $R_{\text{conduction}}$ pour un flux homogène Φ sur une surface A :

$$dT = \frac{dx}{IA} \Phi \quad (\text{I-77})$$

Pour une conductivité thermique λ uniforme sur la longueur l du solide considéré, alors :

$$\Delta T = R_{\text{conduction}} \Phi \quad (\text{I-78})$$

$$R_{\text{conduction}} = \frac{l}{IA} \quad (\text{I-79})$$

Avec :

- ✓ l longueur de la surface de conduction [m]
- ✓ A surface de la surface de conduction [m²]
- ✓ λ conductivité thermique du matériau [W.m⁻¹.K⁻¹]
- ✓ ϕ densité de flux thermique en [W.m⁻²]
- ✓ $R_{\text{conduction}}$ résistance de conduction thermique en [K.W⁻¹].

Un phénomène de diffusion étant à l'origine de la conduction thermique, les règles d'association des résistances thermiques sont les mêmes que pour les résistances électriques.

Pour tous les phénomènes de conduction de la chaleur, des solides placés en série voient leurs résistances thermiques s'ajouter. Pour des solides mis en parallèle, l'inverse de la résistance thermique globale est égale à la somme des inverses des résistances thermiques unitaires.

✓ Convection

Dans un fluide, les différences de densité, liées aux différences de température, provoquent des mouvements de fluide qui s'échauffe au contact de corps chauds et transporte ainsi la chaleur vers les zones froides : c'est la convection naturelle. Les surfaces extérieures de la pile, en l'absence de refroidissement extérieur, subissent ce mode de transfert.

En convection forcée, les transferts de chaleur sont engendrés par une action autre que d'importants gradients de température, par exemple l'utilisation d'un ventilateur.

Les transferts de chaleur par convection sont modélisés par l'intermédiaire d'une relation linéaire entre le flux thermique et la température :

$$\mathbf{j} = h(T_p - T_m) \quad (\text{I-80})$$

Avec :

- ✓ h coefficient de transfert de chaleur par convection [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$]
- ✓ T_p température de la paroi [K]
- ✓ T_m température moyenne du fluide [K]

La résistance thermique de convection est régie par l'équation :

$$R_{ext} = \frac{1}{h_{conv}A} \quad (\text{I-81})$$

Avec :

- ✓ $\Delta T = R_{ext} \Phi$ [K]
- ✓ R_{ext} résistance thermique de convection [K.W^{-1}]
- ✓ h_{conv} coefficient de convection, typiquement $h=5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour la convection naturelle et $h=50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour la convection forcée [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$]
- ✓ A surface d'échange [m^2].

✓ *Rayonnement*

Tous les corps solides, liquides ou gazeux, émettent et absorbent un rayonnement de nature électromagnétique. L'émission d'énergie s'effectue au détriment de leur énergie interne. Il correspond à un flux de chaleur émis par le corps considéré. Ce rayonnement est composé de longueurs d'ondes différentes : son spectre et son intensité dépendent de la température du corps.

La quantité d'énergie rayonnée pour un corps opaque et par unité de surface est donnée par l'équation fondamentale de Stefan-Boltzmann :

$$E = \sigma \varepsilon T^4 \quad (\text{I-82})$$

Avec :

- ✓ ε émissivité de la surface ($\varepsilon=1$ pour un corps noir, $\varepsilon=0.25$ pour l'aluminium brut, $\varepsilon=0.02$ pour l'or)

- ✓ σ constante de Stefan-Boltzmann ($5.6703210^{-8} \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$)

L'échange de chaleur résultant s'exprime alors en fonction du coefficient de transfert de chaleur par radiation noté h_{rad} :

$$h_{\text{rad}} = \sigma (T_p + T_{\text{env}}) (T_p^2 + T_{\text{env}}^2) \quad (\text{I-83})$$

Avec :

- ✓ T_p température de la paroi [K]
- ✓ T_{env} température extérieure [K].

On définit ainsi une résistance thermique de rayonnement par l'équation :

$$R_{\text{rad}} = \frac{1}{h_{\text{rad}} A} \quad (\text{I-84})$$

Avec :

- ✓ $\Delta T = R_{\text{rad}} \Phi$ [K]
- ✓ R_{rad} résistance thermique de radiation [K.W^{-1}]
- ✓ h_{rad} coefficient de radiation [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$]
- ✓ A surface d'échange [m^2].

I.4. LES RENDEMENTS

Dans les propriétés d'un système de conversion d'énergie, outre la fonction remplie, le rendement du traitement de l'énergie constitue une qualité de premier ordre : s'il dépend de la gestion de l'énergie dans le système global, il est naturellement lié aux pertes attachées aux phénomènes irréversibles des conversions d'énergie. En effet, le deuxième principe de la thermodynamique indique que, de façon générale, toute conversion réversible impliquant un travail (énergie libre) s'accompagne de production de chaleur ($T\Delta S$), ce qui conduit à définir un rendement thermodynamique qui dépend des conditions imposées par l'environnement en termes de température, de pression, de potentiels. Mais à ce rendement thermodynamique dépendant des conditions dans lesquelles s'effectuerait la conversion réversible à l'équilibre thermodynamique s'ajoutent, nous l'avons vu, les pertes inévitablement liées aux phénomènes irréversibles ainsi que celles liées aux imperfections des réalisations pratiques. Aussi, si le rendement global est aisé à définir par $h = \frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}}$, il résulte de nombreuses pertes, des rendements intermédiaires de natures différentes qu'il faut préciser suivant les phénomènes,

les composants concernés et les conditions d'utilisation.

I.4.1. Rendements des piles à combustible [LARMINIE]

Dans le cas des piles à combustible qui nous intéressent (PEM ou SO), les réactifs sont amenés en permanence au cours de la réaction. Il n'y a donc théoriquement pas de stockage d'énergie dans le composant, hormis celui attaché au volume interne des conduits de gaz.

Outre le rendement thermodynamique réversible, nous devons définir des rendements attachés aux phénomènes irréversibles.

La réaction chimique s'accompagne d'une variation d'entropie ΔS [kJ.(mol.K)⁻¹] laissant, à température et pression données, une enthalpie libre ΔG [kJ.mol⁻¹] transformable en travail, ici en énergie électrique, le reste étant transformé en chaleur au cours de la réaction chimique dans la pile.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T.\Delta S^{\circ} \quad (\text{I-85})$$

Le rendement thermodynamique, considéré pour une transformation réversible, correspond au rapport de l'enthalpie libre sur l'enthalpie standard de la réaction de formation de l'eau.

$$\Gamma_{\max} = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} \quad (\text{I-86})$$

Dans les conditions standards, ce rendement est de 83% pour la formation d'eau liquide ou de 95% pour la formation d'eau sous forme gazeuse (Tableau I-8). Il est fortement dépendant de la température suivant les équations du chapitre II. Il est important de noter que ces rendements sont des rendements théoriques.

	ΔG°	ΔH°
Vapeur d'Eau	-228.6 kJ.mol⁻¹	-241.8 kJ.mol⁻¹
Eau Liquide	-237.2 kJ.mol⁻¹	-285.8 kJ.mol⁻¹

Tableau I-8 : Différences entre la création d'eau liquide et de vapeur d'eau

Nous avons vu que la force électromotrice standard de la pile, notée E° , est directement reliée à l'enthalpie libre standard de la réaction, énergie théorique transmise aux électrons de la réaction, par la relation :

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (\text{I-87})$$

Avec :

- ✓ Température et Pression standard (298 K et 1 bar)
- ✓ n : Nombre de moles d'électrons mis en jeu dans la réaction
- ✓ F : Constante de Faraday 96493 C.mol⁻¹.

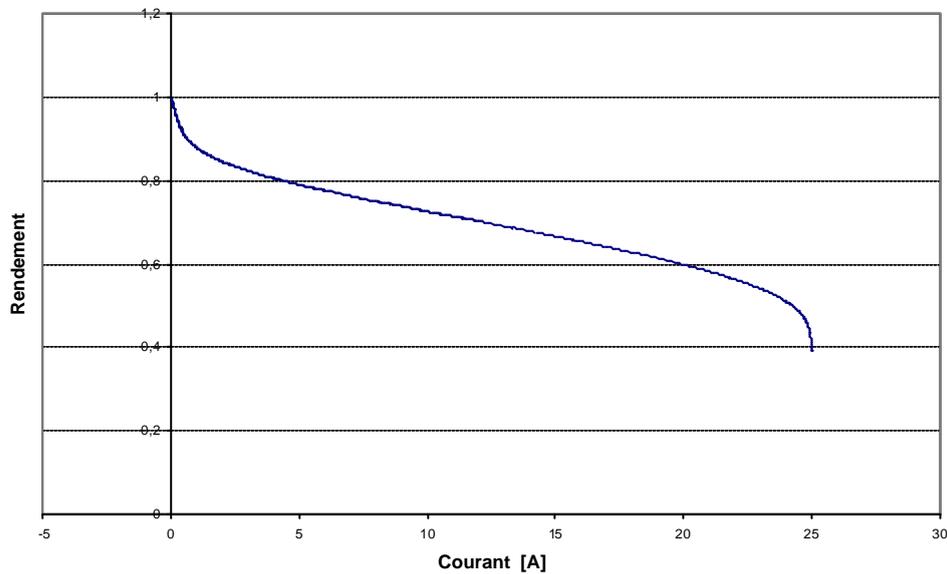
E^o est la tension théorique maximale délivrée par une pile. Lorsque la pile débite, elle se trouve hors équilibre thermodynamique et les différents phénomènes irréversibles se traduisent principalement par une chute de la tension qu'elle délivre, que l'on représente par différentes impédances internes : surtensions aux électrodes, chutes ohmiques.

$$E(I) = E^o - RI - h_a(I) - |h_c(I)| \quad (\text{I-88})$$

On peut donc définir un rendement voltaïque ou rendement en tension :

$$\Gamma_E = \frac{E(I)}{E^o} \quad (\text{I-89})$$

Ce rendement est naturellement maximum lorsque la pile ne débite pas de courant (équilibre thermodynamique). Le point optimum pour la pile est lorsqu'elle ne fonctionne pas ! La Figure I-38 représente le tracé du rendement voltaïque en fonction du courant débité.



Paramètres utilisés : Grandeur géométrique : pile du LEEI ramenée à une cellule équivalente,

$$a_o = \frac{1}{2}, T=330 \text{ K}, P=2,5 \text{ bar}, i_o=1.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}, ? \text{ (humidification)=14 et } i_{\text{limite}}=25 \text{ A}$$

Figure I-38 : Rendement voltaïque Γ_E calculé par simulation

Remarques :

1. Le rendement électrique :

Il est intéressant de définir la notion de rendement électrique :

$$\Gamma_{\text{électrique}} = \Gamma_{\text{max}} \Gamma_E = \frac{\Delta G^o}{\Delta H^o} \frac{E(I)}{E^o} \quad (\text{I-90})$$

En posant :

$$E_{\text{max}} = -\frac{\Delta H^o}{nF} \quad (\text{I-91})$$

On trouve :

$$\Gamma_{\text{électrique}} = \frac{E(I)}{E_{\text{max}}} \quad (\text{I-92})$$

Il est alors possible de mesurer directement ce rendement électrique expérimentalement par une mesure de la tension. Autrement dit, tracer la caractéristique $V(I)$ revient à tracer le rendement électrique à T constante. Ce rendement est fortement dépendant de la température et il faut donc recalculer E_{max} pour chaque température. Il est alors plus facile de définir un rendement par rapport à la tension à vide (c'est-à-dire pour $I=0$ A) de la pile à combustible.

2. Rendement de fonctionnement :

On définit :

$$\Gamma_{\text{fonctionnement}} = \frac{E(I)}{E_{\text{vide}}} \quad (\text{I-93})$$

Ce rendement est le plus simple à mesurer expérimentalement.

Mais il faut également tenir compte du **rendement faradique**, qui est le rapport entre la valeur du courant débité par la pile pour une tension V , et celle du courant théorique correspondant à la transformation totale des réactifs.

$$\Gamma_f = \frac{I}{I_m} \quad (\text{I-94})$$

En général, le rendement Γ_f est proche de 1 avec l'hydrogène, ce qui traduit le fait que presque tous les électrons de la réaction sont collectés au niveau du circuit électrique. Ceux qui manquent participent aux réactions parasites au sein de la pile à combustible, ce dont le rendement faradique permet de tenir compte. Dans toute la suite de ce travail, nous négligerons les réactions parasites pour l'élaboration des modèles. Nous avons donc $\Gamma_f = 1$.

Finalement, le rendement global d'une pile (hors annexes : compresseur, système électrique...) est le produit des trois rendements précédemment définis :

$$\Gamma_{pile} = \Gamma_{max} \cdot \Gamma_E \cdot \Gamma_f \quad (\text{I-95})$$

Il varie entre 40 et 80%

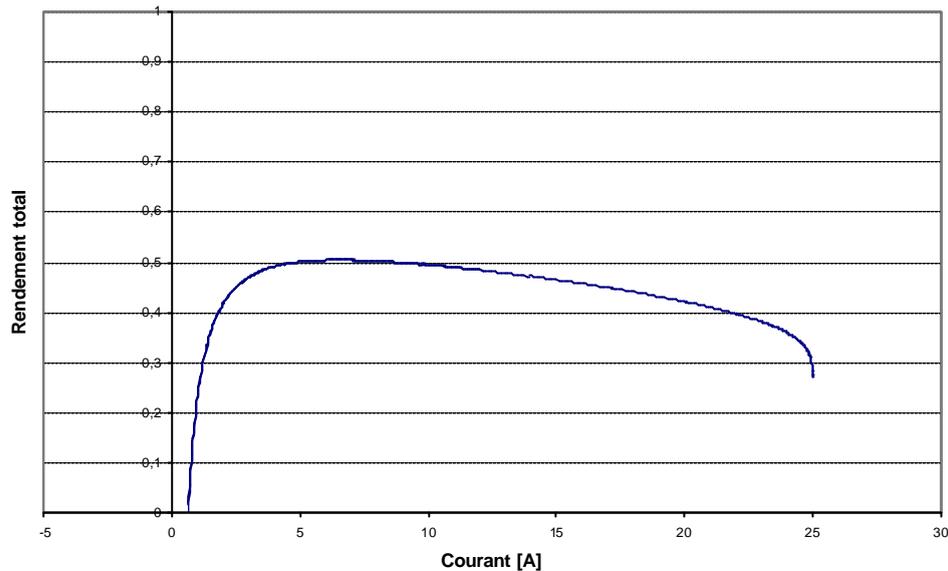
Mais, pour définir un rendement effectif pour une pile à combustible au sein d'un système, il faut absolument tenir compte également de la consommation des auxiliaires nécessaires à son bon fonctionnement : compresseur, humidificateur, système de contrôle. Pour une estimation de l'allure de ce rendement global, nous avons supposé que la puissance de ces auxiliaires est la somme d'une puissance constante et d'une partie proportionnelle à la puissance électrique en sortie de la pile.

$$P_{aux} = P_{min} + aP_{PAC} \quad (\text{I-96})$$

Avec : a constante sans unité

En général, la puissance des auxiliaires représente 10% de la puissance de la pile [CANDUSSO]. Nous définissons donc le rendement total d'une pile par :

$$\Gamma_{\text{Système pile}} = \Gamma_{max} \cdot \Gamma_E \cdot \Gamma_f \cdot \frac{P_{pac} - P_{aux}}{P_{pac}} \quad (\text{I-97})$$



Paramètres utilisés : Grandeur géométrique : pile du LEEI ramenée à une cellule équivalente,
 $a_o = \frac{1}{2}$, $T=330$ K, $P=2,5$ bar, $i_o=1.10^{-5}$ A.cm⁻², $\lambda(\text{humidification})=14$, $i_{\text{limite}}=25$ A, $P_{\text{min}}=10$ W
 et $a=0,1$

Figure I-39 : Rendement total d'un pile à combustible calculé par simulation

Il est intéressant de noter sur la Figure I-39 que le pile PEM a un meilleur rendement pour les faibles courants et donc pour une utilisation à faible puissance, ce qui constitue une qualité appréciable au niveau du système pour l'exploitation de l'énergie en sous régime.

Remarque :

Il est parfois nécessaire de tenir compte de l'excès de gaz envoyé dans la pile quand celui-ci n'est pas recyclé.

I.4.2. Rendements des accumulateurs

A la différence des piles à combustible, les accumulateurs sont des réservoirs d'énergie qui stockent l'énergie traitée au sein de leur structure et les rendements des conversions sont naturellement affectés par l'état de charge. En outre, le rendement de stockage/restitution, aussi qualifié de rendement de cyclage intéresse particulièrement le système. Mais celui-ci dépend fortement des conditions d'utilisation en raison des phénomènes irréversibles sources de pertes. C'est pourquoi, seule une jauge tenant compte de la mission (jauge fonctionnelle) a véritablement un sens au niveau du système (jauge systémique). Nous distinguons donc ici seulement différents rendements définis par rapport à l'état de charge de l'accumulateur.

I.4.2.1. Rendement global instantané, rendement en tension

Le fonctionnement des accumulateurs étant, lui aussi, fondé sur un cyclage électrochimique,

la définition des rendements au départ est la même que pour la pile à combustible :

$$\Gamma_{\max} = \frac{\Delta G^o}{\Delta H^o} \quad (\text{I-98})$$

$$\Gamma_E = \frac{E(I)}{E^o} = \frac{E_{\text{vide}} - dV_{\text{décharge}} - h_{\text{ohmique}} - h_{\text{activation}} - h_{\text{diffusion}}}{E^o} \quad (\text{I-99})$$

Avec :

- ✓ E_{vide} tension de l'accumulateur chargé [V]
- ✓ $dV_{\text{décharge}}$ chute de tension due à la décharge de l'accumulateur [V]
- ✓ h_i chute de tension due au phénomène i [V].

En général, on définit le rendement global instantané d'un système par rapport à la puissance :

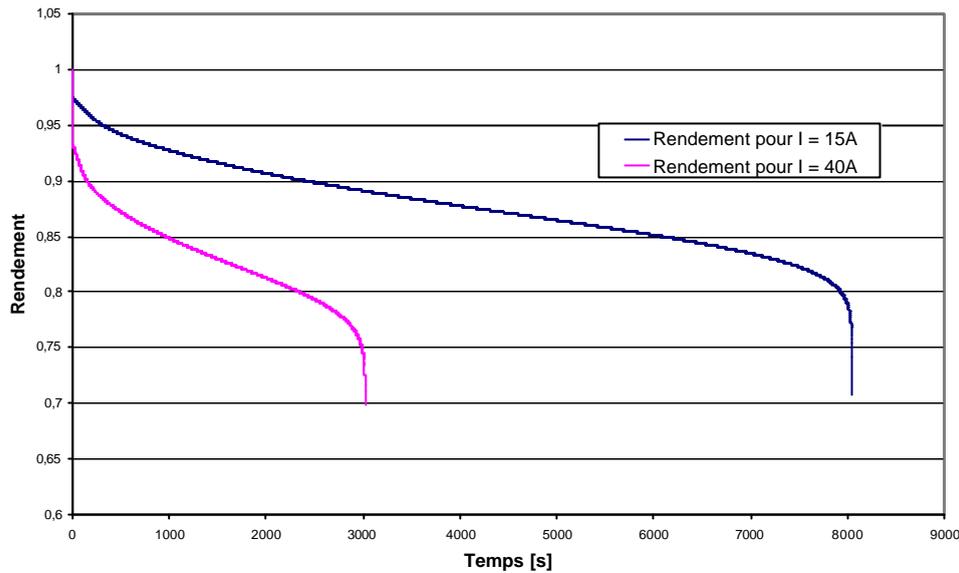
$$\Gamma_{\text{global}} = \frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} \quad (\text{I-100})$$

Pour un accumulateur, on peut définir ce rendement pour un courant donné, ce qui conduit au rendement équivalent en tension suivant :

$$\Gamma_{\text{global}} = \frac{E_{\text{réel}} \cdot I}{E_{\text{vide}} \cdot I} = \frac{E_{\text{réel}}}{E_{\text{vide}}} = \frac{E_{\text{vide}} - dV_{\text{décharge}} - h_{\text{ohmique}} - h_{\text{activation}} - h_{\text{diffusion}}}{E_{\text{vide}}} \quad (\text{I-101})$$

On retrouve donc ici un rendement voltaïque ou en tension. Comme pour la pile à combustible, il est attaché aux phénomènes réversibles et irréversibles, liés aux réactions d'oxydoréduction, mis en jeu dans le fonctionnement de l'accumulateur. Mais il s'y ajoute une composante dépendant de l'état de charge, donc de l'énergie stockée qui modifie les potentiels thermodynamiques. C'est le rendement le plus facile à mesurer expérimentalement.

La Figure I-40 donne le rendement en tension pour un accumulateur Lithium-Ion de type HE 44 en fonction du temps de décharge de l'accumulateur et pour un courant de décharge de 15A et pour un courant de 40A. Cela revient à tracer les courbes en fonction de l'état de charge.



Paramètres utilisés : Accumulateur Lithium-Ion HE44 (SAFT) 39 Ah et T=300 K

Figure I-40 : Rendement en puissance pour un accumulateur obtenu par simulation

I.4.2.2. Rendement de disponibilité en fonctionnement

Nous nous sommes également intéressés à la capacité effective de l'accumulateur, c'est-à-dire l'énergie que l'on peut en extraire pour un fonctionnement donné. Le rendement ainsi défini correspond au rapport entre l'énergie extraite à courant constant donné et la capacité théorique, c'est-à-dire l'énergie disponible si on déchargeait l'accumulateur sous un courant très faible, donc de façon quasi-réversible. Ce rendement est donc un rendement de disponibilité, relatif aux conditions d'utilisation; on peut aussi le qualifier de fonctionnel. Pour le Lithium-ion, nous avons limité nos essais entre 3,9V et 3,3V pour des raisons de sécurité (Chapitre I). La capacité théorique de l'accumulateur est de 39 Ah, mais entre 3,9V et 3,3V, il y a une perte de 10 % de la capacité, soit 35 Ah. Pour un courant de décharge de 10A, nous mesurons une capacité de 30 Ah, soit un rendement de disponibilité de :

$$\Gamma_{\text{fonctionnement}}(10A) = \frac{30}{35} = 85\% \quad (\text{I-102})$$

I.4.2.3. Le rendement de cyclage

Dans le cas d'un accumulateur Lithium-Ion, le rendement de cyclage est le rapport entre l'énergie nécessaire pour réaliser une charge de 3,3V à 3,9V à courant constant et l'énergie récupérée à la décharge de 3,9V et 3,3V pour le même courant. Pour un courant de 15A nous avons les mesures du Tableau I-9.

Le rendement obtenu est très bon, en accord avec les valeurs fournies par le fabricant SAFT. Cela confirme la faible valeur du coefficient ΔS^o mesurée et donnée dans le chapitre II et les faibles pertes dans cet accumulateur pour un courant peu important.

	Charge	Décharge	Rendement
Ah	26,38	26,83	
Wh	97,93	95,39	97,41

Tableau I-9: Mesure expérimentale du rendement de cyclage

Remarque :

Dans le cas d'une association série, il faudrait prendre en compte les consommations du système d'équilibrage et de protection.

I.4.3. Les supercondensateurs

Le rendement principal à prendre en compte, est le rendement de cyclage d'une cellule

Nous définissons ce rendement de cyclage de la façon suivante :

$$\Gamma_{\text{cyclage}} = \frac{E_s}{E_i} \quad (\text{I-103})$$

Avec :

- ✓ E_i : énergie délivrée par la source pour charger les supercapacités [J]
- ✓ E_s : énergie déstockée par les supercondensateurs et utilisable par la charge [J]

Nous rappelons que l'énergie stockée dans le supercondensateur est égale à :

$$E_{\text{stocké}} = \frac{1}{2} CV_f^2 \quad (\text{I-104})$$

Avec : V_f tension finale aux bornes du supercondensateur [V]

Pour le calcul du rendement de cyclage, nous avons calculé E_i et E_s grâce à un modèle simplifié du supercondensateur. Il s'agit d'un modèle équivalent de type RC classique (Figure I-41), avec une résistance R_c modélisant les pertes ohmiques des connexions et R_p permettant de tenir compte des pertes dans le supercondensateur.

Nous calculons l'énergie fournie par la source pour charger le supercondensateur à courant constant à partir de la Figure I-41 :

$$E_i = \int_0^{T_c} U \cdot I dt \quad (\text{I-105})$$

Avec :

- ✓ T_c temps final de charge [s]
- ✓ U tension de la source [V]
- ✓ I courant constant de charge [A].

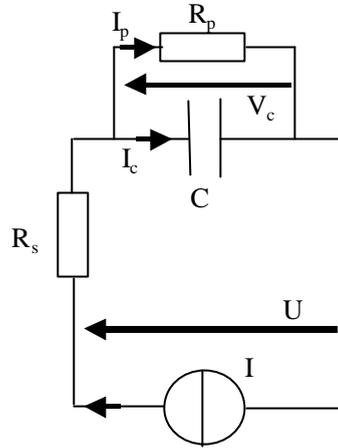


Figure I-41 : Circuit équivalent de la charge d'un supercondensateur

$$I = I_p + I_c = \frac{V_c}{R_p} + C \frac{dV_c}{dt} \quad (\text{I-106})$$

La résolution de l'équation (I-106) permet de déterminer V_c :

$$V_c = R_p \cdot I \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{R_p C}} \right) \quad (\text{I-107})$$

$$V_c(T_c) = V_f = R_p \cdot I \cdot \left(1 - e^{-\frac{T_c}{R_p C}} \right) \text{ d'où } T_c = R_p C \cdot \text{Ln} \left(\frac{R_p I}{R_p I - V_f} \right)$$

Avec :

- ✓ V_f tension finale de charge du supercondensateur [V]
- ✓ T_c temps final de charge [s].

D'où,

$$E_i = \int_0^{T_c} U \cdot Idt = \int_0^{T_c} (R_s I + V_c) \cdot Idt = \int_0^{T_c} \left(R_s I + R_p I - R_p C \frac{dV_c}{dt} \right) \cdot Idt \quad (\text{I-108})$$

$$E_i = (R_s + R_p) I^2 T_c - R_p C I (V_c(T_c) - V_c(0))$$

$$E_i = (R_s + R_p)I^2.T_c - R_p.C.I.V_f$$

Nous calculons maintenant l'énergie récupérée par la charge E_s à partir de la Figure I-42 :

$$E_s = \int_0^{T_d} U.I dt \quad \text{(I-109)}$$

Avec :

- ✓ T_d temps final de décharge [s]
- ✓ U tension de la charge [V]
- ✓ I courant constant de décharge [A].

$$I = I_p + I_c = -\frac{V_c}{R_p} - C \frac{dV_c}{dt} \quad \text{(I-110)}$$

La résolution de l'équation (I-110) permet de déterminer V_c :

$$V_c(t) = R_p.I \left(e^{\frac{t}{R_p C}} - 1 \right) + V_f e^{\left(\frac{t}{R_p C} \right)} \quad \text{(I-111)}$$

D'où

$$V_c(T_d) = V_f = R_p.I \left(e^{\frac{T_d}{R_p C}} - 1 \right) + V_f e^{\left(\frac{T_d}{R_p C} \right)} \text{ et } T_d = R_p.C.Ln \left(\frac{R_p I + V_f}{R_p I} \right)$$

Avec :

- ✓ V_f tension finale de charge du supercondensateur [V]
- ✓ T_d temps final de décharge [s].

D'où,

$$E_s = \int_0^{T_d} U.I dt = \int_0^{T_d} (-R_s I + V_c).I dt = \int_0^{T_d} \left(-R_s I - R_p I - R_p C \frac{dV_c}{dt} \right) I dt \quad \text{(I-112)}$$

$$E_s = -(R_s + R_p)I^2 T_d + R_p.C.I.V_c(0)$$

$$E_s = -(R_s + R_p)I^2.T_d + R_p.C.I.V_f$$

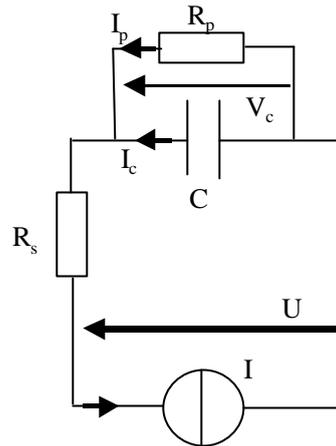


Figure I-42 : Circuit équivalent de la décharge d'un supercondensateur

Le rendement de cyclage vaut donc :

$$\Gamma_{cyclage} = \frac{E_s}{E_i} = \frac{-(R_s + R_p)I^2 T_d + R_p \cdot C \cdot I \cdot V_f}{(R_s + R_p)I^2 T_c - R_p \cdot C \cdot I \cdot V_f} \quad (\text{I-113})$$

La Figure I-43 représente un exemple d'application avec un supercondensateur ayant les caractéristiques du Tableau I-10. Nous avons tracé l'énergie stockée dans le supercondensateur, l'énergie nécessaire pour la charge de ce supercondensateur et enfin l'énergie disponible en sortie de ce supercondensateur. La Figure I-43 est le tracé du rendement (I-113) en fonction du courant.

R_s	0.004 m Ω
R_p	2.75 k Ω
V_f	2.5 V
C	350 F

Tableau I-10 : Paramètres de simulation

Pour un courant de 312A, l'énergie déstockée est nulle. En effet, toute l'énergie stockée dans le supercondensateur est consommée par les pertes internes.

Ce calcul et les résultats illustrent concrètement la dépendance de l'énergie disponible vis-à-vis de l'utilisation, c'est-à-dire de la mission. Il y a donc un couplage fort entre énergie et puissance disponibles, ainsi que permet de le formaliser la théorie de Ragone que nous rappelons au chapitre III [CHRISTEN].

Mais, le rendement précédent ne tient compte que du fonctionnement d'une cellule élémentaire. Dans le cadre d'une association de cellules, il faut également prendre en compte

le rendement du système d'équilibrage éventuel ainsi que nous le verrons.

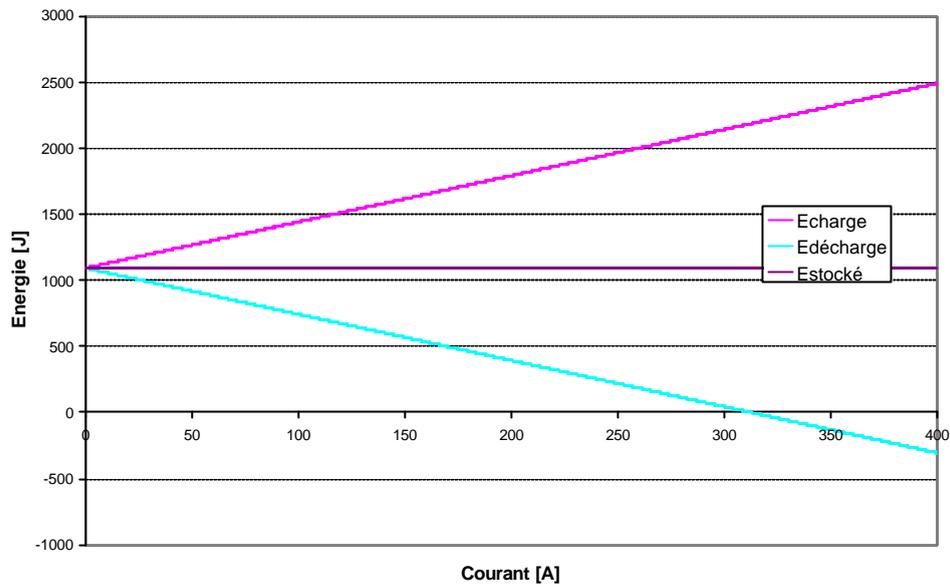


Figure I-43 : Énergie stockée, fournie et récupérée dans un supercondensateur

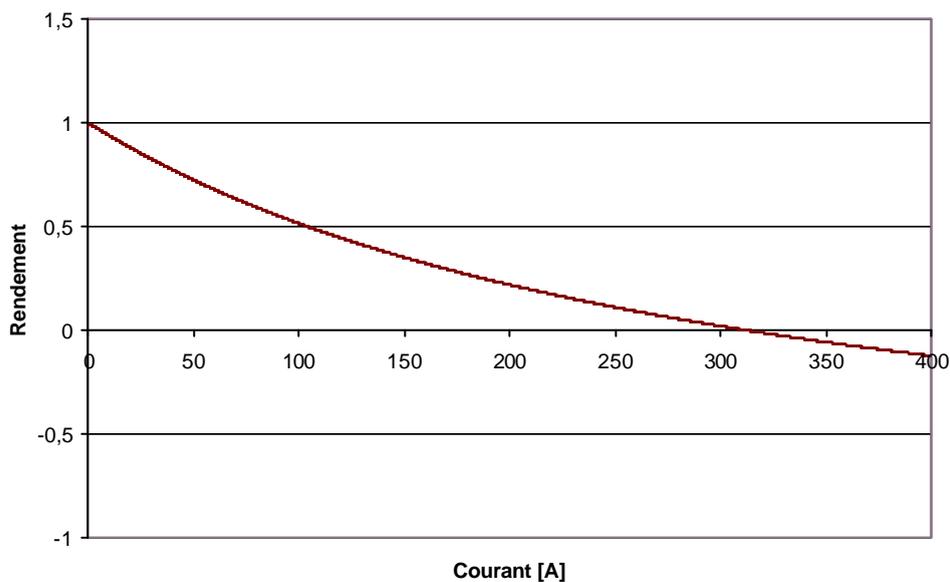


Figure I-44 : Rendement d'utilisation d'un supercondensateur

I.4.4. Conclusion

La notion de rendement est difficile à définir pour des sources électrochimiques. Il n'y a pas un rendement mais des rendements. Il faut donc être très attentif à l'emploi de cette notion. Les rendements annoncés dans les catalogues sont rarement définis correctement. Il s'agit en général du rendement le plus avantageux pour la source considérée, mais le rendement utile doit être évalué dans le système mis en œuvre.

I.5. CONCLUSION

Un état de l'art des composants électrochimiques a permis de mesurer la très grande variété des technologies et des composants aujourd'hui utilisables pour la production et/ou le stockage de l'énergie dans les systèmes de conversion d'énergie relevant du génie électrique, une partie d'un large paysage renouvelé par les Nouvelles Technologies de l'Energie.

D'une part, cette description analytique a permis de mettre en exergue les propriétés à considérer dans la conception des systèmes.

D'autre part, elle nous a permis de dégager des phénomènes chimiques et électriques qui sont présents dans la plupart des composants électrochimiques, malgré des technologies très variées. Simplement, certains de ces phénomènes sont plus ou moins présents suivant le composant considéré. C'est ce caractère générique que nous nous proposons de mettre à profit dans une démarche de modélisation énergétique et systémique présentée au chapitre suivant. Dans ce but, nous nous sommes efforcés de relier ces phénomènes aux principes élémentaires de la conversion d'énergie donnés par la thermodynamique, en mettant en exergue qu'une exploitation forcément hors équilibre du composant dans les systèmes réels, implique non seulement des pertes, mais la prise en compte des phénomènes irréversibles dans la modélisation visée. Il existe naturellement par ailleurs des phénomènes propres qui seront décrits lors de la modélisation de chaque composant. Nous avons en particulier rappelé le lien étroit entre la tension aux bornes du composant et l'énergie libre de la conversion électrochimique dans l'état de celui-ci au sein du système. Cette énergie libre de la réaction, qui en est le potentiel thermodynamique moteur, impose une force électromotrice en charge E dépendant de l'état hors d'équilibre du composant en termes de température, de pression, de flux de matière, de charges...

De cela et du caractère quantifié de la charge électrique, il en résulte que la tension élémentaire délivrée par une cellule électrochimique est forcément très basse, souvent inférieure au volt, au regard des tensions habituelles d'usage en électrotechnique : une propriété essentielle pour le traitement de l'énergie électrique délivrée par ces composants dans le cadre des systèmes. Une première conséquence est la nécessaire mise en « batteries » de cellules élémentaires, exploitant une modularité que nous étudierons particulièrement au chapitre III. Une deuxième conséquence est un ensemble de contraintes pour le conditionnement de l'énergie au moyen de convertisseurs statiques que nous aborderons plus particulièrement au chapitre IV.

Dans la continuité, nous avons naturellement abordé le problème complexe des différents rendements en soulignant leur lien étroit avec les phénomènes dissipatifs irréversibles et très variés, attachés aux conversions d'énergie au sein de ces composants. Nous avons vu que,

Une approche des composants électrochimiques pour le génie électrique

dans les composants électrochimiques considérés (PAC, Lithium-Ion, S.C.), ces phénomènes dissipatifs impliquent principalement des chutes de tension ou surtensions en relation avec les rendements voltaïques, tandis que les rendements faradiques sont liés aux réactions parasites au sein du composant que nous pourrions négliger dans la suite.

Ces éléments de connaissance, formulés ainsi sur le plan énergétique vont guider et alimenter notre démarche de modélisation privilégiant précisément la représentation des échanges et couplages énergétiques entre les différents domaines de la physique, dans l'exercice d'une démarche systémique pour le génie électrique.

CHAPITRE II

MODELISATION DES SOURCES ELECTROCHIMIQUES PAR LES BOND GRAPH

Les réflexions menées sur l'exercice d'une démarche systémique pour le génie électrique ont montré qu'il est primordial de privilégier la représentation des conversions et couplages énergétiques dans les modélisations [ASTIER] [ROBOAM]. En outre, la représentation bond graph fournit un formalisme graphique et systématique particulièrement pertinent pour représenter et étudier les conversions d'énergie dans les systèmes en raison de son caractère unificateur vis-à-vis des différents domaines de la physique et de la chimie. Nous nous sommes donc efforcés de mettre à profit cette représentation comme un support de modélisation intéressant au service d'une démarche systémique véritablement multidisciplinaire [DAUPHIN 1] [DAUPHIN 2].

Ce chapitre a pour but de décrire l'élaboration d'un modèle bond graph générique pour plusieurs composants électrochimiques en prenant en compte les phénomènes décrits au chapitre précédent et présents dans les différents composants étudiés. Dans une première partie, nous décrivons l'outil bond graph et son adéquation avec la modélisation recherchée. Puis, nous étudions successivement la modélisation des piles à combustible, des accumulateurs Lithium-Ion et Plomb-Acide, en posant la démarche et les hypothèses et en nous efforçant de préciser le domaine de validité du modèle. Ces modèles ont été développés avec la collaboration étroite et précieuse de spécialistes électrochimistes du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

II.1. DEMARCHE DE MODELISATION RETENUE

Afin de mener à bien la modélisation, nous nous sommes efforcés de suivre une démarche privilégiant la représentation des conversions et couplages énergétiques pour développer des modèles innovants des composants électrochimiques en vue d'une exploitation dans les systèmes de conversion d'énergie électrique. Notre objectif principal reste **d'élaborer et**

d'étudier des architectures de système incluant ces composants de production et/ou stockage d'énergie électrique dans des procédures de **conception simultanée**.

Des collaborations avec les chimistes Toulousains du LGC et du CIRIMAT (projet BQR de l'INP Toulouse « Piles SOFC pour applications embarquées, du matériau au système ») ont d'abord permis [ABOU], à l'image de ce que nous connaissons avec les modèles de type circuits équivalents appliqués aux machines électriques, de développer des modèles génériques **conservant autant que possible le lien entre les paramètres du modèle et les phénomènes internes traduits au niveau macroscopique**, suivant une position intermédiaire entre les modèles locaux fins de type EDP et les modèles de type boîte noire ou lourdement cartographiés qui se révèlent efficaces pour la commande mais peu génériques dans une optique de conception. Suivant cette démarche, une structure générique de modèle électrique équivalent traduisant la réalité structurelle observée dans les cellules et exprimant les phénomènes physico-chimiques indépendamment de leur importance relative a été proposée traduisant la **communauté de principes de ces composants** telle que perçue au niveau système et ainsi décrite au chapitre I.

Nous avons considéré les différents phénomènes attachés à la réaction chimique d'oxydoréduction que nous avons décrits et qui provoquent des déplacements du potentiel d'électrode, par rapport à sa valeur à l'équilibre thermodynamique en distinguant particulièrement :

- ✓ les pertes d'activation (cinétique des réactions)
- ✓ les pertes par diffusion
- ✓ les pertes ohmiques.

Nous avons également pris en considération le phénomène de double couche qui crée une polarisation électrique locale sur quelques nanomètres autour de l'interface électrode/électrolyte. Nous avons considéré aussi la capacité géométrique globale résultant de la structure à deux électrodes isolées du composant, même si sa valeur est le plus souvent négligeable.

Le Tableau II-1 ci-dessous montre comment ces phénomènes interviennent dans les différents composants électrochimiques.

	supercondensateur électrostatique	supercondensateur électrochimique	accumulateur pile à combustible
phénomènes physiques majoritaires	double couche*	double couche* + oxydoréduction**	oxydoréduction**
phénomènes physiques minoritaires	oxydoréduction**	* = effets électrostatiques ** = effets faradiques	double couche*

Tableau II-1 : Phénomènes intervenant dans les différents composants électrochimiques

La Figure II-1 représente la structure du modèle retenu sous la forme d'un schéma équivalent et les éléments sont attachés aux phénomènes pris en compte sur l'exemple d'une pile à combustible, mais ce modèle est relativement générique ainsi que nous le verrons par la suite.

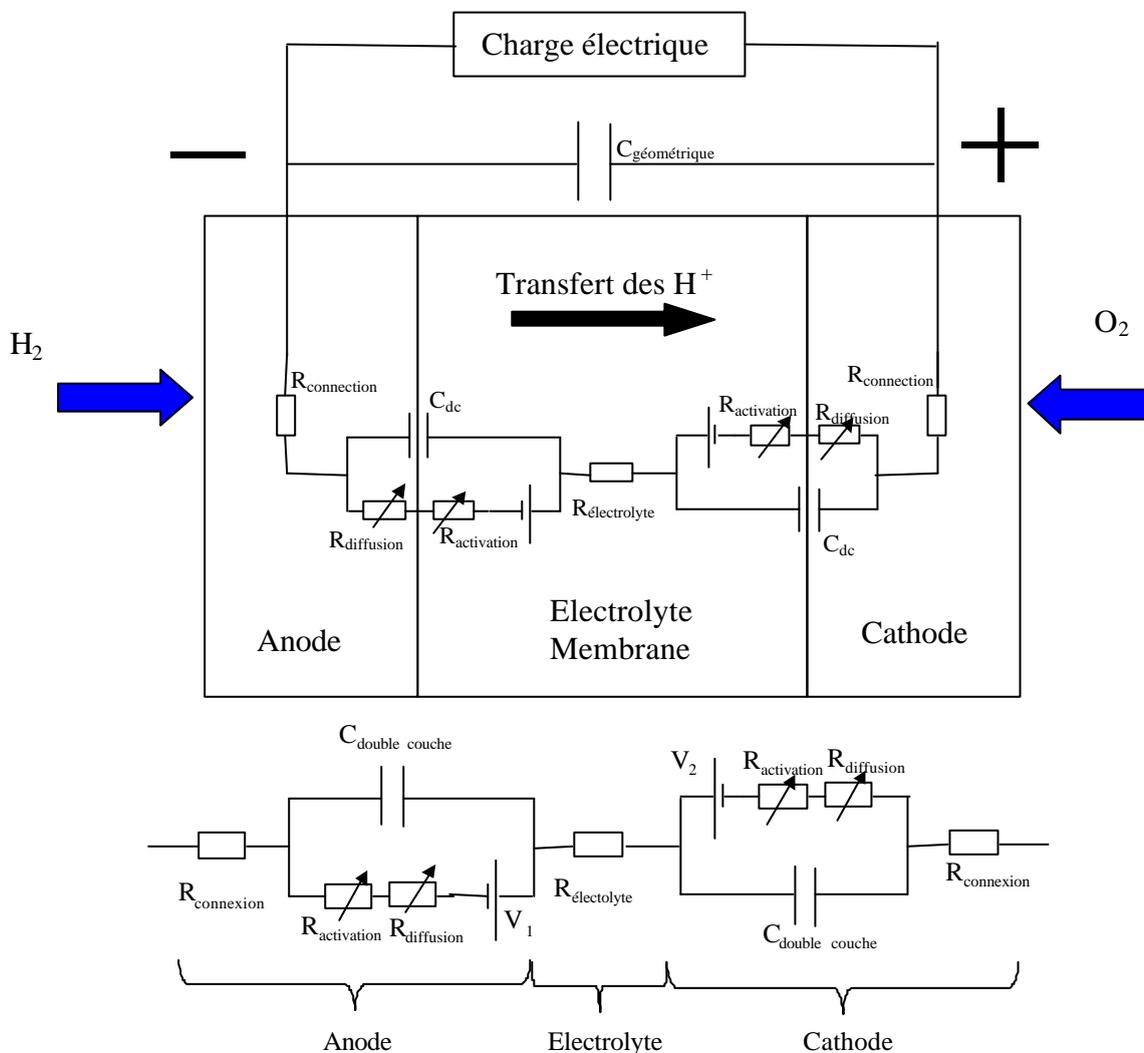


Figure II-1 : Structure du modèle, éléments attachés aux phénomènes pris en compte

Il faut cependant souligner que contrairement à de nombreux schémas équivalents linéaires à

coefficients constants que nous exploitons en génie électrique, pour étudier le fonctionnement des machines par exemple, qui restent fidèles sur une large plage de fonctionnement, dès que l'on s'écarte de l'équilibre thermodynamique du composant électrochimique correspondant aux valeurs nulles des flux, **c'est-à-dire dès que l'on utilise effectivement le composant (!), les paramètres localisés sont des fonctions fortement non linéaires du point de fonctionnement.**

Les lois de Butler-Volmer traduisent de façon simplifiée les phénomènes d'activation. La prise en compte de ces lois non linéaires est aujourd'hui aisée avec des simulateurs de circuits non linéaires tels que SABER et c'est ce qui a été fait dans un premier temps.

Mais nous avons vu que la force électromotrice à vide introduite en série dans ce modèle, correspond à la différence de potentiel thermodynamique des électrodes : elle résulte de l'énergie libre de la réaction chimique dans les conditions d'opération, elle-même dépendante des autres conditions, à travers les lois de Nernst et de Butler-Volmer, ce qui implique un couplage fort entre les différents éléments du modèle.

Nous avons donc très rapidement renoncé à une traduction des phénomènes par analogie électrique directe. Nous n'avons pas non plus voulu représenter les phénomènes relatifs à ce domaine directement par un système d'équations mathématiques de la thermodynamique et de la thermochimie auxquelles nous avons fait référence jusqu'à présent. Mais nous avons délibérément recherché une représentation globale et unifiée par une approche énergétique se référant à la thermochimie et plus apte à répondre à notre besoin : les bond graphs fournissent précisément un formalisme graphique et systématique pour représenter les échanges et conversions d'énergie dans les systèmes.

II.2. LES BOND GRAPHS

L'outil bond graph (ou graphe de liens), défini par Paynter en 1961 [PAYNTER], développé ensuite par Karnopp et Rosenberg [KARNOPP], Thoma et Breedveld, se situe comme intermédiaire entre le système physique et les modèles mathématiques qui lui sont associés. Les bond graphs constituent un outil graphique permettant de décrire les échanges d'énergie dans les systèmes, applicable à de nombreux domaines de la physique (électricité, mécanique et hydraulique ...) facilitant ainsi les échanges multidisciplinaires [BRACEWELL][FAUCHER].

II.2.1. Principe des bond graphs

Les échanges d'énergie dans les bond graphs sont représentés par une flèche décrivant le sens du transfert entre deux éléments. Ce transfert est caractérisé par deux variables : un effort et un flux dont le produit est égal à la puissance échangée.



Figure II-2 : Représentation d'un lien bond graph

Ces deux termes ont une correspondance dans pratiquement tous les domaines de la physique (Tableau II-2).

	<i>Effort (e)</i>	<i>Flux (f)</i>
Electricité	Tension [V]	Courant [A]
Mécanique	Force [N]	Vitesse [m.s ⁻¹]
Rotation	Couple [N.m]	Vitesse angulaire [Rd.s ⁻¹]
Hydraulique	Pression [N.m ²]	Débit [m ³ .s ⁻¹]
Thermique	Température [K]	Flux d'entropie [W.K ⁻¹] ou [J.K ⁻¹ .s ⁻¹]
Chimie	Energie libre [J.mol ⁻¹]	Débit molaire [mol.s ⁻¹]

Tableau II-2 : Correspondances dans différents domaines

On définit par ailleurs les variables d'énergie comme l'intégrale des variables de flux et d'effort.

$p(t)$ moment généralisé	$p(t) = \int_0^t e(\Theta) d\Theta + p(0)$
$q(t)$ déplacement généralisé	$q(t) = \int_0^t f(\Theta) d\Theta + q(0)$

Tableau II-3 : Variables d'énergie

Pour certains domaines de la physique, on préfère utiliser d'autres variables que celles du Tableau II-2. Par exemple, dans le domaine thermique on utilise la température (Kelvin) et la puissance thermique (Watt). Le produit effort flux ne correspond plus alors à une puissance, on parle de « Pseudo-bond graph ». Dans la suite, nous travaillerons en « pseudo-bond-graph » uniquement pour la partie thermique.

II.2.2. Eléments constitutifs d'un bond graph

Un bond graph est constitué de briques élémentaires (Tableau II-4) reliées entre elles par des

connexions (Tableau II-5). En électricité, par exemple, une jonction équiflux (« 1 ») représente une mise en série, alors qu'une jonction équilibre (« 0 ») représente une mise en parallèle des éléments.

Symbole	Composants	équations sans causalité
R : r	Résistance, frottement	$e - rf = 0$
I : i	Inductance, inertie	$e - idf/dt = 0$
C : c	capacité	$f - cde/dt = 0$
GY	gyrateur, MCC	$e_1 = rf_2, e_2 = rf_1$
TF	transformateur	$e_1 = ne_2, f_2 = nf_1$
Se	source d'effort	$e = \text{constante}$
Mse	source d'effort contrôlée	$e = e(\text{entrée})$
Sf	source de flux	$f = \text{constante}$
MSf	source de flux contrôlée	$f = f(\text{entrée})$

Tableau II-4 : Briques élémentaires d'un bond graph

Connexion	Valeurs constantes	équations
1	flux	$\text{Somme}(e_i) = 0$
0	effort	$\text{Somme}(f_i) = 0$

Tableau II-5 : Connexions entre les éléments

L'annexe A donne des indications plus détaillées sur ces briques élémentaires.

II.2.3. La causalité

De plus, les bond graphs permettent de décrire la causalité qui régit la relation énergétique attachée au lien : celle-ci est représentée par une barre à l'extrémité de la flèche. Cette représentation des relations cause-effet constitue une qualité très appréciable des bond graphs pour la compréhension des systèmes.

Si on suppose deux éléments A et B qui échangent de la puissance, deux cas de figure sont possibles :

1. A applique un effort à B et B renvoie un flux fonction de cet effort
2. A applique un flux à B et B renvoie un effort fonction de ce flux

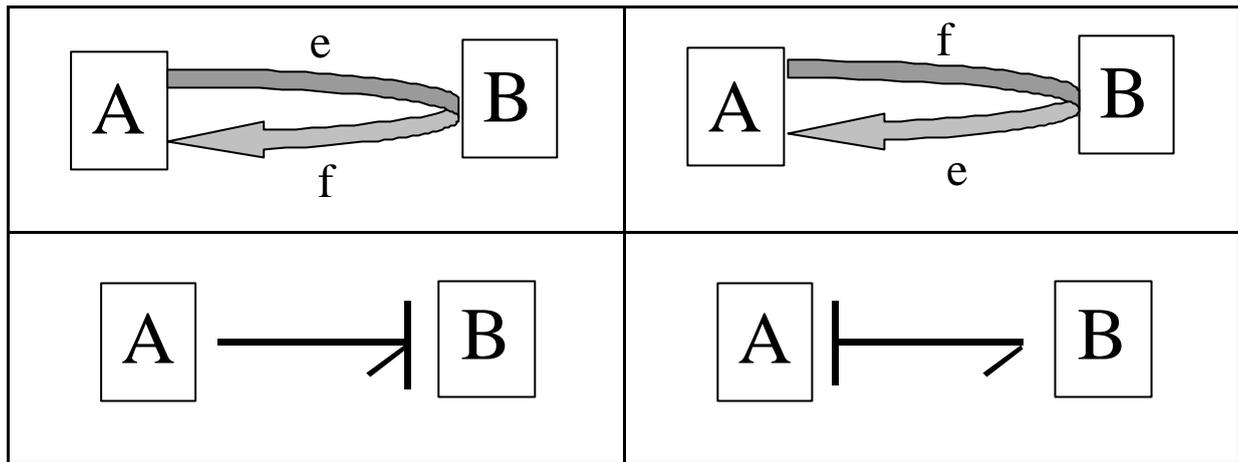


Figure II-3 : Règles de causalité

Par convention, le trait causal se trouve du côté de l'élément qui reçoit l'effort. Il ne faut pas confondre le sens de la flèche qui indique le sens de transfert de la puissance choisi arbitrairement et le trait de causalité qui est fixé par la nature des éléments et leurs interconnexions.

L'annexe A décrit également la causalité des différents éléments bond graphs.

II.3. MODELISATION BOND GRAPH DE LA PILE A COMBUSTIBLE

Dans cette partie, nous décrivons la modélisation en bond graph d'une pile PEM. Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, plusieurs domaines de la physique sont énergétiquement couplés au sein de la pile à combustible :

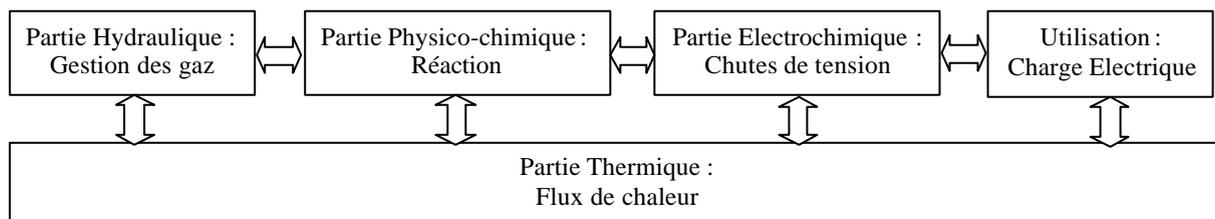
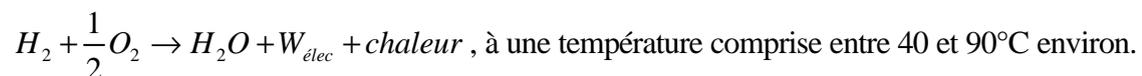


Figure II-4: Description des différents champs d'une pile à combustible

II.3.1. Hypothèses et domaines de validité du modèle

Rappelons que dans la pile PEM nous exploitons la réaction



Le modèle bond graph est basé sur une représentation énergétique macroscopique des phénomènes. Nous avons vu par exemple au chapitre I que les différentes chutes de tension sont attachées aux pertes associées aux phénomènes irréversibles donc à des éléments

dissipatifs. Pour cette modélisation les hypothèses retenues sont les suivantes :

- ✓ Les modèles sont mono-dimensionnels.
- ✓ La pile modélisée fonctionne avec du dihydrogène pur et du dioxygène pur. Pour une alimentation en air, une prise en compte de la pression partielle est nécessaire.
- ✓ La concentration et la pression des gaz sont considérées uniformes dans les conduites d'alimentation.
- ✓ Nous avons également choisi de ne pas représenter le comportement de la partie hydraulique de distribution de gaz, les diverses pertes de charge pression dans les canaux de gaz sont donc négligées.
- ✓ La couche de diffusion est considérée totalement aqueuse.
- ✓ La diffusion est prise en régime stationnaire
- ✓ Aucune réaction chimique parasite n'est considérée (rendement faradique unitaire).
- ✓ Le modèle décrit les conditions normales de fonctionnement, le vieillissement et d'éventuelles détériorations de la pile ne sont pas pris en compte.
- ✓ La gestion de l'eau n'est pas prise en compte, mais le modèle permet des évolutions pour en tenir compte.

Certaines de ces hypothèses sont classiques, d'autres plus restrictives. Mais, il faut rappeler ici que notre modèle n'a pas pour vocation une étude précise des phénomènes internes de la pile, mais de réaliser un modèle exploitable dans une approche système. Notre modèle bond graph peut cependant être très facilement enrichi suivant les besoins.

II.3.2. Phénomènes physico-chimiques [SAÏSSET 2]

Avec les hypothèses retenues pour élaborer le modèle, les paramètres d'entrée de la pile à combustible sont les pressions P des gaz d'alimentation. Ils sont constants dans notre cas. Ils relèvent du domaine hydraulique ainsi caractérisé simplement et il s'agit de passer au domaine chimique.

Ainsi, dans le domaine chimique, il faut calculer l'enthalpie molaire ΔH° , l'entropie molaire ΔS° , les pressions partielles en réactifs P_{H_2} et P_{O_2} et les débits molaires J_i . Un bloc bond graph permet le passage entre les deux domaines (Figure II-5).

Dans le domaine hydraulique, l'effort est une pression en bar, et le flux, un débit volumique en $m^3 s^{-1}$. Pour le domaine chimique, l'effort est une énergie molaire en $J.mol^{-1}$ et le flux un débit molaire en $mol.s^{-1}$.

Remarque importante :

Dans la suite, nous confondrons les termes « énergie » et « énergie molaire » pour plus de légèreté et ceci pour l'entropie et l'enthalpie.

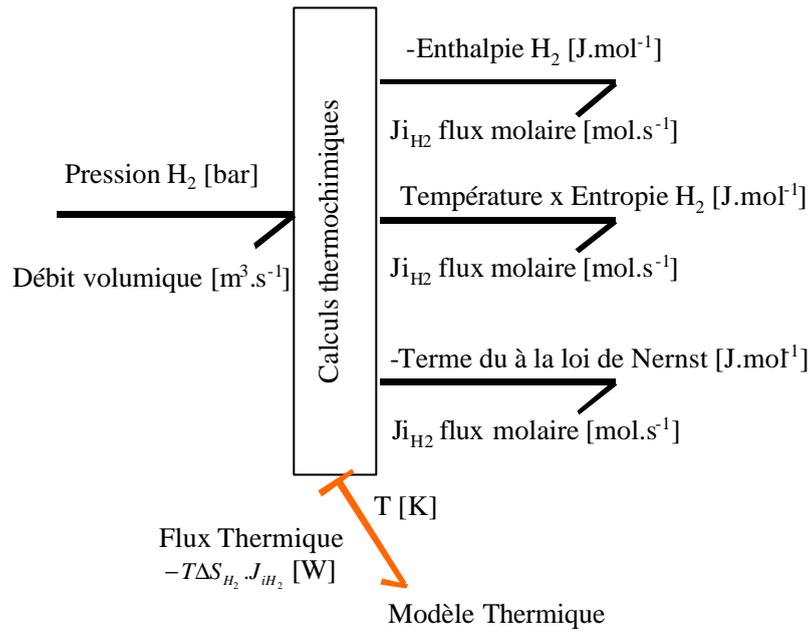


Figure II-5 : Transformation entre le domaine hydraulique et le domaine chimique (anode)

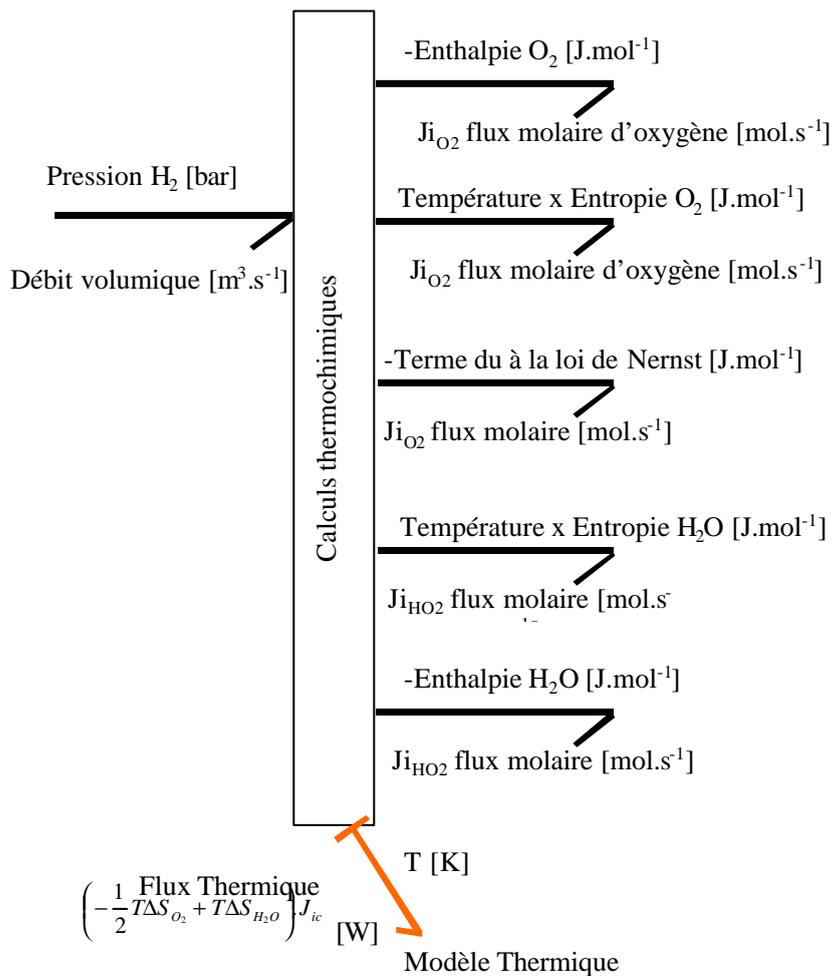


Figure II-6 : Transformation entre le domaine hydraulique et le domaine chimique (cathode)

Ce bloc incorpore les différentes équations assurant le calcul des différentes grandeurs chimiques :

A. Le débit volumique [m³.s⁻¹] est calculé grâce à la formule :

$$D = V_m J_i \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$$V_m = \frac{R.T}{P} \quad \text{volume molaire [m}^3\text{.mol}^{-1}\text{]} \quad \text{où } P = \text{pression du gaz et } T = \text{température} \quad (\text{II-2})$$

fournie par le modèle thermique de la cellule décrit plus loin.

B. L'enthalpie [J.mol⁻¹] est calculée par :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p . d\Theta \quad (\text{II-3})$$

Avec :

$$C_p = a + b\theta + g\theta^2 \quad \text{où } \theta \text{ est la température} \quad (\text{II-4})$$

Gaz Parfait	a en Joule.mol ⁻¹	b en mJ.mol ⁻¹	g en μJ.mol ⁻¹
H ₂	29,038	-0,8356	2,0097
O ₂	25,699	12,966	-3,8581
H ₂ O	30,33	9,6056	1,1829

Tableau II-6 : Coefficients des gaz parfaits

On effectue l'intégrale, et on trouve :

$$\Delta H^\circ_{H_2}(T) = -8,613.10^3 + 29,038 * T - 417,8.10^{-6} * T^2 + 66,99.10^{-8} * T^3 \quad (\text{II-5})$$

$$\Delta H^\circ_{H_2O}(T) = -285,56.10^3 - 9,4659.10^3 + 30,33 * T + 4,8028.10^{-3} * T^2 + 39,43.10^{-8} * T^3$$

$$\Delta H^\circ_{O_2}(T) = -8,2306.10^3 + 25,699 * T + 6,483.10^{-3} * T^2 - 128,6.10^{-8} * T^3$$

C. L'entropie [J.mol⁻¹] est calculée par :

$$\Delta S^\circ(T) = \Delta S^\circ(T_0) + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta C_p}{\Theta} . d\Theta \right) \quad (\text{II-6})$$

On effectue l'intégrale, et on trouve :

$$\Delta S_{H_2}^o(T) = 130,45 + 29,038 * \ln(T) + 100,49.10^{-8} * T^2 - 835,6.10^{-6} * T - 165,19 \quad (\text{II-7})$$

$$\Delta S_{H_2O}^o(T) = 69,8 - 175,66 + 9,6056.10^{-3} * T + 59,145.10^{-8} * T^2 + 30,33 * \ln(T),$$

$$\Delta S_{O_2}^o(T) = 204,83 - 150,26 + 12,966.10^{-3} * T - 192,91.10^{-8} * T^2 + 25,699 * \ln(T)$$

La grandeur de sortie est $T\Delta S^o(T)$ [$J.mol^{-1}$] pour chaque gaz.

Il est important de noter qu'il n'y a pas, a priori, conservation de la puissance entre l'entrée de ce bloc et sa sortie. En effet, le produit Pression x Débit n'est pas égal au produit Enthalpie Débit Molaire, car l'énergie correspondante n'est pas physiquement mise en jeu dans l'opération de transport.

$$P.D \neq \Delta H^o.J_i \quad (\text{II-8})$$

Mais, suivant la pression du gaz, la récupération de l'énergie chimique sera plus ou moins efficace.

D. Chaleur produite :

La réaction est exothermique. La chaleur produite donnée par le terme $T\Delta S$ doit être évacuée : c'est pourquoi un port permet d'assurer la conservation de la puissance. L'énergie dissipée est réinjectée dans le modèle thermique avec l'équation suivante :

$$flux.thermique = T\Delta S.J_i \quad (\text{II-9})$$

Avec :

- ✓ T température au niveau de l'électrode [K]
- ✓ ΔS entropie de réaction [$J.mol^{-1}$]
- ✓ J_i flux molaire [$mol.s^{-1}$]
- ✓ Le flux thermique [W]

Nous utilisons ici un pseudo bond graph pour le modèle thermique. C'est pour cela que le flux thermique est en W. En effet, il est plus facile d'exprimer et de calculer les résistances thermiques pour un pseudo bond graph (cf Chapitre I).

E. Prise en compte de la loi de Nernst :

Cette loi permet de tenir compte de la modification de l'enthalpie due à la pression du réactif au contact de l'électrode. On retrouve dans ce bloc le calcul de la loi de Nernst. Nous avons séparé la loi de Nernst en deux parties : celle tenant compte du dihydrogène est modélisée à l'anode, alors que celle tenant compte du dioxygène et de l'eau sont modélisées à la cathode. Il est à noter que l'eau en phase liquide a une activité égale à 1 d'où sa non prise en compte dans l'équation de Nernst.

$$R.T.\ln(P_{H_2}) \quad (\text{II-10})$$

Avec : P_{H_2} la pression partielle en dihydrogène.

$$R.T.\ln(P_{O_2}) \quad (\text{II-11})$$

Avec : P_{O_2} la pression partielle en dioxygène.

La température indispensable pour le calcul des fonctions d'état ΔH , $T\Delta S$ et de la loi de Nernst est déterminée **dans la partie thermique du modèle** et réinjectée dans les équations grâce au couplage fort assuré par la cohérence globale du modèle.

On calcule dans un deuxième temps les énergies libres ΔG au niveau de chaque électrode suivant les équations :

$$\Delta G_{anode} = -\Delta H_{H_2}(T) + T\Delta S_{H_2}(T) - RT \ln(P_{H_2}) \quad (\text{II-12})$$

$$\Delta G_{cathode} = -\frac{1}{2}\Delta H_{O_2}(T) + \Delta H_{H_2O}(T) + \frac{1}{2}T\Delta S_{O_2}(T) - T\Delta S_{H_2O}(T) - \frac{1}{2}RT \ln(P_{O_2}) \quad (\text{II-13})$$

On modélise cette sommation d'énergies par une jonction 1 qui représente une somme d'efforts à flux molaire commun après « adaptation » par des éléments transformateurs TF qui permettent de tenir compte des rapports stœchiométriques (Figure II-7 et Figure II-8).

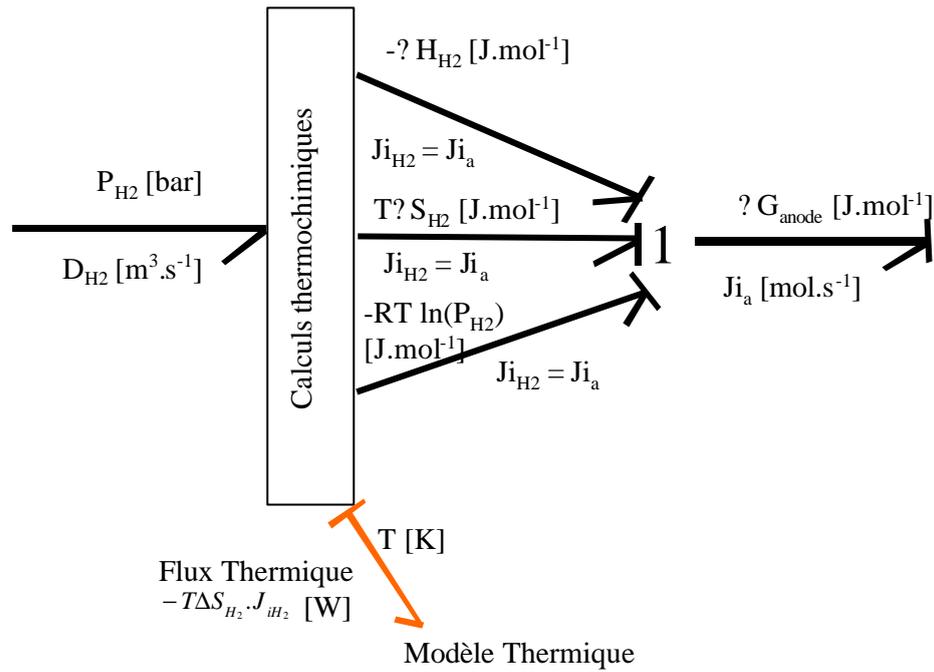


Figure II-7 : Calcul de ?G à l'anode

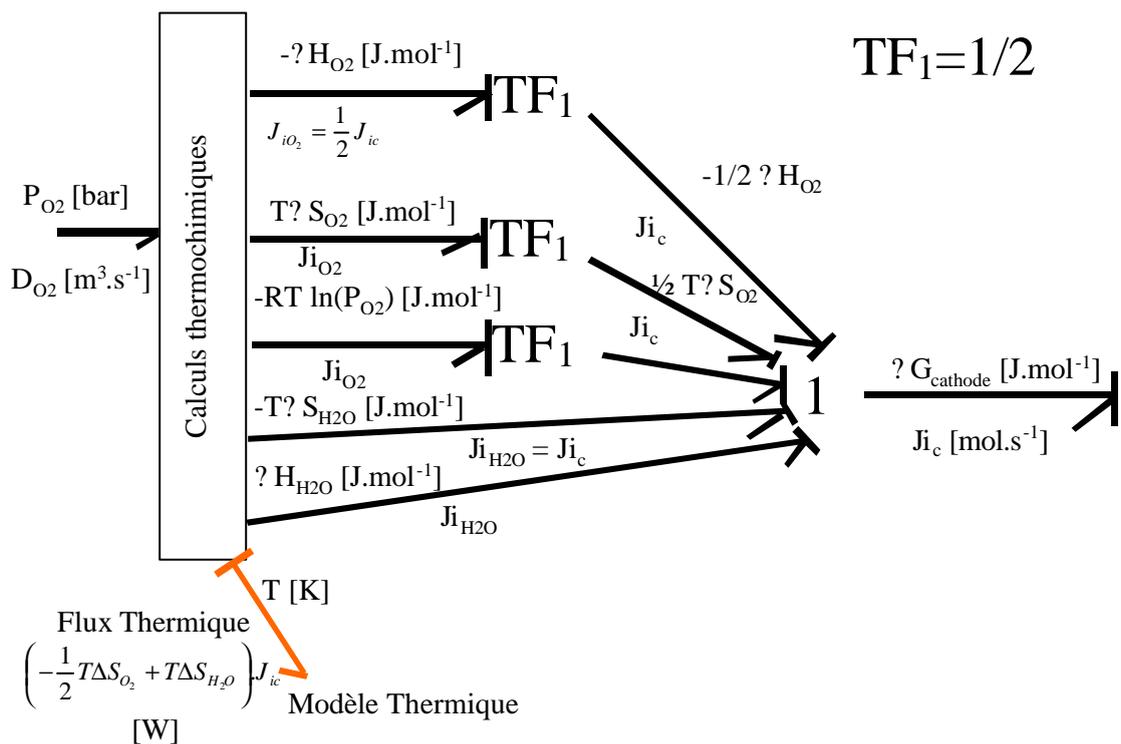


Figure II-8 : Calcul de ?G à la cathode

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre I, il existe deux façons de prendre en compte la diffusion des gaz avant l'électrode. La diffusion a été intégrée dans l'équation de Butler Volmer. Il n'y a alors qu'un seul paramètre à identifier : le courant limite (à l'anode et à la cathode). De plus, de nombreux essais sur la pile ont permis de montrer que l'on n'atteint

jamais cette zone de diffusion sur la pile du LEEI. Des études complémentaires sont en cours.

Il est particulièrement important de souligner que la sortie du bloc thermo-chimique impose un effort. En effet celui-ci correspond à la différence d'énergie libre DG dans les conditions d'état des différents réactifs entre les deux électrodes qui constitue le potentiel thermodynamique qui provoque le « déplacement », et c'est alors le circuit extérieur qui impose le flux molaire : c'est donc ainsi que se manifeste la causalité dans ce composant.

Ainsi que nous l'avons montré, l'énergie libre ΔG de la réaction est transformée en énergie électrique. Les formules suivantes exprimant cette transformation conservative de la puissance :

$$E = \frac{-\Delta G}{n.F} \quad (\text{II-14})$$

$$I = n.F .J_i \quad (\text{II-15})$$

$$EI = |J_i \Delta G| \quad (\text{II-16})$$

Avec :

- ✓ I courant correspondant au flux molaire [A]. **I est en fait un flux molaire d'électrons.**
- ✓ J_i flux molaire [mol.s^{-1}].

Il apparaît donc un potentiel électrique E appliqué au domaine électrique et dépendant des conditions d'état des réactifs car directement lié au potentiel thermodynamique ΔG par (II-14).

Le passage du domaine chimique au domaine électrique se présente donc simplement comme un élément transformateur de rapport de transformation : $\frac{1}{nF}$. Attention il ne s'agit pas d'un simple transformateur, car le signe pour l'effort est négatif alors qu'il est positif pour le flux. Mais le principe est le même. La Figure II-9 donne l'exemple de cette représentation à l'anode.

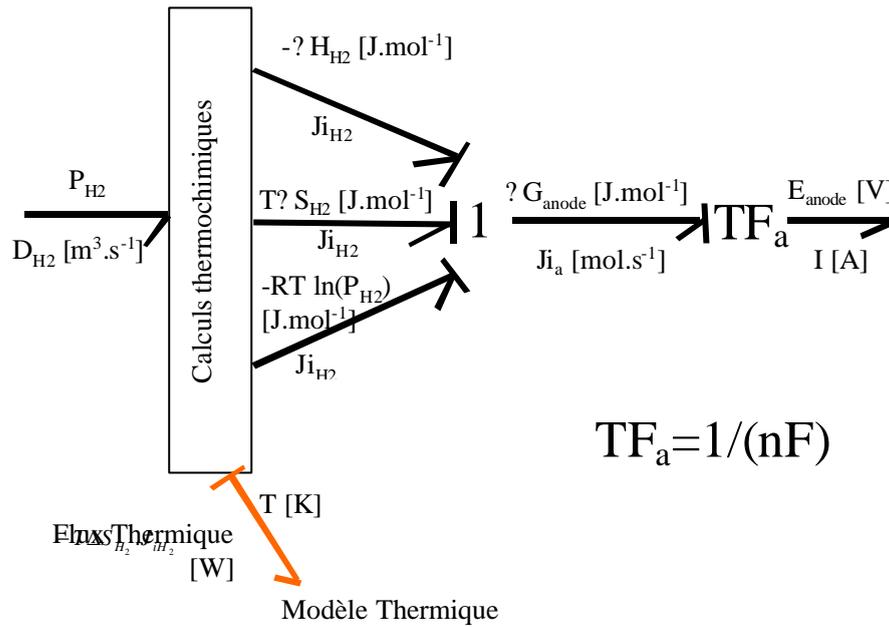


Figure II-9 : Calcul de E à l'anode

Les produits effort x flux dans le domaine électrique et dans le domaine chimique sont les mêmes : il y a bien conservation de la puissance entre les deux domaines.

A cause de la présence des capacités de double couches, les courants I_a et I_c peuvent être différents (le cas particulier et classique est le cas d'un courant de charge constant). De ce fait, les débits molaires J_{i_a} et j_{i_c} peuvent différer. Par conséquent, nous pouvons écrire dans le cas général :

$$\begin{aligned}
 J_{i_{H_2}} &= J_{i_a} = \frac{I_a}{nF} \\
 J_{i_{H_2O}} &= J_{i_c} = \frac{I_c}{nF} \\
 J_{i_{O_2}} &= J_{i_c} = \frac{I_c}{2nF}
 \end{aligned}
 \tag{II-17}$$

Nous avons pris ici $n=2$.

II.3.3. Phénomènes électrochimiques

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux différentes chutes de tension attachées aux phénomènes dissipatifs irréversibles existant dans une cellule décrits chapitre I.

II.3.3.1. Surtensions anodique et cathodique

Ces surtensions h_a et h_c (terminologie électrochimique) sont des chutes de tension qui apparaissent à l'anode et à la cathode. Ce phénomène est souvent décrit par la loi de Butler-

Volmer (Chapitre I). Elle s'exprime à l'anode de la façon suivante :

$$i_a = \frac{i_{ao}^o \left(e^{\left(\frac{a_a n_a F h_a}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-(1-a_a) n_a F h_a}{RT} \right)} \right)}{1 + \frac{i_{ao}^o}{i_{red_limite_a}} e^{\left(\frac{a_a n_a F h_a}{RT} \right)} + \frac{i_{ao}^o}{i_{ox_limite_a}} e^{\left(\frac{-(1-a_a) n_a F h_a}{RT} \right)}} \quad (\text{II-18})$$

Avec

$$i_{red_limite_a} = \frac{n_a F D'_{red_a} [H_2]_o^{équilibre}}{d_{red_a}} \quad (\text{II-19})$$

$$i_{ox_limite_a} = \frac{n F D'_{ox_a} [H^+]_b^{équilibre}}{d_{ox_a}} \quad (\text{II-20})$$

et i_a^o le courant d'échange défini au chapitre I équation (I-51) :

$$i_a^o = n_a F D_{ox_a}^{1-a_a} D_{red_a}^{a_a} [H_2]_o^{équilibre} [H^+]_o^{équilibre}{}^{2a_a} \quad \text{et } n_a=2 \quad (\text{II-21})$$

La concentration à l'équilibre en protons H^+ est supposée constante (la concentration en ions sulfonates dans la membrane est constante).

Nous supposons de plus que D_{ox_a} et D_{red_a} (« facteur de fréquence ») sont constants. Sous ces hypothèses :

$$i_a^o = k_a^o [H_2]_o^{équilibre}{}^{1-a_a} \quad (\text{II-22})$$

$$k_a^o = n_a F D_{ox_a}^{1-a_a} D_{red_a}^{a_a} [H^+]_o^{équilibre}{}^{2a_a} \quad \text{et } n_a=2$$

$[H_2]_o^{équilibre}$ est donnée par la loi de Lord Henry :

$$[H_2]_o^{équilibre} = k_{H_2} e^{\left(\frac{-\Delta_{so} H_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273} \right) \right)} P_{H_2} \quad (\text{II-23})$$

Ce phénomène dissipatif se représente donc dans le modèle Bond Graph par un élément dissipatif multiport R (Figure II-10) non linéaire.

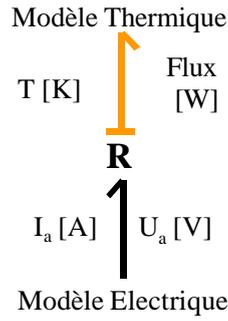


Figure II-10 : Modélisation bond graph des pertes d'activation à l'anode

L'énergie dissipée est réinjectée dans le modèle thermique au niveau de l'électrode concernée.

$$flux.thermique = U_a \cdot I_a \quad (\text{II-24})$$

De façon analogue, nous obtenons à la cathode.

$$i_c = \frac{i_c^o \left(e^{\left(\frac{(1-a_c)n_c F h_c}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-a_c n_c F h_c}{RT} \right)} \right)}{1 + \frac{i_c^o}{i_{red_limite_c}} e^{\left(\frac{(1-a_c)n_c F h_c}{RT} \right)} + \frac{i_c^o}{i_{ox_limite_c}} e^{\left(\frac{a_c n_c F h_c}{RT} \right)}} \quad (\text{II-25})$$

Avec : i_c^o le courant d'échange défini au chapitre I

$$i_c^o = n_c F D_{ox_c}^{1-a_c} D_{red_c}^{a_c} [H_2O]_o^{équilibré^{2(1-a_c)}} [H^+]_o^{équilibré^{4a_c}} [O_2]_o^{équilibré^{a_c}} \text{ et } n_c=4 \quad (\text{II-26})$$

L'eau étant en excès, on prend une concentration unité. De plus, la concentration en protons H^+ , D_{ox_c} et D_{red_c} sont supposés constants comme pour l'anode. On obtient alors :

$$i_c^o = k_c^o [O_2]_o^{équilibré} \quad (\text{II-27})$$

$$k_c^o = n_c F D_{ox_c}^{1-a_c} D_{red_c}^{a_c} [H^+]_b^{équilibré^{4a_c}}$$

$[O_2]_o^{équilibré}$ est donnée par la loi de Lord Henry :

$$[O_2]_o^{équilibré} = k_{O_2} e^{\left(\frac{-\Delta_{so} O_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273} \right) \right)} P_{O_2} \quad (\text{II-28})$$

Remarque :

Attention dans notre modèle $h_{act_c} \geq 0$ et $I_c \geq 0$ donc la loi d'activation ne s'écrit pas rigoureusement comme une loi de Butler Volmer pour la cathode :

$$i_c = i = \frac{i_c^o \left(e^{\left(\frac{a_c n_c F h_c}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{(1-a_c) n_c F h_c}{RT} \right)} \right)}{1 + \frac{i_c^o}{i_{ox_limite_c}} e^{\left(\frac{a_c n_c F h_c}{RT} \right)} + \frac{i_c^o}{i_{red_limite_c}} e^{\left(\frac{(1-a_c) n_c F h_c}{RT} \right)}} \quad \text{(II-29)}$$

II.3.3.2. Capacités de double couche

Le phénomène de double couche apparaît au contact entre l'électrode et l'électrolyte. Il est renforcé par le caractère poreux de l'électrode qui accroît la surface de cette interface. Dans notre modélisation nous supposons que cette capacité est non distribuée. Cette hypothèse n'est pas forcément réaliste. En effet, le caractère poreux des électrodes engendre plutôt une capacité distribuée. Une étude des supercondensateurs a été conduite dans la thèse de [CANDUSSO]. Le modèle le plus simple pour comprendre ce phénomène est la Figure II-11 :

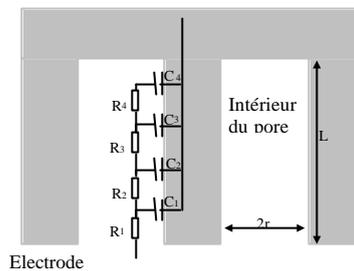


Figure II-11 : Modèle du circuit équivalent permettant une description de l'électrode poreuse (vue en coupe)

On peut donc modéliser la porosité de l'électrode par une ligne de transmission. Dans une première approche, on utilise un élément C unique et constant qui représente un stockage d'énergie potentielle.

La Figure II-12 décrit la partie électrique de l'anode et la Figure II-13 celle à la cathode. On retrouve les pertes d'activation et la capacité de double couche.

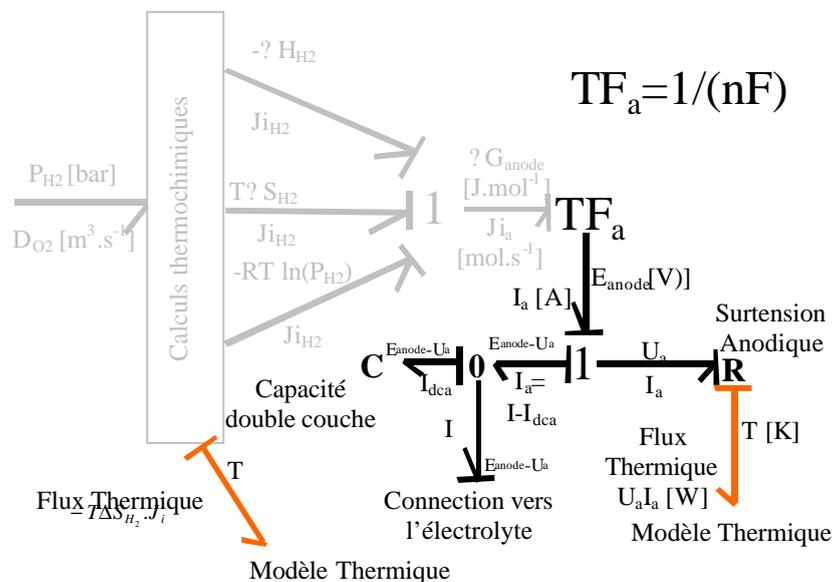


Figure II-12 : Modèle de la partie « électrochimique » de l'anode

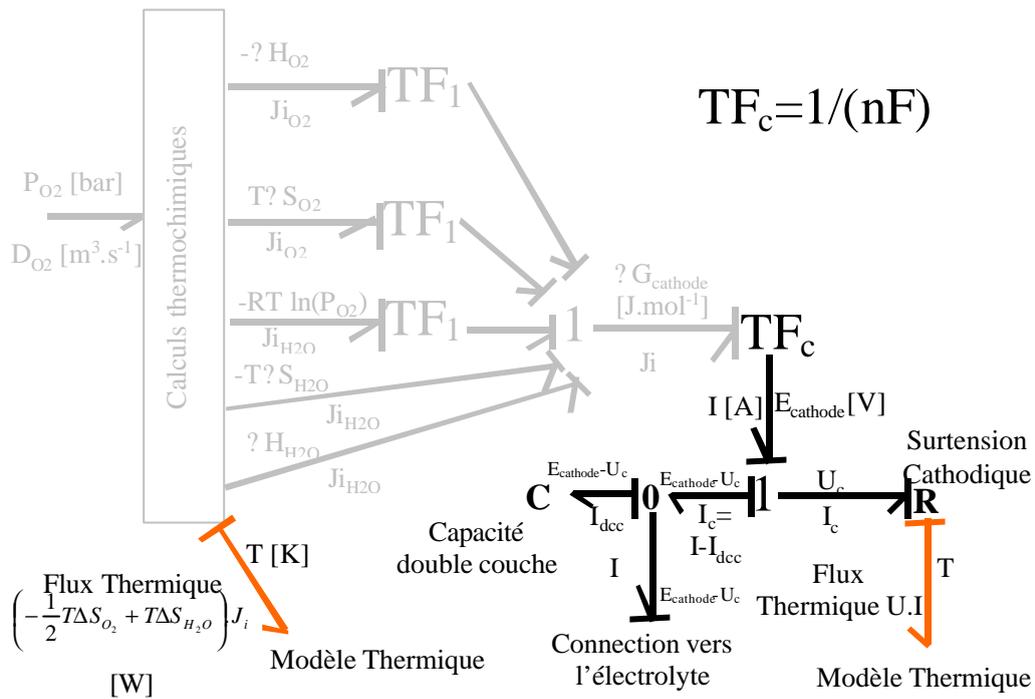


Figure II-13 : Modèle de la partie « électrochimique » de la cathode

II.3.3.3. Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques se situent dans tous les conducteurs et les contacts de la pile, aussi bien dans l'électrolyte que dans les électrodes. Mais nous n'avons tenu compte que des pertes dans l'électrolyte car nous modélisons un module de 20 cellules élémentaires (Chapitre I). Les références [MENNOLA] et [MIKKOLA] donnent des renseignements plus détaillés sur les membranes. Un élément multiport R dissipatif (Figure II-14) permet de modéliser cette résistance. L'équation de définition de R est la suivante :

$$R = \frac{l}{s.A} \tag{II-30}$$

$$Effort = R.Flux$$

Pour la conductivité électrique, nous avons utilisé la formule de « Mosdale » [CANDUSSO] suivante disponible dans la littérature :

$$s = \frac{5.5 * 10^{-3} (I_m - 0.634 - 3I) e^{\left(1267 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)}}{\left(1 + 0.03I + 0.062 \left(\frac{T}{303}\right)^2 I^{2.5}\right)} \tag{II-31}$$

Avec :

- ✓ l = Epaisseur de l'électrolyte [m]
- ✓ A = Aire géométrique de chaque électrode [m^2]
- ✓ σ = Conductivité spécifique de l'électrolyte. [$(\Omega m)^{-1}$]
- ✓ λ_m = Paramètre d'humidification de la membrane. Ce paramètre est difficile à évaluer.
 $\lambda_m = 14$ correspond à une humidification correcte de la pile, $\lambda_m = 22$ correspond à une membrane trop hydratée et donc à un noyage de la pile.
- ✓ I = Courant traversant la cellule [$A.m^{-2}$]
- ✓ T = Température de la membrane [K].

Par ailleurs, l'énergie dissipée dans cet élément R doit être évacuée. C'est pourquoi un deuxième port permet d'assurer la conservation de la puissance. L'énergie dissipée est réinjectée dans le modèle thermique au niveau de l'électrolyte avec l'équation suivante :

$$flux.thermique = U.I \quad (\text{II-32})$$

Avec :

- ✓ U tension aux bornes de R [V]
- ✓ I courant traversant R [A].

Nous utilisons ici aussi un pseudo bond graph pour le modèle thermique. C'est pour cela que le flux thermique est en W. En effet, il est plus facile d'exprimer et de calculer les résistances thermiques pour un pseudo bond graph (cf Chapitre I).

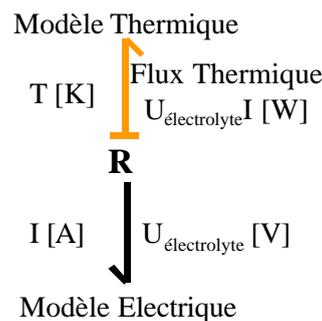


Figure II-14 : Modélisation bond graph des pertes ohmiques

Pour obtenir le modèle complet de la pile à combustible PEM, il faut tenir compte des deux électrodes et des pertes ohmiques dans l'électrolyte qui assure l'échange des charges ioniques. L'électrolyte apparaît donc « physiquement » en série entre les deux électrodes ; une jonction 1 modélisant l'égalité des flux de charges électriques, électroniques et ioniques (Figure II-15).

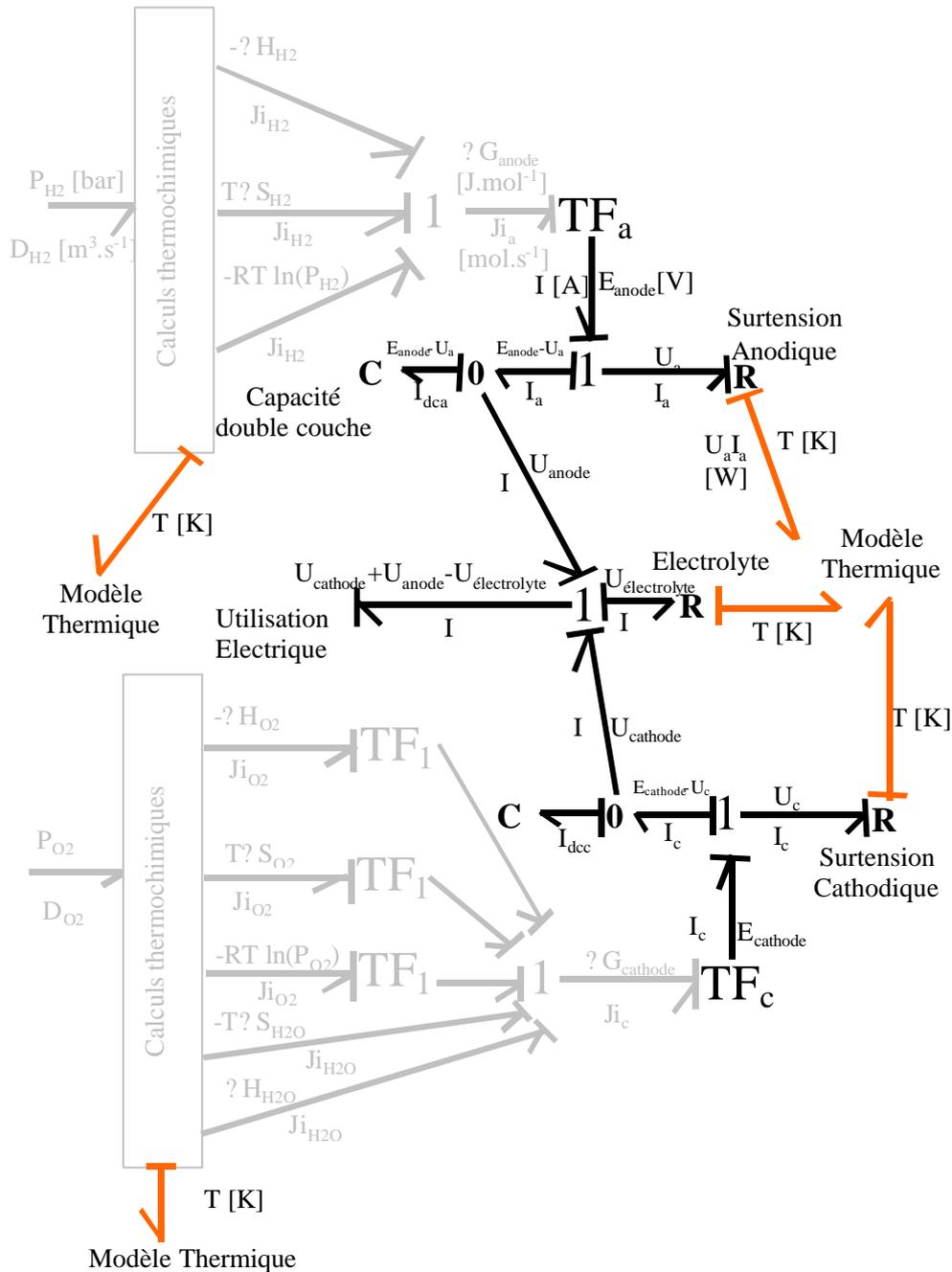


Figure II-15: Modèle global d'une pile PEM en représentation bond graph

II.3.4. Phénomènes thermiques

Les phénomènes thermiques sont très importants dans les piles à combustible. En premier lieu, la température est un paramètre déterminant des réactions chimiques. Pour être bon conducteur ionique, l'électrolyte doit être assez chaud. Mais, pour assurer un fonctionnement correct de la pile PEM, il est nécessaire de travailler en dessous de $100^\circ C$ pour éviter un assèchement de la membrane. Or l'échauffement de la pile est assez rapide et nécessite souvent un système de refroidissement extérieur. Pour le dimensionnement de ce système, il

est indispensable d'avoir un modèle thermique couplé au modèle global. Nous ne considérons pas dans ce qui suit le cas d'un refroidissement interne par un circuit d'eau.

Pour une première modélisation, nous considérons un flux de chaleur dans deux sens de propagation : longitudinal et transversal. La pile est modélisée comme un empilement de plaques avec des sources de chaleur en série qui modélisent la chaleur de réaction et les pertes par effet Joule dans les différents éléments dissipatifs.

La Figure II-16 décrit le schéma d'une cellule de pile à combustible avec les différents échanges thermiques avec l'extérieur.

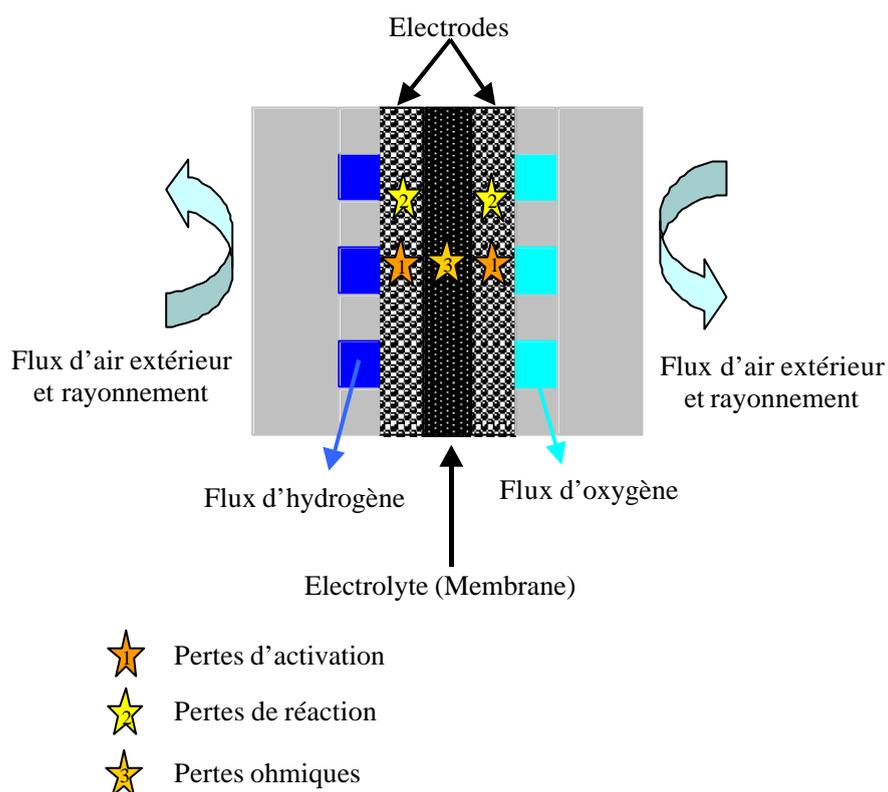


Figure II-16 : Schéma simplifié d'une cellule de pile PEM

Sur la Figure II-17, on trouve les différentes résistances thermiques couplées aux capacités thermiques des différentes plaques composant la cellule. Les sources de puissance proviennent directement du bond graph « électrochimique ». Chaque plaque est modélisée par un circuit RC. L'élément R représente soit un phénomène de conduction entre deux plaques, soit la convection entre la surface extérieure de la pile et l'air ambiant. L'élément C représente le stockage de chaleur dans chaque plaque : c'est la capacité calorifique. La source « Se » modélise une source d'effort. Dans le domaine thermique, l'effort est la température. Elle fixe la température extérieure. Afin de conserver la symétrie des pertes réparties dans l'électrolyte, nous avons choisi de séparer l'électrolyte en deux et les pertes ohmiques dans l'électrolyte sont injectées au centre de celle-ci.

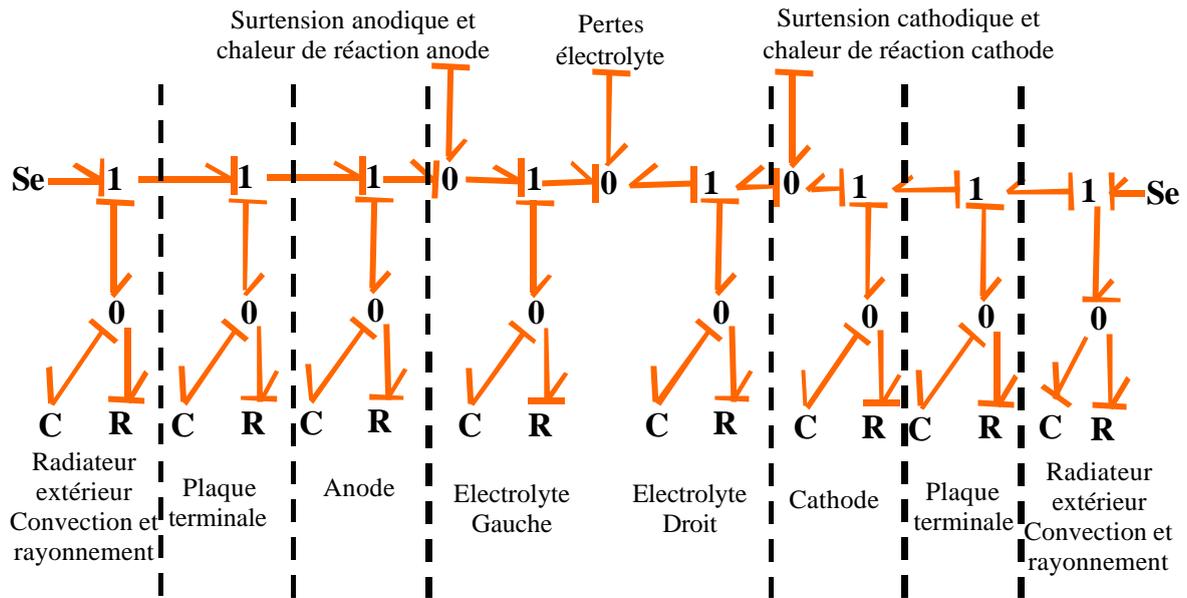


Figure II-17 : Bond graph thermique global d'une cellule de pile PEM

Pour la modélisation, compte tenu de la différence entre les épaisseurs des électrodes (100 μ m) et des plaques bipolaires (1cm), nous n'avons considéré que ces dernières dans le modèle final.

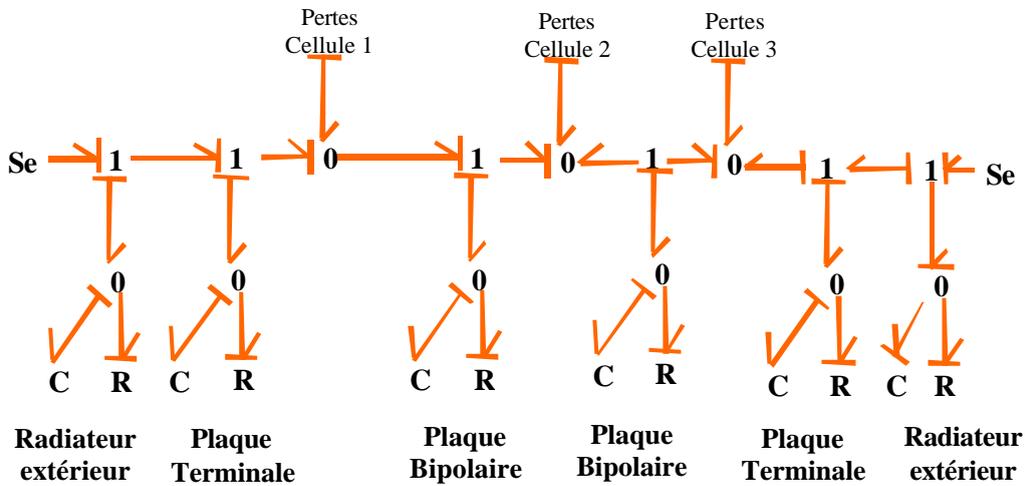


Figure II-18 : Bond graph thermique implanté pour l'association de 3 cellules de pile PEM

Dans le cas d'une mise en série de cellules élémentaires, le modèle thermique équivalent est également une mise en série. La Figure II-19 donne le schéma de cette mise en série thermique pour trois cellules équivalentes.

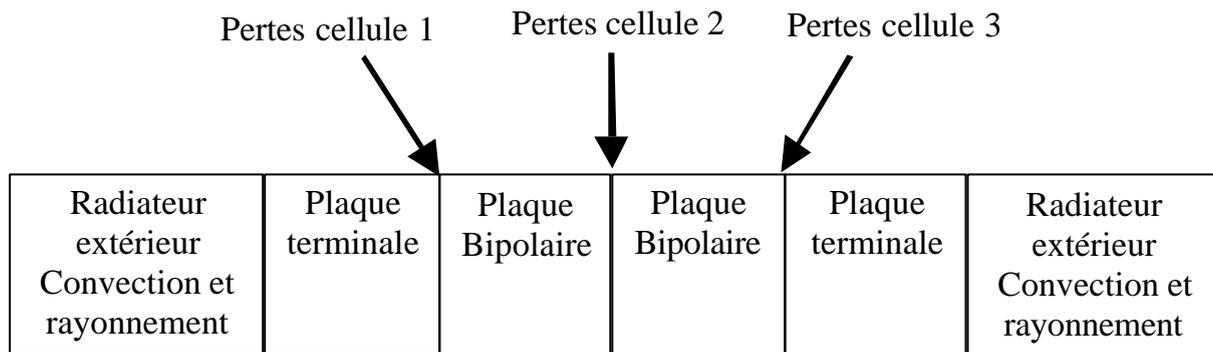


Figure II-19 : Schéma du modèle thermique pour l'association de trois cellules en série

Ce modèle ne tient pas compte du débit des gaz à l'intérieur de la pile, car on suppose que les gaz arrivent quasiment à la température de la cellule. Mais, en rajoutant un élément pour modéliser cette convection, nous aurions pu complexifier et améliorer le modèle.

II.4. METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES

Des essais spécifiques doivent être pratiqués pour identifier tel ou tel paramètre des modèles développés en fonction de sa nature et de la structure du modèle. Dans cette partie nous décrivons les différentes méthodes que nous avons utilisées pour ces déterminations.

II.4.1. Caractéristique statique tension-courant

La caractéristique statique d'un générateur électrochimique est le tracé de la tension aux bornes de la source en fonction du courant débité ou reçu par celle-ci à température et pression données. Elle peut être modélisée par la formule (II-33). La Figure II-20 représente l'ensemble de ces chutes de tension.

$$E = E_{th} - (\eta_{act-} - \eta_{act+}) - \eta_{diff} - \eta_{ohmique} \quad (II-33)$$

Avec :

- ✓ η_{act} pertes dues à l'activation
- ✓ η_{diff} pertes dues à la diffusion
- ✓ $\eta_{ohmique}$ pertes ohmiques
- ✓

A partir des pertes ohmiques et de la caractéristique, on peut alors déterminer les autres chutes de tension.

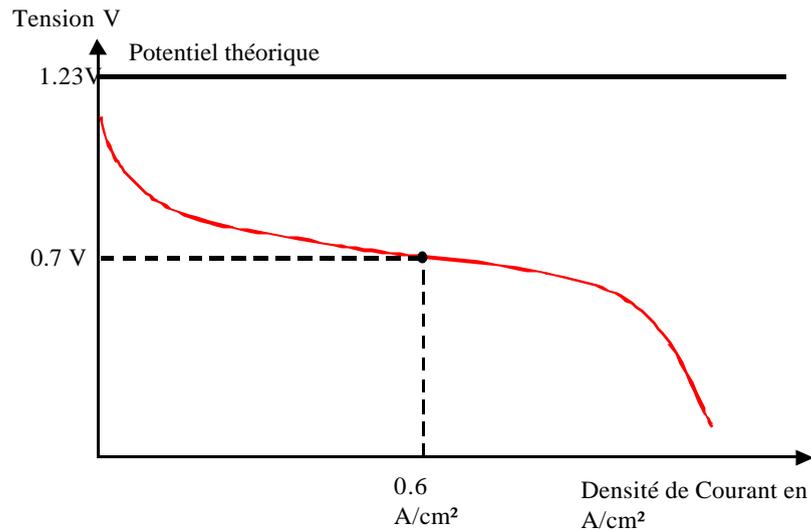


Figure II-20 : Caractéristique statique d'une pile à combustible

II.4.2. Echelons de courant

Il s'agit de réaliser un à-coup de charge sur le générateur. Soit le courant est ramené à zéro avec un $\frac{di}{dt}$ le plus rapide possible : interruption du courant. Soit le courant est établi à une valeur donnée toujours le plus rapidement possible. Cet essai présente l'avantage de faire apparaître les différentes constantes de temps du système. Les phénomènes très rapides comme les chutes ohmiques sont a priori visualisables sur le saut de tension. De plus, on voit clairement apparaître des phénomènes plus lents avec leurs constantes de temps.

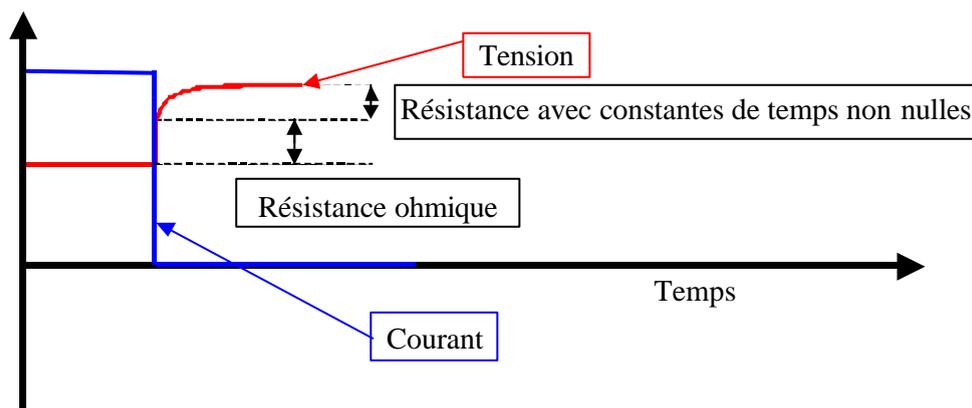


Figure II-21 : Méthode de l'interruption de courant

Cet essai permet de mettre en évidence les chutes ohmiques et des constantes de temps caractéristiques de circuit RC en général. La valeur de R du RC peut être déterminée en utilisant la valeur finale de la tension.

II.4.3. Spectroscopie d'impédance

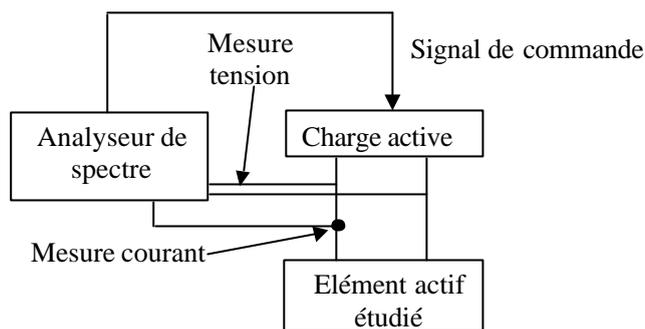


Figure II-22 : Schéma de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une méthode d'étude très utilisée aussi bien en électrochimie que dans le domaine du génie électrique, en automatique par exemple. Le principe de cette méthode est simple. Les systèmes étudiés étant fortement non linéaires, les études sont réalisées autour d'un point de fonctionnement avec des amplitudes de signaux très faibles. Nous supposons que le système devient linéaire pour cette sollicitation. On définit alors une fonction de transfert $H(\omega)$ entre une grandeur de sortie et une grandeur d'entrée. Deux sollicitations sont possibles pour calculer la fonction de transfert. Soit on réalise une commande en tension, c'est-à-dire que l'on impose un dV et on mesure le dI , soit on impose un dI et on mesure le dV . En électrochimie, la première méthode est généralement utilisée.

Pour une commande en courant, nous déterminerons une impédance $Z(\omega)$, alors que nous définirons une admittance $Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}$ pour une commande en tension [KUHN].

Au delà de cette apparente symétrie formelle, la causalité de la sollicitation n'est pas la même pour le composant et peut donc conduire à des résultats différents et des facilités de mise en œuvre différentes suivant la nature du composant.

La Figure II-22 expose le principe de mesure de l'impédance d'une source quelconque.

Le résultat de la spectroscopie d'impédance peut se représenter sur un diagramme de Bode ou sur un diagramme de Nyquist. On extrait de ce diagramme les différentes fréquences de coupure. Ces fréquences de coupure permettent en général de calculer les capacités de double couche.

II.4.4. Essais thermiques

Les essais thermiques classiques réalisés sont des montées en température avec des grandeurs électriques constantes, ou bien des essais de refroidissement du composant avec des essais sous convections naturelles ou forcées. Les mesures de températures sont réalisées soit par des thermocouples placés en surface, soit grâce à une caméra thermique pour déterminer plus finement des déséquilibres de températures.

II.4.5. Mesures des grandeurs chimiques

L'enthalpie ou l'entropie sont des grandeurs fondamentales de nos modèles. Il est donc indispensable de les mesurer. Pour mesurer l'entropie, on trace la courbe du potentiel électrique à l'équilibre thermodynamique (sans débiter de courant) en fonction de la température. De cette courbe, on peut extraire le coefficient $\frac{dE}{dT}$. En supposant que ΔH et ΔS sont indépendants de la température (ce qui sera vrai sur la plage d'étude dans le cas des accumulateurs Li-Ions étudiés), nous pouvons calculer :

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} \quad (\text{II-34})$$

En effet,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \frac{d\Delta G}{dT} &= \frac{d\Delta H}{dT} - T \frac{d\Delta S}{dT} - \Delta S \end{aligned} \quad (\text{II-35})$$

Or,

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta G}{nF} \\ \frac{dE}{dT} &= -\frac{1}{nF} \frac{d\Delta H}{dT} + \frac{T}{nF} \frac{d\Delta S}{dT} + \frac{\Delta S}{nF} \end{aligned}$$

Avec nos hypothèses,

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (\text{II-36})$$

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. La Figure II-23 montre le montage réalisé pour cette mesure. Une enceinte permet de faire évoluer la température de l'accumulateur. Un système de charge et décharge permet de faire des essais pour plusieurs états de charge.



Figure II-23 : Enceinte calorifugée

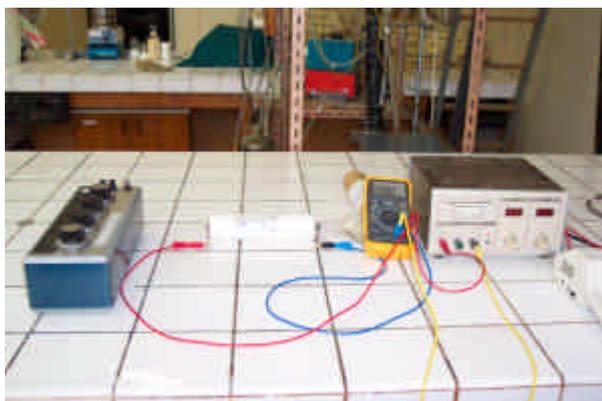


Figure II-24 : Système de charge et de décharge

II.4.6. Paramètres de la physique ou de la littérature

De nombreuses études déjà effectuées sur la modélisation des générateurs électrochimiques ont permis de déterminer des paramètres communs. Nous avons donc naturellement utilisé ces paramètres dans nos modèles quand ils sont indépendants du type de générateur étudié. L'enthalpie standard ΔH de la réaction, par exemple, est une donnée de la physique pour une pile PEM.

De même, des tables de données permettent de calculer certains des paramètres des modèles [HANDBOOK]. Par exemple, les conductivités thermiques et électriques, couplées à une connaissance des grandeurs géométriques de la pile, permettent de déterminer certains paramètres du modèle thermique. De même, il est possible de calculer des volumes d'électrolyte et donc des concentrations molaires à partir des grandeurs géométriques, par exemple pour l'accumulateur au plomb.

II.5. IDENTIFICATION ET VALIDATION DU MODELE B.G. DE PAC

II.5.1. Identifications des paramètres et validations expérimentales

La validation expérimentale a été réalisée sur un banc de test développé au LEEI réalisé sur la base d'une pile à combustible PEM de 200W (400W max)(ELECTROCHEM/QUINTECH). Cette pile est constituée d'un empilement de 20 cellules élémentaires en série. Leur surface est de 50cm².



Figure II- 25 : Dispositif expérimental

Grâce aux différentes méthodes présentées dans la partie II.4, on peut déterminer les différents paramètres du modèle. La référence [VAN DER MERWE 1] décrit les mesures et la détermination de certains paramètres à partir de la courbe statique. La séparation des deux électrodes est ensuite possible grâce à des critères issus de la littérature. L'extraction des paramètres et cette séparation sont détaillées dans l'annexe C. Les mesures ont été réalisées sur un stack de 20 cellules et sont ramenées à l'échelle d'une cellule équivalente. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau II-7.

Température	$T=70^{\circ}\text{C}$
Coefficient d'activation	$a^*=0.4$
Courant d'échange équivalent pour une pression des réactifs de 2,5 bar	$i_0^*=0.16\text{mA.cm}^{-2}$
Résistance de l'électrolyte	$3.6\text{ m}\Omega$

Tableau II-7 : Mesures pour une cellule équivalente

Coefficient d'activation anode	$a = 0.25$
Coefficient d'échange anode pour une pression de dihydrogène de 2,5 bar	$k_a^o = 10m$
Coefficient d'activation cathode	$a = 0.5$
Coefficient d'échange cathode pour une pression de dioxygène de 2,5 bar	$k_c^o = 10m$

La Figure II-26 montre la validation du modèle sur une caractéristique statique. La courbe simulée est obtenue en simulant une cellule élémentaire et en réalisant une homothétie de facteur 20. Outre une bonne correspondance globale, on observe que le modèle rend compte des phénomènes d'hystérésis dans la zone d'activation.

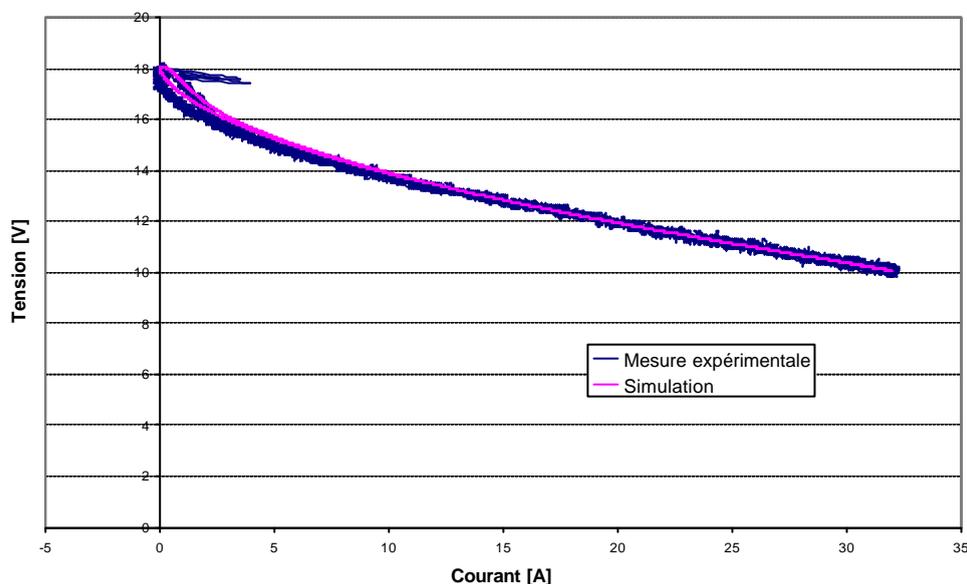


Figure II-26 : Validation courbe de polarisation pour un signal courant variant de 0 à 32 A à une fréquence de 1,6 Hz pour une température de 65°C et des pressions de 2.5 bar

Des essais de spectroscopie d'impédance ont également été réalisés [VAN DER MERWE 1] pour déterminer la capacités de double couche et la résistance de surtension d'activation. Les résultats précédents sont ceux mesurés sur une cellule (du stack du LEEI de 20 cellules) (Figure II-27).

A l'époque de ces essais, il n'avait pas été possible de monter vers les hautes fréquences pour mesurer la résistance électrique (principalement la résistance de la membrane). Elle est donc calculée à partir de la formule :

$$R = \frac{l}{S(T, I_m)A} \quad (\text{II-37})$$

$$s(T, I_m) = (0.005139 I_m - 0.00326) e^{\left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273+T} \right)\right)}$$

Avec :

- ✓ l épaisseur de la membrane [cm]
- ✓ A surface de la membrane [cm²]
- ✓ λm taux d'humidification
- ✓ T température [°C ici]

Nous avons utilisé l=0.02cm (Nafion 117) et λm=14 pour les calculs du Tableau II-8. Les indices « * » précisent les grandeurs des électrodes non dissociées.

$$R_{act}^* = \underbrace{R_{BF}^*}_{\text{mesurée}} - \underbrace{R_{membrane}}_{\text{calculée}}$$

$$C_{dc}^* = \frac{1}{2pR_{act}^* f_c^*} \quad \text{(II-38)}$$

$$a^* = \frac{RT}{R_{act}^* nFI} \text{ avec } n = 2$$

P [bar]	T [°C]	I [A]	R _{membrane} [mΩ] CALCULE	R _{act} * [mΩ]	f _c * [Hz]	α*	C _{dc} * [mF]
2.5	30	0.5	5.82	65	10.3	a = 0.4	200
2.5	40	1	5.09	32.7	19	a = 0.4	209
2.5	50	3	4.49	12.7	64.2	a = 0.36	160
2.5	60	5	3.99	8.7	93.2	a = 0.32	171
2.5	60	7	3.99	6.7	118	a = 0.3	193
						<α*> = 0.311	<C _{dc} *> = 186

Tableau II-8 : Exploitations de spectroscopies d'impédances pour plusieurs courants et plusieurs températures (pressions constantes)

On constate que C_{dc}* et α* semblent peu sensibles à la température et au point de fonctionnement. Nous les supposons constants dans la suite.

De nouveaux essais de spectroscopie ont été menés à des fréquences plus importantes dans le cadre de la thèse de Guillaume FONTES en cours.

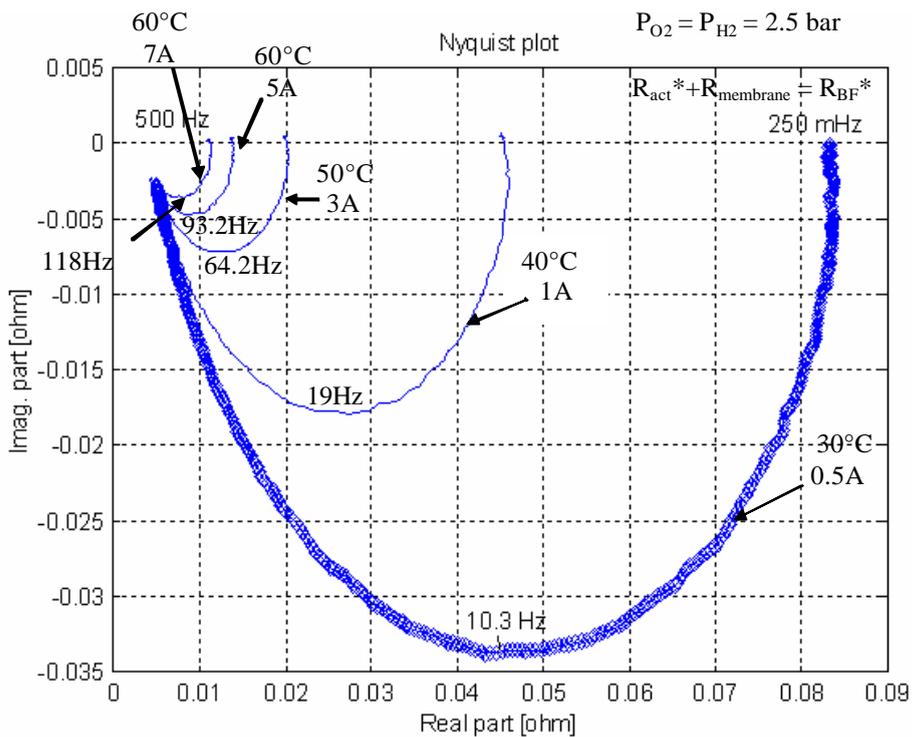
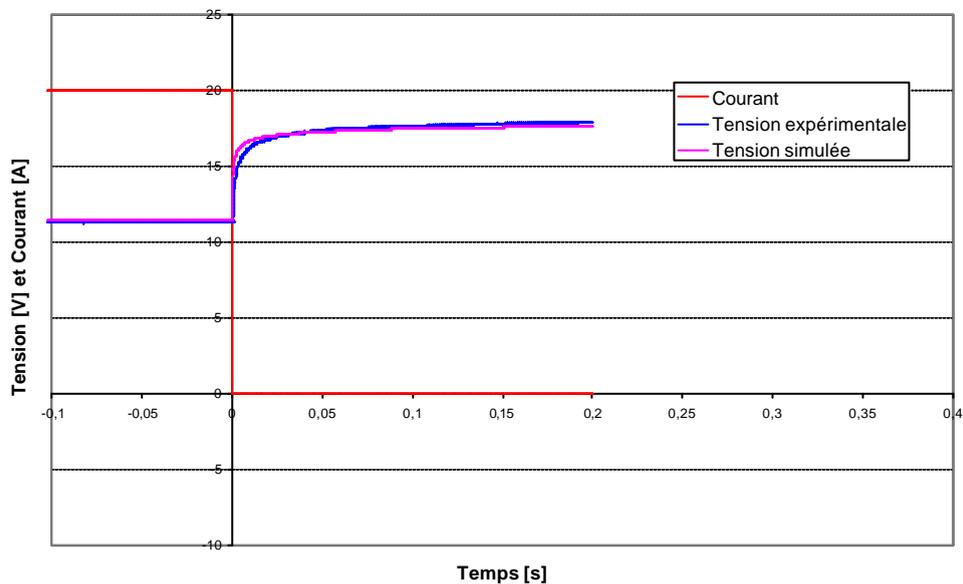


Figure II-27 : Diagramme de Nyquist pour plusieurs courants et plusieurs températures (pressions constantes) pour la cellule du stack ELECTROCHEM.



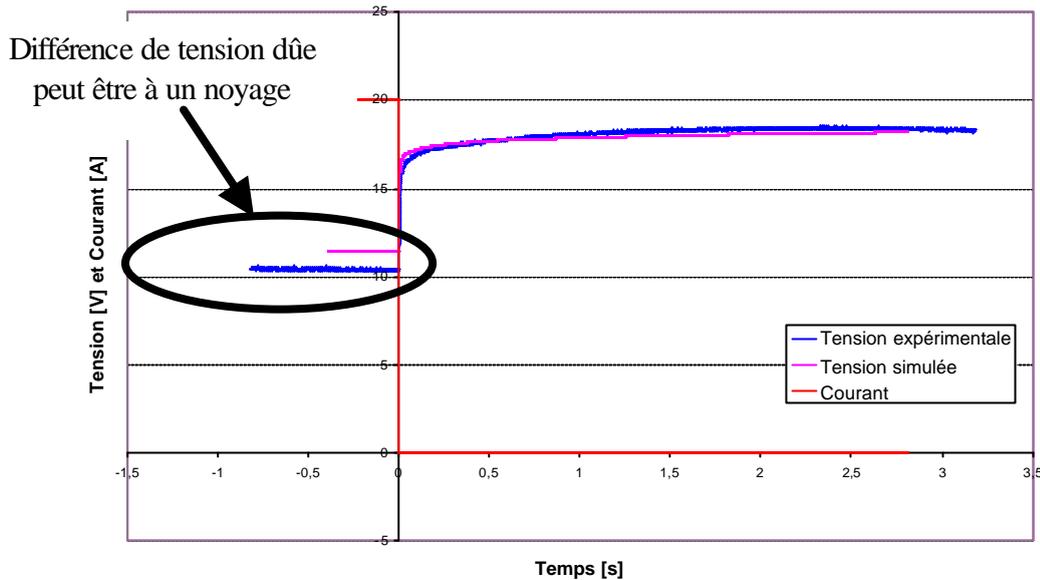


Figure II-28 : Interruption du courant sur différentes échelles de temps et pour un courant de 20 A ($T=65^{\circ}\text{C}$ et $P_{\text{H}_2}=P_{\text{O}_2}=2.5$ bar)

Dans le but de valider les résistances de surtension d'activation et les capacités de double couche, des essais d'interruptions de courant ont été menés.

Il est très intéressant de noter sur la Figure II-28 que la tension de la pile pour un courant de 20 A avant l'arrêt n'est pas la même pour les deux essais. Cet écart ne se retrouve pas dans le modèle. Les deux essais ont été réalisés à la suite l'un de l'autre, on peut donc supposer que les conditions initiales n'étaient pas les mêmes. En effet, il est très difficile de stabiliser la pile pour un courant de 20 A car les phénomènes de «noyage» dus à une mauvaise évacuation de l'eau créée semblent apparaître.

Une différence entre les courbes expérimentales et la simulation apparaît clairement au niveau du coude de la courbe. Cette différence s'explique probablement par la non prise en compte de la porosité des électrodes, qui influe sur la capacité.

Une étude thermique permet plusieurs vérifications. En effet, la Figure II-29 se décompose en trois zones. La première représente la montée en température de la pile soumise à un courant de 1A. Pendant la deuxième, la marche d'un ventilateur réalise une convection forcée. Et enfin, la troisième correspond à une augmentation du courant à 3A avec un arrêt de la ventilation. On observe une bonne correspondance des courbes expérimentales et les courbes simulées. Les différences observées proviennent d'abord de l'acquisition de la température qui est réalisée en surface, et non au cœur de la pile, mais également de la difficulté à régler avec précision les conditions expérimentales de la pile.

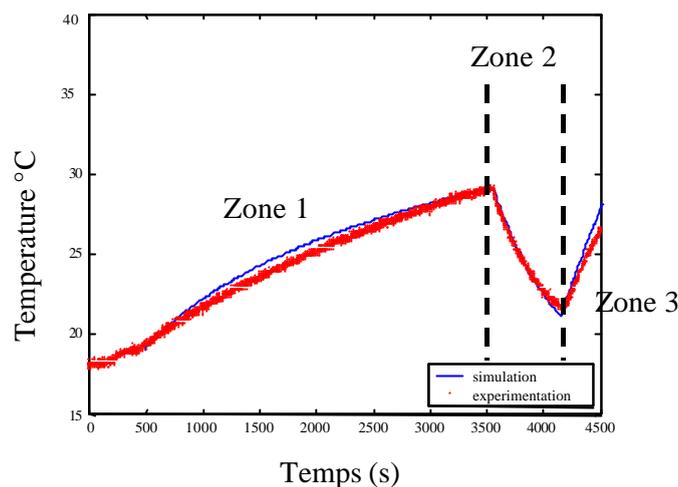


Figure II-29 : Comparaison entre la montée en température expérimentale et théorique (les paramètres sont les mêmes que les simulations précédentes)

Cet essai permet de valider les résistances thermiques et les capacités de stockage des plaques bipolaires qui avaient été précalculées théoriquement. Seuls les coefficients de convection ont été calés expérimentalement.

- ✓ R thermique plaques bipolaires = 0.015 K.W^{-1}
- ✓ C thermique plaques bipolaires = 80.5 J.K^{-1} avec volume plaques bipolaires = 50 cm^3
- ✓ Coefficients de convection naturelle = $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- ✓ Coefficients de convection forcée = $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Finalement, malgré les hypothèses simplificatrices, le modèle est très satisfaisant.

II.5.2. Conclusion

Le modèle bond graph de pile à combustible ainsi développé et validé pour une pile PEM, présente plusieurs avantages. Tout d'abord, il permet de représenter correctement le fonctionnement d'une pile à combustible tout en restant au plus près des phénomènes chimiques, représentés de façon macroscopique. Ce modèle permet également de représenter des associations de cellules élémentaires aussi bien par une mise en série que par une mise en parallèle du modèle de cellules. Cette association est réalisée simultanément dans les domaines électrique et thermique. Il est donc prévu pour permettre des études avancées de modularité, ainsi que nous le verrons au chapitre III. Et nous verrons qu'il peut aussi bien représenter une cellule qu'un stack complet par une similitude judicieuse si on suppose une association équilibrée de cellules équivalentes avec même pression et température. De même, il peut être interconnecté avec d'autres modèles bond graph de convertisseurs statiques, d'accumulateurs, de moteurs électriques ainsi que nous le montrerons aux chapitres IV et V. D'autres travaux ont également exploité cette potentialité d'interconnexion pour l'étude d'une chaîne de traction ferroviaire [SAÏSSET-SNCF].

Bien sûr ce modèle présente également des limitations inhérentes aux hypothèses retenues,

notamment concernant la partie hydraulique. Une étude de l'association dans le domaine hydraulique, avec une prise en compte des pertes de charge dans les canaux d'alimentation en gaz, est cependant une évolution du modèle tout à fait réalisable et prévue. Elle conduira à prendre en compte les couplages forts entre les composantes de l'énergie interne du gaz attachées à ces grandeurs d'état.

Une limitation, liée à la description macroscopique des phénomènes, est la non prise en compte des phénomènes de diffusion dynamique. Ce modèle n'est en effet pas fait pour optimiser une pile de façon interne, mais pour être inséré dans des modèles plus globaux pour une approche systémique (Chapitre IV). Et c'est dans cette optique que nous avons appliqué cette même démarche à d'autres composants électrochimiques ainsi que nous le décrivons par la suite.

II.6. MODÈLE BOND GRAPH D'UN ACCUMULATEUR LITHIUM-ION

II.6.1. Introduction [SAÏSSET 4]

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles comportementaux d'accumulateur Lithium-Ion.

De nombreux facteurs sont généralement pris en compte pour la modélisation d'un accumulateur :

- ✓ Force électromotrice
- ✓ Variation de la capacité suivant le régime de charge
- ✓ Variation de la résistance de l'électrolyte suivant l'état de charge
- ✓ Surtension aux électrodes et capacités de double couche
- ✓ Vieillessement.

Les modèles classiques travaillent souvent en deux temps :

- ✓ Evaluation de l'état de charge
- ✓ Calcul de la tension en fonction de l'état de charge.

Pour estimer l'état de charge, plusieurs méthodes numériques sont possibles [BADIN] et l'estimation de la tension est, elle aussi, très empirique.

Suivant la méthode éprouvée avec la pile à combustible, notre étude a pour but de réaliser un modèle représentant les phénomènes chimiques sur le plan énergétique. Ainsi, au moyen de la représentation en bond graph, des phénomènes souvent découplés dans les modèles classiques, comme la variation de la capacité en fonction du courant de décharge, vont être reliés par la prise en compte des pertes dans l'accumulateur.

De façon analogue à la pile à combustible, l'accumulateur émerge sur plusieurs domaines de la physique énergétiquement couplés.

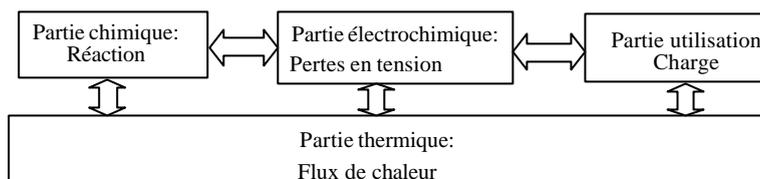


Figure II-30: Les grands domaines de la physique pour un accumulateur

Le modèle développé a été validé sur des essais réalisés au laboratoire seulement. Comme nous ne disposons pas des infrastructures nécessaires à la réalisation d'essais poussés aux limites de l'accumulateur en toute sécurité, nous nous sommes limités au domaine d'utilisation courant spécifié par le constructeur, ce qui détermine le domaine de validité du modèle. Mais il permet déjà une bonne vision des potentialités offertes par ce type de modélisation, illustrant particulièrement la facilité à passer du modèle d'une pile PEM à celui d'un accumulateur Lithium-Ion.

II.6.2. Phénomènes chimiques

L'accumulateur Lithium-Ion est basé sur un échange d'ions entre les deux électrodes sans formation de produits. La tension entre électrodes est fixée par l'énergie libre de la réaction d'échange ΔG^o . Pour obtenir un modèle générique analogue au modèle de pile à combustible, il faudrait modéliser les deux électrodes séparément. Mais les accumulateurs SAFT dont nous disposons au laboratoire ne nous permettent pas d'effectuer des mesures sur les deux électrodes séparément. Nous avons donc préféré développer un modèle à électrodes non dissociées. C'est ce modèle que nous décrivons.

Chaque électrode peut être considérée comme un réservoir de lithium : nous modélisons donc une électrode par une capacité C modélisant le stockage du lithium et une enthalpie de réaction ΔH à laquelle le terme $T\Delta S$ est soustrait pour calculer l'énergie libre de réaction ΔG (II-39) transformée en travail (énergie électrique) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II-39})$$

Nous avons considéré ici que ΔH et ΔS étaient indépendants de la température. De façon analogue à la pile à combustible, nous obtenons le modèle de la Figure II-31 :

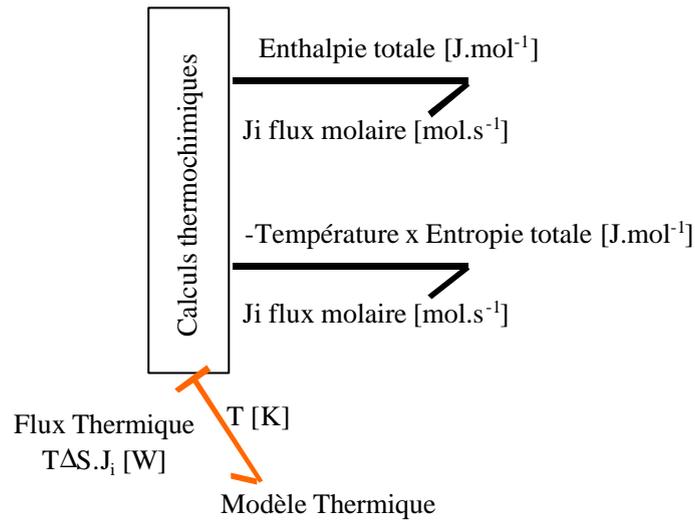
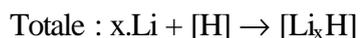


Figure II-31 : Modélisation de la partie chimique

Dans le modèle de pile à combustible, un port supplémentaire modélisait la loi de Nernst, c'est à dire la prise en compte de la quantité de réactif. Dans le cas de l'accumulateur Lithium-Ion, une capacité C modélise le stockage du réactif. De plus, dans le modèle à électrodes non dissociées, une seule capacité est utilisée. Elle va simplement se charger et se décharger suivant la quantité de lithium transférée. Nous avons supposé dans ce modèle que l'énergie libre répondait encore à l'équation de Nernst (II-40) même si la réaction d'oxydoréduction n'est pas aussi bien définie que pour la pile à combustible, en ce sens que la charge concernée par mole de «réactif» n'est pas connue a priori, car il s'agit d'une insertion de lithium.

$$\Delta G = \Delta G^o - RT \cdot \ln \left(\frac{\prod_i (\text{activité des réactifs})^{f_i}}{\prod_i (\text{activité des produits})^{p_i}} \right) \quad \text{(II-40)}$$

Les équations de la réaction :



Si on appelle $X_{\text{Li_totale}}$ la quantité de lithium totale au départ dans l'électrode négative. A un instant t, X_{Li} est la quantité de lithium dans l'électrode positive (cathode), alors que la quantité de lithium dans l'autre (anode) est $(X_{\text{Li_totale}} - X_{\text{Li}})$. On peut donc compléter l'équation par :

$$\Delta G = \Delta G^o - RT \cdot \ln \left(\frac{(x_{\text{Li}})^a}{(x_{\text{Li totale}} - x_{\text{Li}})^b} \right) \quad (\text{II-42})$$

Cette formule est alors relative à la réaction totale

Avec :

- ✓ a et b coefficients constants
- ✓ R constante des gaz parfaits [8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹]
- ✓ T température [K].

Dans le modèle bond graph, un bloc permet d'imposer ΔH^o qui est constant et ne dépend que de la température. De même, un autre bloc impose $T\Delta S$.

L'insertion du lithium est modélisée par un élément C (stockage d'énergie potentielle).

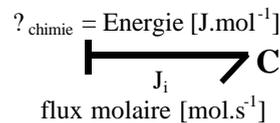


Figure II-32 : Modélisation du stockage de lithium

On a alors :

$$x_{\text{Li}} = x_{\text{Li totale}} - \int J_i dt \quad (\text{II-43})$$

Avec :

- ✓ x_{Li} : Quantité de lithium dans la capacité à un instant t
- ✓ $x_{\text{Li totale}}$: Quantité de lithium initiale dans la capacité
- ✓ J_i flux molaire de lithium.

Comme il ne s'agit pas vraiment d'une oxydoréduction, nous avons réalisé une identification expérimentale des coefficients de l'équation de Nernst (II-42). On obtient alors :

$$\text{Energie} = \Delta_{\text{chimie}} = RT \cdot \ln \left(\frac{(x_{\text{Li}})^{0,3}}{(x_{\text{Li totale}} - x_{\text{Li}})^{0,5}} \right) \quad (\text{II-44})$$

Les coefficients a = 0,3 et b = 0,5 ont été identifiés durant les essais.

Si l'on faisait une analogie avec une capacité électrique :

	Domaine Electrique	Domaine Chimique
Flux	I : Courant	Ji : Flux molaire
Effort	U : Tension	Δ_{chimie} : Energie molaire
Déplacement généralisé	Q : Charge	X _{li} quantité de lithium
Formules	$Q = \int idt$	$x_{li} = x_{li\ totale} - \int J_i dt$
	$U = \frac{Q}{C}$	$Energie = RT \cdot Ln \left(\frac{(x_{li})^{0,3}}{(x_{li\ totale} - x_{li})^{0,5}} \right)$

Tableau II-9 : Analogies électrique/chimique

Nous avons tracé l'énergie en fonction de la quantité de lithium Figure II-33.

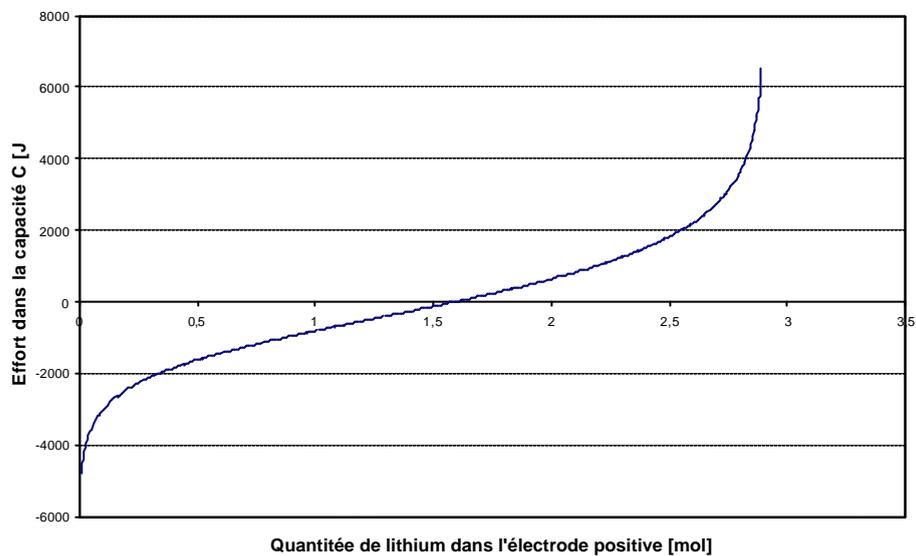


Figure II-33 : Variation du potentiel de « Nernst »

Par ailleurs, il faut également prendre en compte le phénomène dit de relaxation aux électrodes décrit au chapitre I. Il correspond à un phénomène de pénétration dans des électrodes poreuses et de diffusion dans l'électrolyte des ions Li^+ .

Un tel phénomène pourrait être modélisé par une ligne de transmission classique, c'est-à-dire plusieurs circuits RC en cascade. La référence [BELHACHEMI] décrit la modélisation d'électrodes poreuses dans le cas de supercondensateurs, le principe est le même. Dans une première approximation, nous modélisons par un circuit RC ce phénomène de relaxation, ce qui donne des résultats très satisfaisants. En bond graph, ce circuit RC n'est pas un circuit électrique équivalent mais bien le modèle d'une diffusion chimique. Nous avons utilisé pour la résistance R une formulation de type exponentielle.

$$J_{i2} = 9.1 * 10^{-5} \left(e^{(0.00403\Delta_{relaxation})} - e^{(-0.00338\Delta_{relaxation})} \right) \quad (II-45)$$

Dans le domaine chimique, on obtient alors le modèle bond graph suivant :

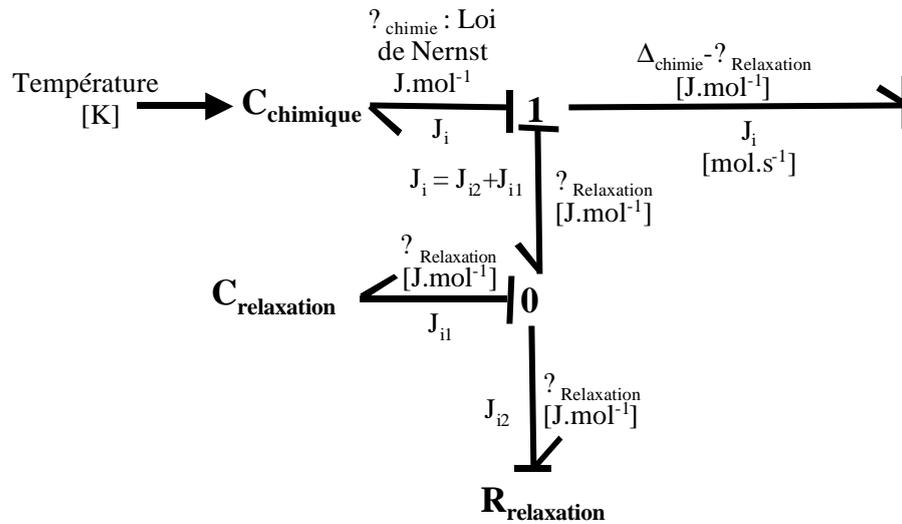


Figure II 34 : Bond graph de la partie chimique d'un accumulateur Lithium-Ion

Comme pour le modèle de la pile PEM, la température est déterminée dans la partie thermique du modèle et réinjectée dans le calcul des grandeurs chimiques (loi de Nernst). Ce qui constitue un couplage fort au sein du modèle.

Si on regroupe les deux modèles chimiques :

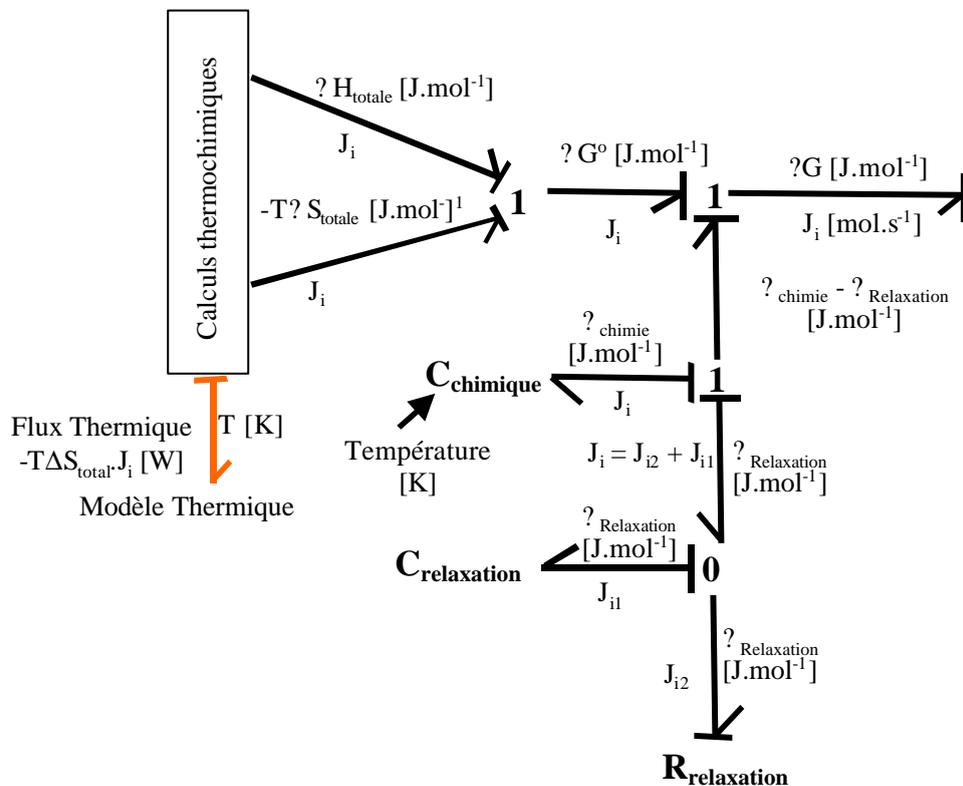


Figure II 35 : Bond graph de la partie chimique d'un accumulateur Lithium-Ion

Comme pour la pile à combustible, lors de la conversion chimique-électrique, l'énergie libre de la réaction ΔG , convertie en énergie électrique, se manifeste par une tension E qui lui est directement liée par (II-47).

$$I = n.F.J_i \tag{II-46}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \tag{II-47}$$

Pour passer du domaine chimique au domaine électrique, on utilise donc un élément transformateur de rapport $\frac{1}{n.F}$.

La conservation de la puissance est naturellement respectée au signe près. Mais, à la différence de la pile à combustible qui met en jeu une réaction d'oxydoréduction avec un nombre entier d'électrons par mole de réactif, seule une fraction du lithium est ici ionisée, ce qui correspond à un nombre virtuel fractionnaire n de mole d'électrons intervenant dans la réaction d'oxydoréduction équivalente (II-41).

Dans notre cas, ce coefficient a été identifié par l'expérimentation égal à 0,16.

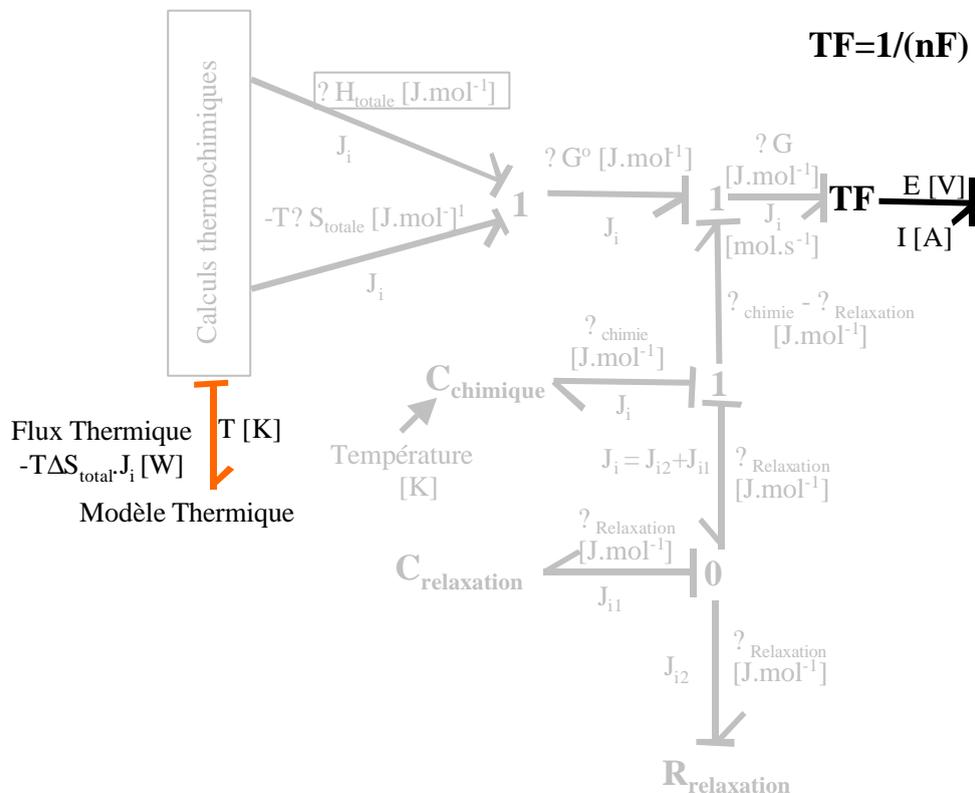


Figure II 36 : Bond graph du passage de la partie chimique à la partie électrique d'un accumulateur Lithium-Ion

Ce coefficient n permet également de calculer la quantité de lithium présente dans l'accumulateur à partir de la capacité (C_{accu}) de l'accumulateur.

$$x_{\text{li totale}} = \frac{C_{\text{accu}}}{nF} \quad (\text{II-48})$$

Avec :

- ✓ C_{accu} capacité de l'accumulateur en [A.s]
- ✓ $x_{\text{li totale}}$ quantité de lithium dans l'électrode négative [mol]
- ✓ n nombre de moles d'électrons échangées
- ✓ F constante de Faraday [C.mol^{-1}].

II.6.3. Pertes d'activation

L'activation est prise en compte de la même façon que pour une pile à combustible. En fait, le phénomène de transfert de charge dans un accumulateur suit une loi de Butler Volmer simplifiée car on suppose que, pour les courants considérées, le phénomène de courant limite dû à la diffusion est négligeable :

$$I = I_o \cdot \left(e^{\frac{a_1 \cdot n \cdot F \cdot U_{\text{act}}}{RT}} - e^{-\frac{b_1 \cdot n \cdot F \cdot U_{\text{act}}}{RT}} \right) \quad (\text{II-49})$$

Avec :

- ✓ I_o : courant d'échange équivalent pour les deux électrodes [A]
- ✓ a_1 : coefficient de transfert de charge de la réaction
- ✓ n : nombre de moles d'électrons 0,16 ici
- ✓ F : constante de Faraday [C.mol^{-1}]
- ✓ U_{act} surtension d'activation [V]

On modélise cette surtension par un élément dissipatif non linéaire R .

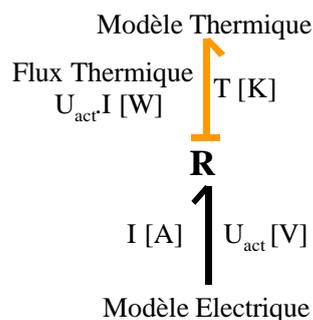


Figure II 37 : Modèle bond graph de la surtension d'activation

II.6.4. Capacité de double couche

La capacité de double couche est un phénomène important à prendre en compte pour ce type d'accumulateur car les électrodes sont poreuses. On utilise un élément C pour la modéliser. On retrouve ici un circuit RC équivalent aux deux électrodes, formé de la résistance d'activation et de la capacité de double couche.

Le schéma bond graph général de l'électrode est finalement le suivant :

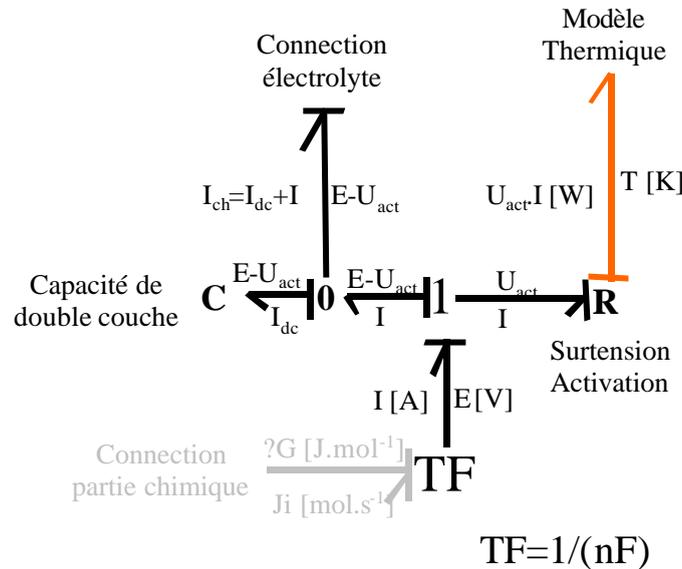


Figure II- 38 : Modèle bond graph chimico-électrique

II.6.5. Chutes ohmiques

Les chutes ohmiques, proportionnelles au courant, sont dues aux résistances des différents constituants de l'accumulateur (électrodes/électrolyte). Il apparaît clairement que la résistance de l'électrolyte est largement supérieure à toutes les autres. C'est pourquoi, on modélise cette chute ohmique par un terme dissipatif R simplement proportionnel à la résistance de l'électrolyte :

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot A} \quad (\text{II-50})$$

Avec :

- ✓ l = épaisseur de l'électrolyte [m]
- ✓ σ = conductivité spécifique de l'électrolyte $[(\text{Om})^{-1}]$
- ✓ A = aire géométrique de chaque électrode $[\text{m}^2]$.

Mais, on sait que pour un accumulateur Lithium-Ion, la conductivité ionique dépend essentiellement de la température. Nous avons choisi une dépendance linéaire entre la conductivité et la température :

$$s = a + bT \tag{II-51}$$

Avec

- ✓ a constante [$S.m^{-1}$]
- ✓ b constante [$S.(m.K)^{-1}$] (négative)

Pour identifier ces constantes, il aurait fallu pouvoir réaliser des essais à différentes températures, mais ceux-ci étaient impossibles dans nos installations. Dans la plage de validité du modèle, nous considérons la résistance comme quasiment constante.

La modélisation des pertes ohmiques est donc la même que pour une pile à combustible (élément R), mais la formule de la conductivité σ n'est pas identique.

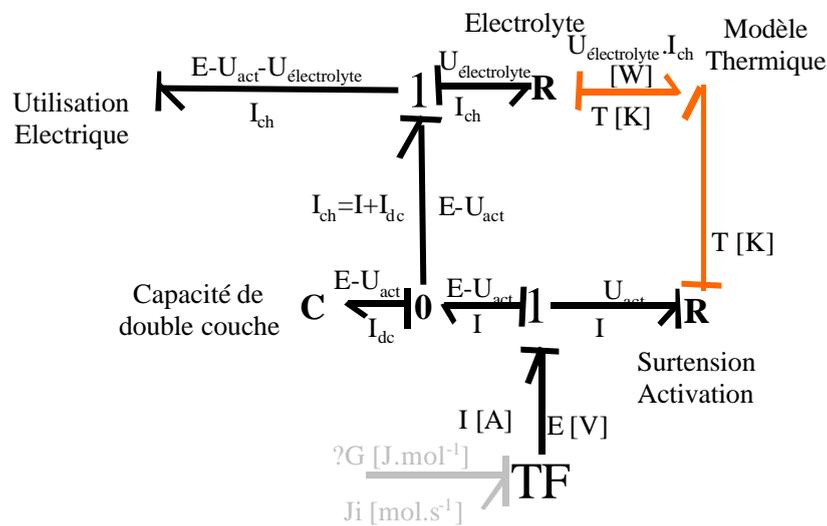


Figure II 39 : Bond graph de la partie électrolyte

On note sur le modèle les liens bond graph qui relie le bond graph de la partie électrochimique avec le bond graph de la partie thermique.

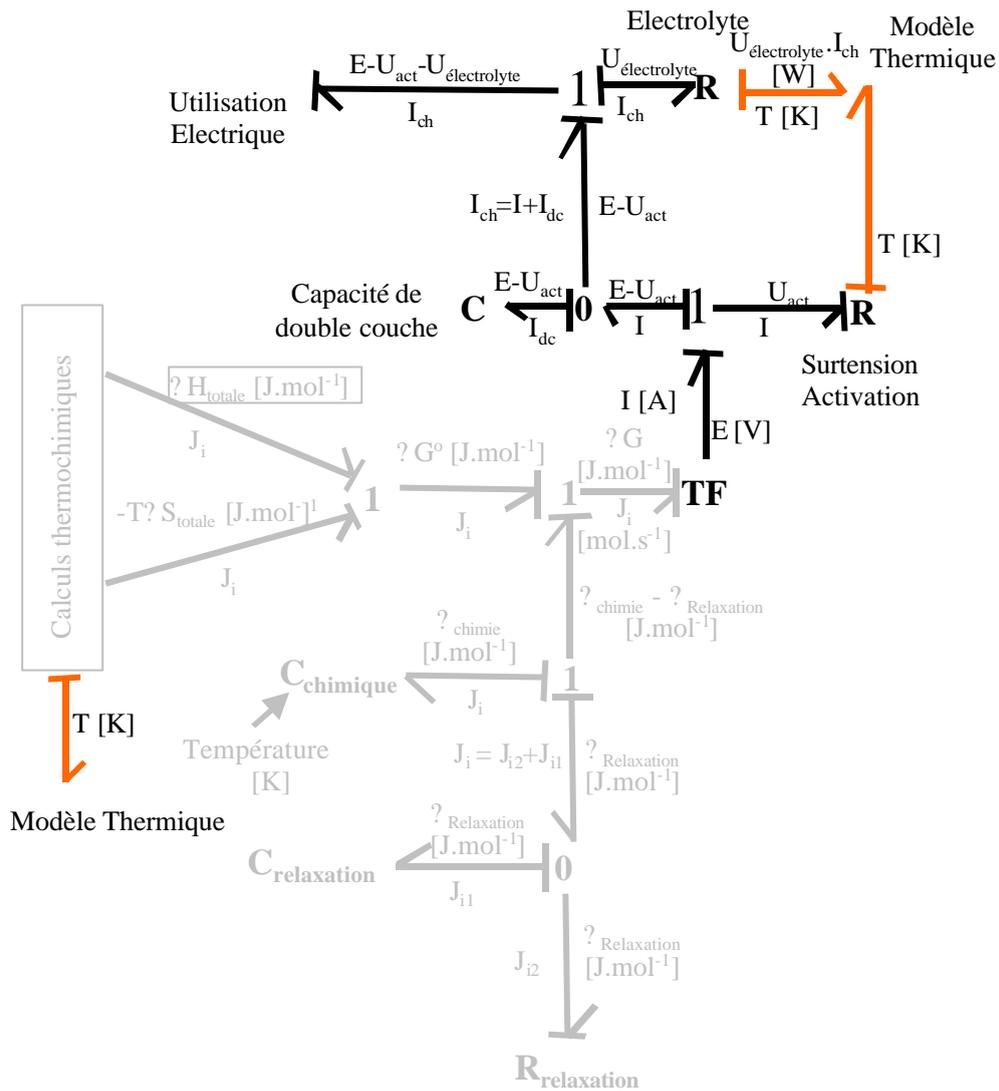


Figure II 40 : Bond graph global d'un accumulateur Lithium-Ion

II.6.6. Modèle thermique de l'accumulateur Lithium-Ion

Nous ne disposons pas au départ de notre étude d'une connaissance précise de la structure mécanique de l'accumulateur. C'est pourquoi, dans un souci de simplicité, le modèle thermique est unidimensionnel en utilisant la symétrie axiale de rotation. Nous considérons donc l'accumulateur comme un emboîtement de cylindres, modélisant chacun une zone de l'accumulateur (électrodes, électrolyte, enceinte extérieure) avec des sources de chaleur placées entre eux. Chaque cylindre est modélisé par sa conductivité thermique (élément R) et une capacité thermique (élément C) qui représente le stockage de la chaleur dans les différents matériaux. Nous supposons que la chaleur de réaction se situe au niveau de l'électrolyte. Trois sources de chaleur sont présentes dans chaque cellule : les pertes dues à la chaleur de réaction, les pertes dues à la résistance de l'électrolyte et enfin les pertes d'activation aux électrodes. Il faut noter qu'il s'agit du modèle d'une cellule élémentaire. Si plusieurs épaisseurs sont

emboîtées, il faut en tenir compte.

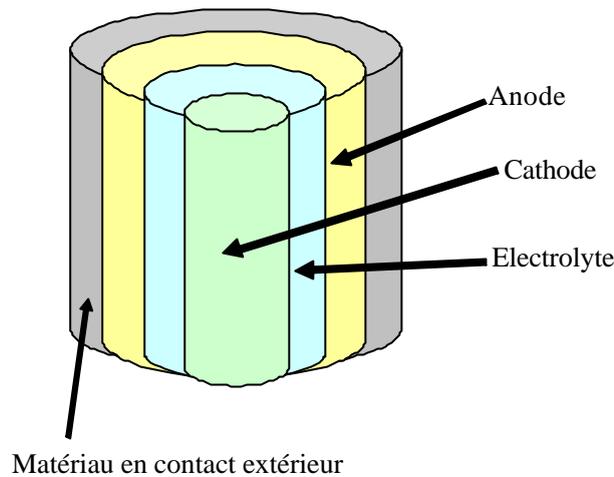


Figure II-41 : Schéma structurel adopté pour développer le modèle thermique

Les différents essais réalisés ont montré que la température de l'accumulateur variait très peu pour des régimes de décharge variant entre C et C/3 (40 et 14 A). Pour des raisons de sécurité de manipulation, nous n'avons pas dépassé le régime de décharge C.

Ce modèle n'a pas été utilisé dans les simulations, car pour valider le modèle thermique, des essais plus contraignants avec des conditions de sécurité correctes devraient être réalisés.

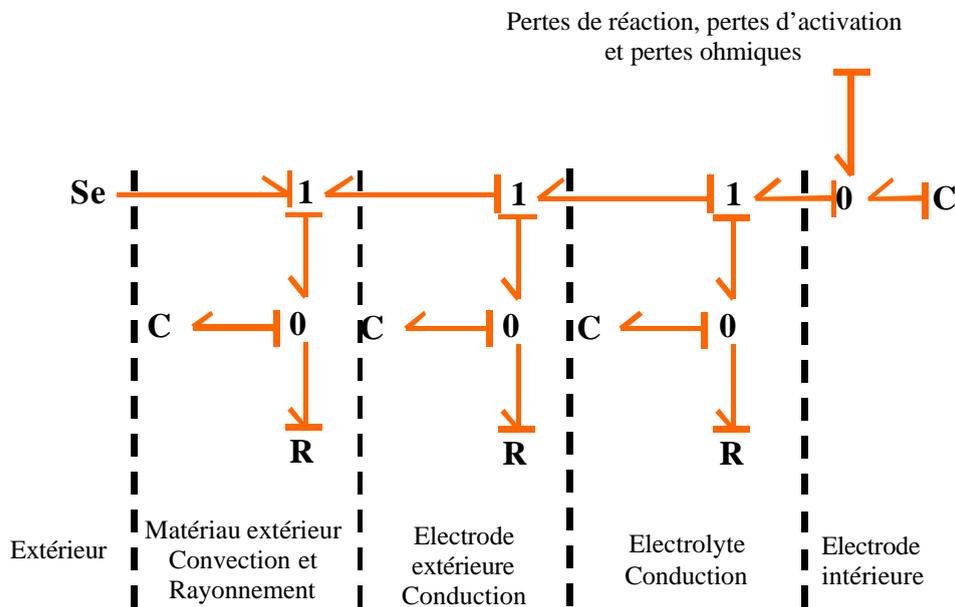


Figure II-42 : Bond graph du modèle thermique

II.6.7. Conclusion

A ce stade, il est intéressant de comparer qualitativement le modèle de PEM avec celui de l'accumulateur Lithium-Ion. Pour les deux, nous avons une partie chimique qui modélise la

réaction suivant la même méthode. Dans le cas de la PEM, nous avons supposé les réactifs en quantité suffisante, fournis par des bouteilles sous pression de capacité de stockage infinie. Pour l'accumulateur, il n'y a pas d'amenée extérieure de réactif, le stockage est interne ; c'est pourquoi il est indispensable de rajouter une capacité pour modéliser le stockage des réactifs. Dans les deux modèles, nous avons pris en compte le calcul de l'énergie libre ΔG par la différence de ΔH et de $T\Delta S$, calculées pour l'état du composant et de ses réactifs. Dans le domaine électrique, nous retrouvons les pertes ohmiques, les surtensions d'activation et les capacités de double couche. Des phénomènes de diffusion sont également pris en compte dans les deux modèles ainsi que les phénomènes thermiques.

La structure du modèle est donc générique et s'adapte aussi bien au Lithium-Ion qu'au cas de la PEM. Nous verrons par la suite qu'il en est de même pour les accumulateurs au plomb.

II.6.8. Détermination des paramètres et validation du modèle d'accumulateur Lithium-Ion

II.6.8.1. Détermination chimique

✓ **Mesure de DS** : ces essais ont été réalisés au LGC de Toulouse

Pour déterminer les paramètres chimiques, enthalpie et entropie, nous avons utilisé une enceinte calorifugée pour réaliser des essais sous plusieurs températures comme présenté au paragraphe II.4.5. En traçant le potentiel électrique en fonction de la température nous mesurons :

$$\frac{dE}{dT} = -8.73 \cdot 10^{-5} \text{ V.K}^{-1} \text{ soit } \Delta S^o = -7.9 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

La Figure II-43 montre un exemple de tracé, en réalisant une extrapolation linéaire, nous calculons ΔS .

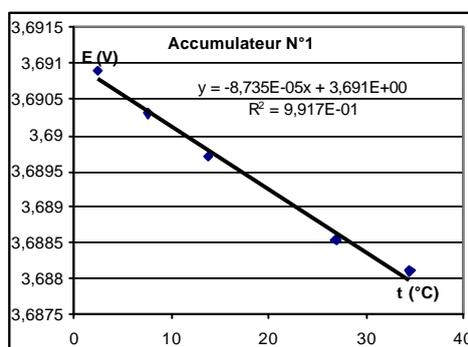


Figure II-43 : Variation de la tension de l'accumulateur en fonction de la température

Des essais ont été réalisés sur plusieurs accumulateurs et pour plusieurs profondeurs de décharge. La Figure II-44 synthétise les résultats.

Les valeurs trouvées sont bien plus faibles que pour des accumulateurs de faible énergie pour appareils portables [HALLAJ], ce qui explique les faibles modifications de température lors des charges et des décharges à faible courant où les pertes ohmiques et d'activation sont petites.

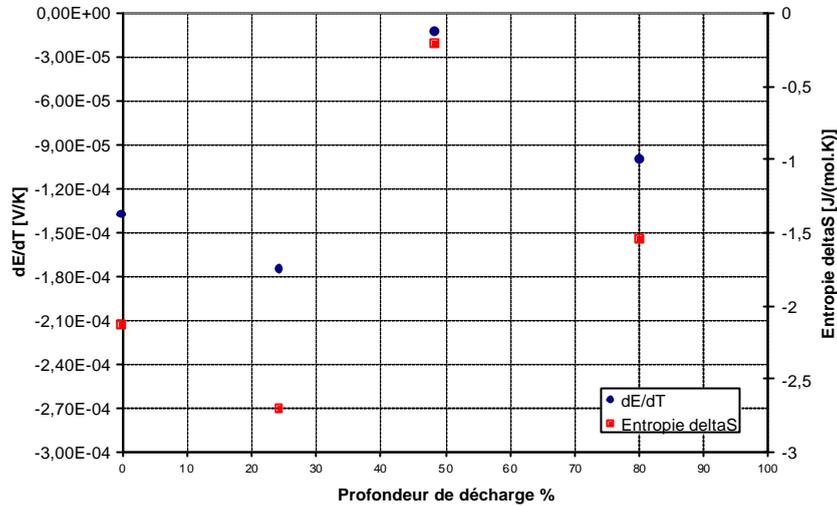


Figure II-44 : Mesure de dE/dT pour différents états de décharge

✓ **Phénomène de relaxation**

La Figure II-45 met clairement en lumière le phénomène de relaxation du lithium dans les électrodes et l'électrolyte. Il s'agit d'un essai d'interruption du courant. La relation entre la tension mesurée et l'énergie libre est donnée par (II-47) :

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

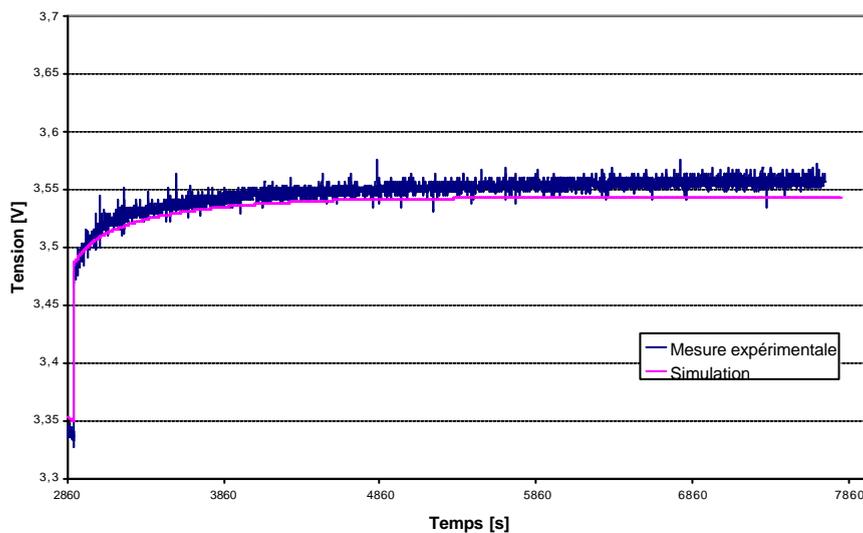


Figure II-45 : Relaxation du lithium dans les électrodes (après interruption d'un courant de 15A) (T ambiante et paramètres déterminés ci-dessous)

Sur cet essai, nous pouvons déterminer une résistance de relaxation pour un état de charge donné.

En répétant l'opération pour plusieurs états de charge, nous trouvons que la résistance de relaxation est fonction de cet état de charge. Nous avons choisi de modéliser cette relaxation par une formule empirique non linéaire. Nous avons utilisé une formule proche de la formule de Butler Volmer. En effet, pour un flux molaire donné, il existe une perte d'énergie de l'accumulateur due à la relaxation. De façon expérimentale, nous avons obtenu la forme suivante :

$$J_{i2} = 9.1 * 10^{-5} \left(e^{(0.00403\Delta_{relaxation})} - e^{(-0.00338\Delta_{relaxation})} \right) \quad (\text{II-52})$$

Avec :

- ✓ ? $\Delta_{relaxation}$ énergie contenue dans la capacité de stockage $C_{relaxation}$ [J.mol^{-1}]
- ✓ J flux molaire [mol.s^{-1}]

Par ailleurs, nous avons identifié grâce au temps de réponse une capacité de relaxation $C_{relaxation}$ de 104 μF .

II.6.8.2. Détermination des paramètres électriques

Nous avons encore une fois utilisé la méthode d'interruption du courant pour déterminer les valeurs des résistances d'activation et la valeur de la capacité de double couche. La Figure II-46 illustre un exemple de courbe obtenue par interruption du courant. La différence entre le phénomène d'activation et le phénomène de relaxation, se situe dans l'échelle de temps d'étude. En effet, le phénomène d'activation se déroule avec des constantes de temps de l'ordre de 0,1s, alors que le phénomène de relaxation dure plusieurs heures.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Courant [A]	R_{membrane} [$\text{m}\Omega$]	$R_{\text{activation}}$ [$\text{m}\Omega$]	Capacité de double couche [F]
0.5	5	2	3 (mesure peu précise à cause de la faible amplitude)
10	5.5	1,7	3,9
20	6.5	1,5	3,8
30	6.5	1,3	4

Tableau II-10 : Bilan des essais d'interruptions de courant de décharge

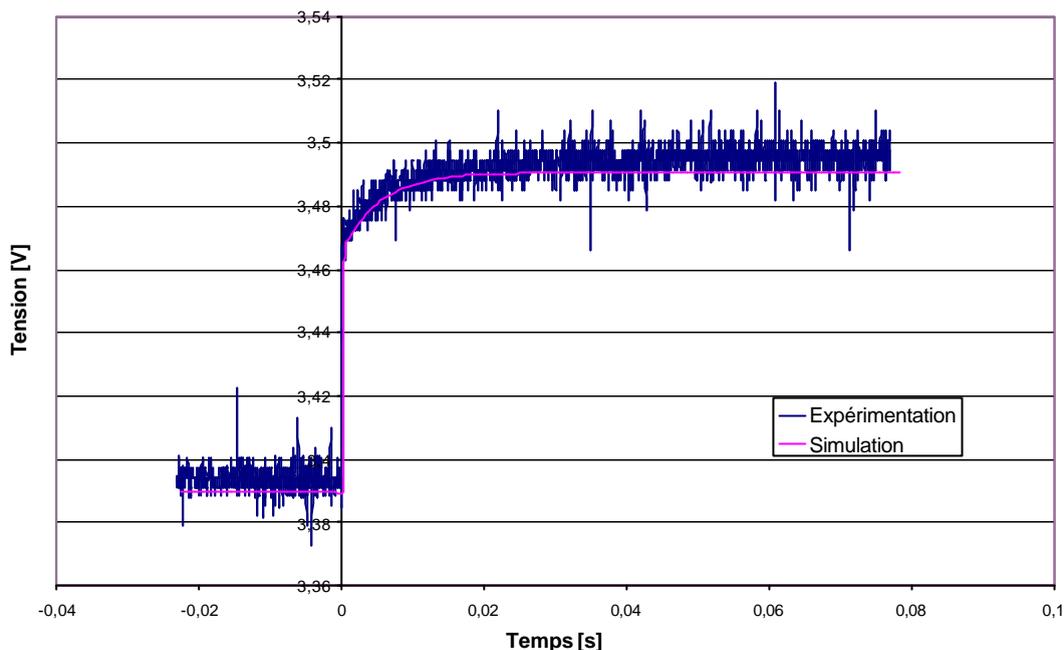


Figure II-46 : Interruption du courant 15A à 0A ; mesures des phénomènes d'activation et de la capacité de double couche (T ambiante et paramètres déterminés ci-dessus)

✓ Validation du modèle global

La Figure II-47 montre un cycle de charge de l'accumulateur Lithium-Ion avec des interruptions de courant : nous observons que le modèle bond graph dont les paramètres ont été calculés par des essais précédents est fidèle dans le cadre de cette expérimentation particulièrement différente. Cycle de charge réalisé avec un courant de 7A.

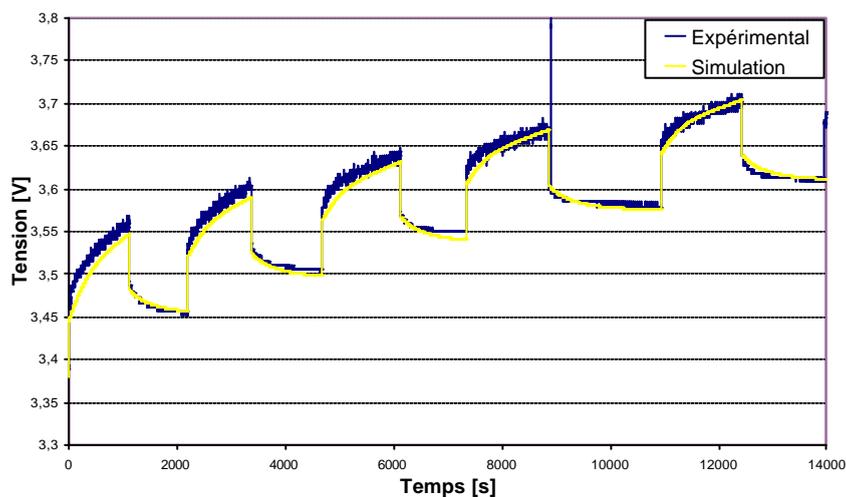


Figure II-47 : Validation du modèle bond graph sur un cyclage [0 ; 7A] (T ambiante et paramètres déterminés ci-dessus)

II.7. MODELE BOND GRAPH D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMB

Les travaux de modélisation de la batterie au Plomb-Acide ont été engagés suivant la même approche, particulièrement au cours de mon DEA, mais par la suite, nous avons porté notre attention sur la pile, le Lithium-Ion et leur mise en œuvre dans les systèmes.

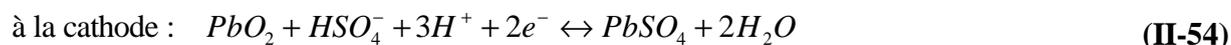
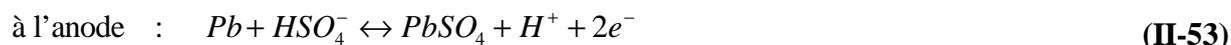
La modélisation de la batterie au plomb décrite ici est celle réalisée par Ayaz KHADUN [KHADUN] au cours de son stage de DEA à partir de mes travaux de DEA [SAÏSSET-DEA] et de thèse. Ce travail doit être poursuivi. Il n'est donc reproduit dans cette thèse qu'une petite partie de ce travail, dans le seul but de montrer la validité de la méthode de modélisation adoptée.

II.7.1. Modélisation avec transfert de matière

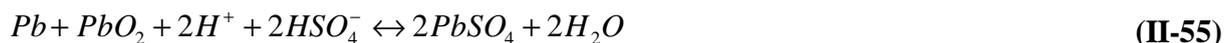
Le principe de modélisation des accumulateurs au plomb est le même que pour la pile à combustible ou pour les accumulateurs Lithium-Ion.

II.7.2. Phénomènes chimiques

Pour se rapprocher davantage de la réalité des batteries à plomb où l'acide sulfurique dilué est majoritairement dissocié en ions H^+ et HSO_4^- , il convient d'écrire les équations comme suit :



et la réaction totale :



Matière	Masse molaire [g.mol ⁻¹]	Enthalpie DH ^o , [kJ.mol ⁻¹]	Enthalpie libre DG ^o , [kJ.mol ⁻¹]	coefficients stœchiométriques
Pb	207,2	0	0	1
PbO ₂	239,2	-277,4	-217,4	1
H ⁺	1	0	0	2
HSO ₄ ⁻	97	-887,3	-755,4	2
PbSO ₄	303	-919,9	-813,2	2
H ₂ O	18	-285,8	-237,2	2

Tableau II-11: Grandeurs thermodynamiques des réactifs

En considérant les enthalpies libres standards des différentes substances du tableau participant

à la réaction, et en appliquant l'équation aux électrodes élémentaires on obtient :

$$\text{à l'anode} : \Delta G_{\text{anode}} = - [-813,2 - (-755,4)] \times 10^3 = 57,8 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

Ce qui correspond à un potentiel de $E_{\text{anode}} = -0,2995 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence.

$$\text{à la cathode} : \Delta G_{\text{cathode}} = - [-813,2 + (2 \times -237,2) - (-755,4) - (-217,4)] \times 10^3 = -314,8 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

Ce qui correspond à un potentiel de $E_{\text{cathode}} = 1,6313 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence.

D'où on extrait une tension à l'équilibre de : $E^\circ = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 1,930 \text{ V}$

De façon analogue avec les modélisations précédentes, on peut modéliser la réaction chimique sous la forme de la Figure II-48. Sur cette figure, les éléments C_i sont des capacités représentant le stockage de la matière i prenant part à la réaction. Ces stockages ne sont plus infinis comme dans le cadre de la pile à combustible. On retrouve le même principe que pour l'accumulateur Lithium-Ion avec une modélisation par des éléments C. Mais, l'électrolyte participe ici aux réactions.

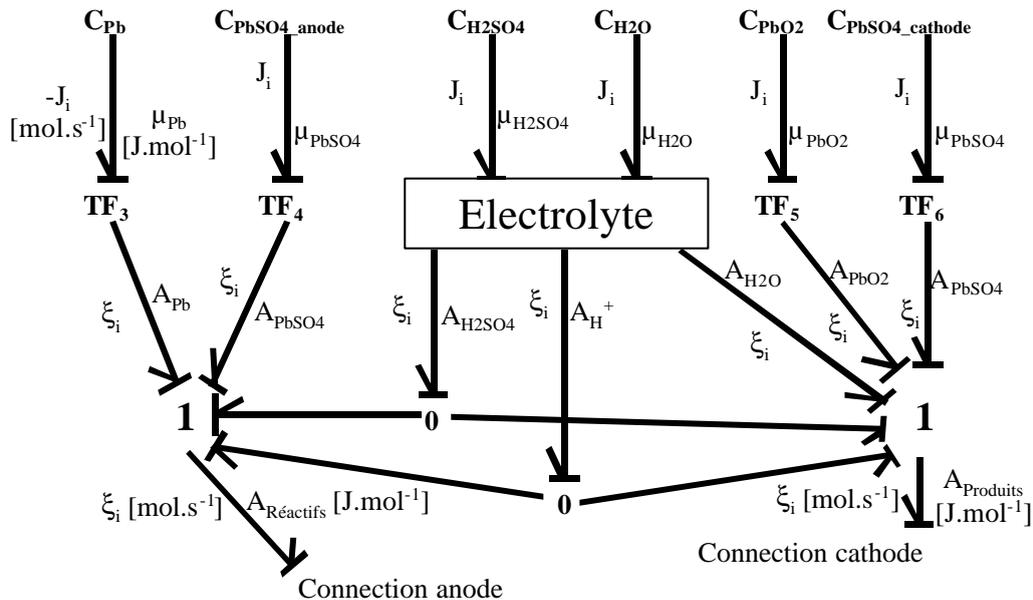


Figure II-48 : Représentation de la réaction dans l'accumulateur au plomb

L'effort est le potentiel chimique (μ_i [J.mol⁻¹]) et le flux le débit molaire (J_i [mol.s⁻¹]) :

$$m_i = \Delta G_i + RT \ln(a_i) \tag{II-56}$$

Avec :

- ✓ ΔG_i énergie libre de Gibbs molaire [J.mol⁻¹]

Modélisation bond graph des sources électrochimiques

- ✓ n nombre de moles d'électrons échangées
- ✓ F constante de Faraday [96493 C.mol⁻¹]
- ✓ R constante des gaz parfaits [8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹]
- ✓ T température [K]
- ✓ a_i activité du composé i .

Les éléments TF_i transforment chaque potentiel chimique μ_i en affinité chimique partielle A_i ($A_i = \mu_i \cdot \nu_i$). Ces éléments TF_i ont pour rapport $\frac{1}{\nu_i}$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique associé à l'élément i prenant part à la réaction.

On retrouve donc naturellement le même principe de conversion chimico-électrique et sa causalité : un potentiel électrique directement lié au potentiel thermodynamique résultant.

La vitesse de réaction ξ_i qu'impose le circuit extérieur au travers du courant débité est reliée au débit molaire par :

$$J_i = \nu_i \cdot \mathbf{x}_i \quad (\text{II-57})$$

Les jonctions « 1 » assurent les sommations des énergies à flux molaire commun après adaptation stœchiométrique :

$$\text{A l'anode : } A_{anode} = A_{Pb} + A_{HSO_4^-} - A_{PbSO_4} - A_{H^+} \quad (\text{II-58})$$

$$\text{A la cathode : } A_{cathode} = A_{PbO_2} + A_{HSO_4^-} + A_{H^+} - A_{PbSO_4} - A_{H_2O} \quad (\text{II-59})$$

L'analyse précédente et les travaux antérieurs permettent de proposer un premier modèle de la cellule élémentaire.

Les rôles des éléments TF sont décrits ci-après :

- ✓ TF_1, TF_2 : transformateurs interface chimique-électrique de rapport $\frac{1}{nF}$
- ✓ TF_3, TF_4, \dots, TF_n : adaptateurs de grandeurs stœchiométriques des éléments participant à la réaction

Le modèle ci-dessous fait apparaître la structure physique de la cellule. Les demi-réactions à l'anode et à la cathode sont visibles à gauche et à droite respectivement et sont séparées par l'électrolyte. Des capacités modélisent la contenance de matière sur les électrodes et dans l'électrolyte. Des liens modélisent les échanges énergétiques entre les différentes parties qui se produisent lors d'échange de la matière.

En se référant au Tableau II-11, on voit que le plomb et l'élément H^+ ne participent pas

directement au niveau énergétique (même si leurs volumes changent au cours de la réaction) car leurs enthalpies libres sont nulles. La concentration en H^+ sera quand même utilisée pour le calcul de la résistance ohmique.

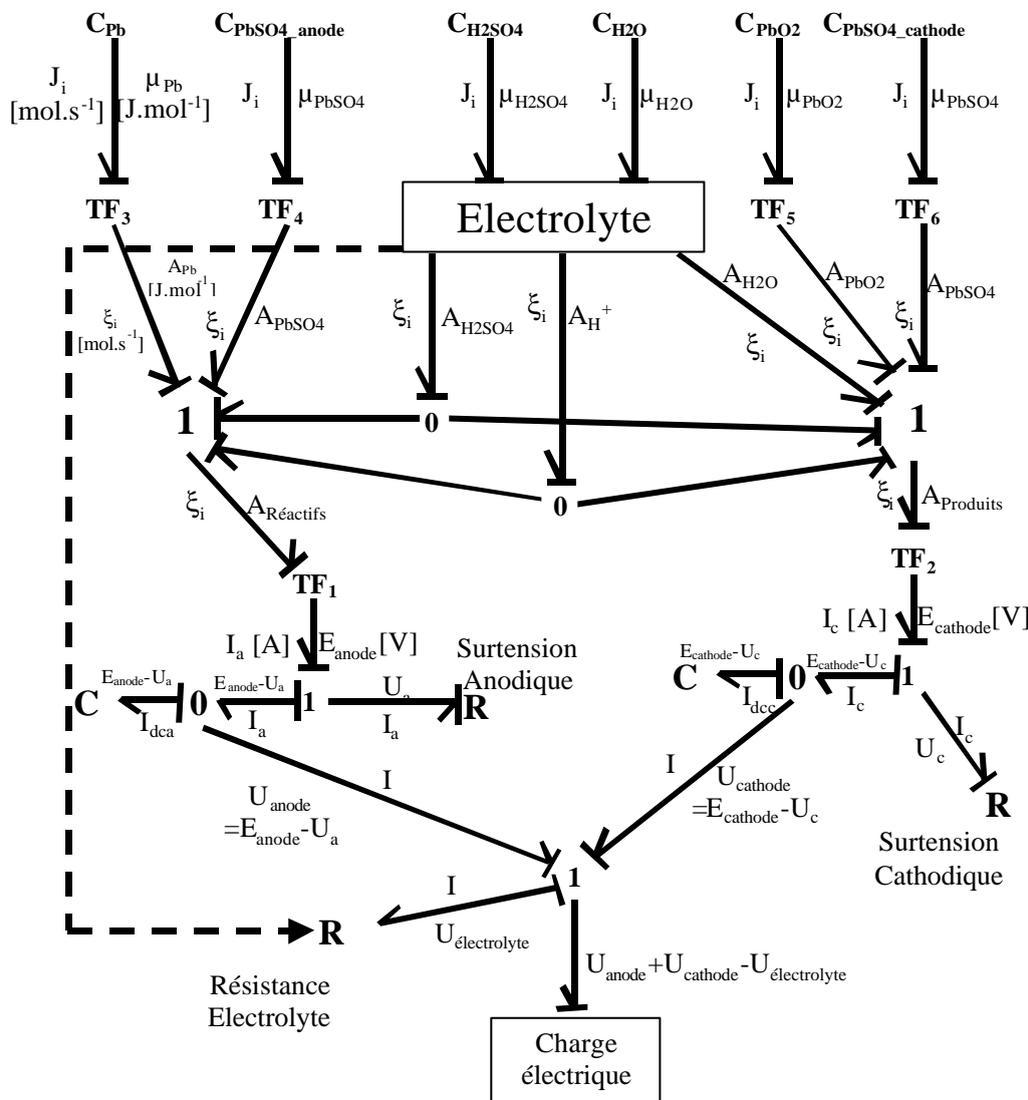


Figure II-49 : Modèle de la cellule galvanique de la batterie à plomb

II.7.3. Résistance de surtension et capacité de double couche

La modélisation est la même que pour la pile à combustible. On va retrouver un circuit RC parallèle, jonction « 0 », pour chaque électrode.

II.7.4. Chutes ohmiques

Ces chutes, proportionnelles au courant, sont dues à la résistance des différents constituants de l'accumulateur (Electrodes/Electrolyte). Il apparaît clairement que la résistance de

l'électrolyte est largement supérieure à toutes les autres. C'est pourquoi, on modélisera cette chute ohmique par un terme dissipatif R proportionnel à la résistance de l'électrolyte :

$$R = \frac{l}{s.A} \quad (\text{II-60})$$

Avec :

- ✓ l : épaisseur de l'électrolyte [m]
- ✓ s : Conductivité spécifique de l'électrolyte [$(\Omega\text{m})^{-1}$]
- ✓ A : Aire géométrique de chaque électrode [m^2]
- ✓ R : Résistance en [Ω].

On sait que s est fonction de la température, mais aussi de la concentration en porteur dans l'électrolyte, c'est-à-dire de la concentration en H_2SO_4 . Pour notre modèle, ce paramètre est calculé dans le bloc électrolyte de la Figure II-49.

II.7.5. Résultats de simulation

Nous avons simulé un accumulateur associé avec une source de courant $-20/0/20$ A, simulant ainsi toutes les phases de fonctionnements possibles. On a alors :

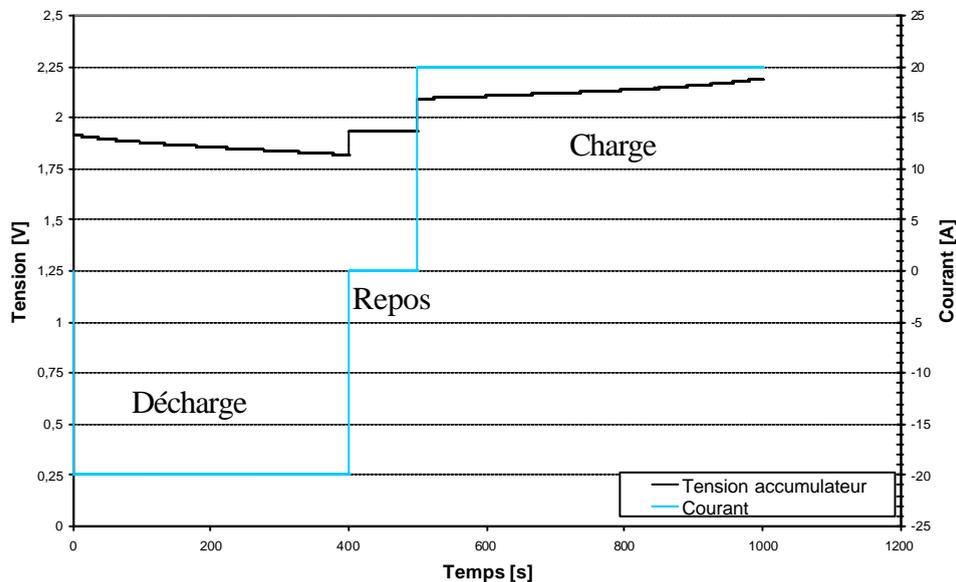


Figure II-50 : Simulation de décharge et de charge d'un accumulateur au Plomb dans un fonctionnement normal

On peut voir que ce modèle présente un comportement sain. En particulier, le passage d'un mode à l'autre (décharge/roue libre/charge) ne pose pas de problème, ce qui est important pour sa mise en œuvre au sein d'un système réversible. Durant les phases de roue libre, la tension est bien égale à la force électromotrice. On voit que, durant les phases de charge, il y a

une surtension aux bornes de la batterie, alors que lors des phases de décharge, on observe une chute de tension attendue.

II.7.6. Conclusion

Le modèle développé semble très prometteur et permet de tenir compte de phénomènes couplés comme par exemple la concentration en H^+ sur la résistivité de l'électrolyte. De plus, ce modèle représente une cellule élémentaire, mais il peut aussi servir pour modéliser une batterie. On peut, par exemple, réaliser une association série de 6 modules élémentaires ou bien utiliser un facteur d'échelle. La mise en parallèle est aussi possible. Elle correspond à l'augmentation de la surface des électrodes. En rajoutant la gravité dans le modèle avec plusieurs cellules en parallèle, on peut modéliser la stratification. Il est possible également de rajouter la diffusion des ions H^+ dans l'électrolyte ou prendre en compte le phénomène d'électrolyse de l'eau, en modifiant le modèle proposé. Ces travaux sont par ailleurs en cours.

II.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les principes de la représentation Bond Graph, nous avons posé et décrit la démarche adoptée pour développer des modèles génériques de composants électrochimiques en l'appliquant successivement aux piles à combustible et aux accumulateurs Lithium-Ion et Plomb-Acide. Elle se fonde sur la représentation des phénomènes en termes énergétiques au sein du composant au niveau macroscopique au moyen d'éléments caractérisés par des paramètres localisés. Nous avons présenté également les méthodes mises en œuvre pour procéder aux identifications expérimentales de ces paramètres.

Ces modèles, développés en bond graphs et validés par des essais, sont originaux et présentent de nombreux intérêts. Leur caractère générique est confirmé, au moins pour différents types de composants électrochimiques : on retrouve une partie réaction chimique, une partie électrochimique et une partie thermique suivant une structure commune. Ils peuvent être assemblés et permettent une modularité que nous illustrerons dans la suite. Ils sont également évolutifs et facilement modifiables même si l'utilisateur n'a pas lui-même développé le modèle. Enfin, ils favorisent les échanges entre spécialistes et participent à la capitalisation d'expertises de plusieurs domaines : thermique, chimique, électrotechnique, ...

L'objectif principal de ce travail de modélisation n'était pas seulement de réaliser des modèles formatés et directement utilisables, mais surtout de montrer les potentialités de la représentation bond graph dans la modélisation systémique des composants électrochimiques. Ainsi, de nombreuses améliorations peuvent et doivent encore être apportées à tous ces modèles. Les premiers résultats de validation sont très prometteurs, mais il nous faut aller plus

loin vers les systèmes. C'est ce que nous proposons de présenter dans les chapitres suivants en exploitant ces modèles pour l'étude de systèmes utilisant les composants concernés.

CHAPITRE III

MISE EN ŒUVRE DES SOURCES ELECTROCHIMIQUES EN GENIE ELECTRIQUE

Les différentes sources électrochimiques étudiées précédemment ont, malgré la similitude des phénomènes chimiques mis en jeu, des caractéristiques variées. Nous avons déjà recensé quelques propriétés qualitatives liées à la manière dont la conversion et/ou le stockage de l'énergie est réalisée au sein des composants, ce qui les prédispose à certaines fonctions. Dans ce chapitre, nous nous proposons de recenser et d'analyser de façon générale un certain nombre de leurs propriétés et de contraintes à prendre en compte en vue d'une mise en œuvre judicieuse et profitable dans différents types de systèmes énergétiques [DELL].

Une qualité essentielle est la disponibilité de l'énergie électrique dans sa forme (tension, courant, fréquence, forme d'onde,...), dans l'espace et dans le temps. L'expérience quotidienne de la physique nous apprend particulièrement que les interactions énergétiques présentent un caractère dynamique qui met en jeu des constantes de temps spécifiques. D'une part, elles contraignent la vitesse des interactions et de la mobilisation de l'énergie. D'autre part, ces constantes de temps caractéristiques font intervenir les éléments dissipatifs qui impactent également sur les rendements des conversions énergétiques.

Ce constat débouche sur trois notions fondamentales attachées à la disponibilité de l'énergie dans les systèmes et donc aux composants de conversion et de stockage mis en œuvre :

- ✓ la densité spatiale, autrement dit l'énergie spécifique de stockage ;
- ✓ la densité temporelle qui représente la puissance, autrement dit la vitesse de conversion ;
- ✓ les rendements mis en jeu.

Et l'on peut ajouter la question du lien éventuel entre densités spatiale et temporelle que nous nous proposons d'analyser, avec les notions de sources d'énergie et sources de puissance dont nous verrons le lien étroit avec les pertes que nous avons traitées au chapitre I. Tout cela nous conduira à reposer le rôle fondamental du stockage dans tout traitement de l'énergie et à rappeler et exploiter la théorie de Ragone.

Nous consacrons également une partie de ce chapitre à l'étude de la modularité des sources et les contraintes qui en découlent, en exploitant et illustrant l'intérêt des modèles Bond Graphs décrits au chapitre précédent sur des exemples d'associations de piles à combustible en série ou en parallèle.

Enfin, nous traitons du comportement statique des sources étudiées, lorsqu'elles sont en interaction avec l'environnement système dans lequel elles sont insérées.

Nous suivrons donc une progression liée aux propriétés temporelles des plus rapides (dynamiques) aux plus lentes (statiques) et le rôle du stockage sera particulièrement précisé.

III.1. STOCKAGE DANS LES SYSTEMES, STOCKAGE IDEAL

Le stockage de l'énergie est utile pour mettre à disposition cette énergie de façon différée dans le temps et éventuellement dans l'espace, après transport du dispositif de stockage. Mais plus généralement que cela, il constitue une fonction fondamentale des systèmes pour le traitement de l'énergie comme pour celui de l'information (on parle alors de mémoire) [ASTIER 2]. Pour les systèmes de conversion d'énergie, elle est illustrée par la Figure III-1.

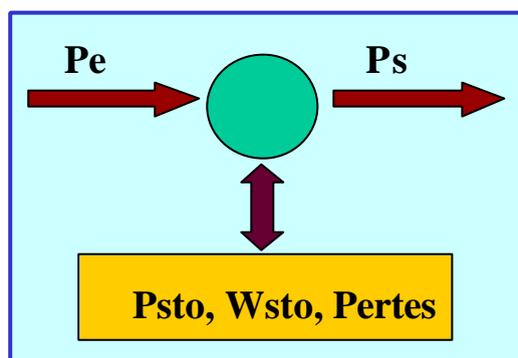


Figure III-1 : Stockage de l'énergie

Son rôle principal est d'introduire un degré de liberté énergétique permettant de découpler les fonctionnements énergétiques du consommateur P_s et du producteur P_e en fournissant ou en délivrant la différence de puissance $P_e - P_s$. C'est ce qui permet la mise en œuvre d'une véritable gestion de l'énergie visant à optimiser les fonctionnements respectifs de ces composants. C'est typiquement le cas dans les véhicules hybrides par exemple (Figure III-2), où le gain en consommation, donc en émission de CO_2 , peut atteindre un facteur 2.

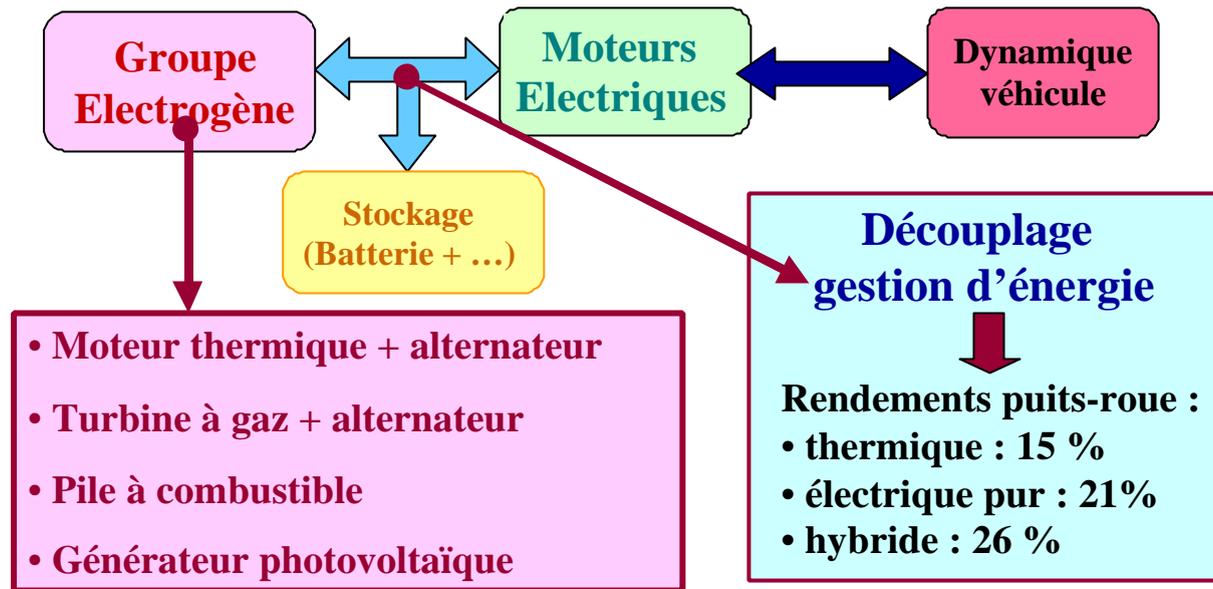


Figure III-2 : Véhicule hybride

Mais cette fonction, mettant en œuvre des conversions tant lors du stockage (charge) que du déstockage (décharge), implique des pertes associées qui dépendent des conditions d'utilisation ainsi que nous l'avons vu avec les rendements de cyclage pour les accumulateurs et les supercondensateurs. Leur prise en compte dans la gestion d'énergie est déterminante.

De plus, les propriétés du dispositif de stockage d'énergie dépendent en général de l'énergie emmagasinée particulièrement avec les stockages électrochimiques.

Si nous considérons l'architecture générale de la Figure III-3, la tension d'alimentation du consommateur est imposée par le nœud (bus continu), ce qui est classique.

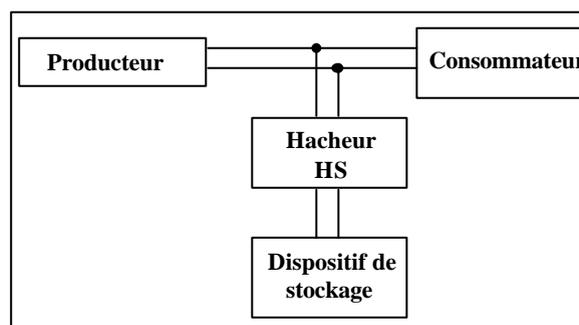


Figure III-3 : Architecture générale de stockage de l'énergie

Si un élément de stockage électrochimique lui est directement connecté en l'absence du hacheur HS, compte-tenu du caractère plutôt source de tension d'une batterie d'accumulateurs ou des supercondensateurs, la tension du nœud, imposée par cet élément, dépend donc directement de l'énergie stockée, variant dans une fourchette d'environ 30% avec un accumulateur et d'au moins 50% avec un supercondensateur. Cela constitue une contrainte qui peut être pénalisante pour le fonctionnement ou le dimensionnement de certains systèmes.

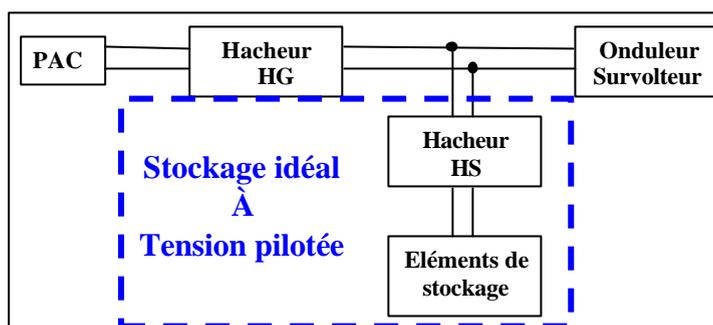


Figure III-4 : Architecture générale d'un groupe électrogène à pile à combustible

C'est pourquoi nous avons développé une fonction stockage à tension contrôlée indépendante de l'énergie stockée réalisée par l'association du hacheur HS à tout type de stockage. Ce convertisseur, réversible en courant, est muni d'une commande adéquate qui permet de contrôler la tension de sortie, donc celle du nœud **indépendamment de l'énergie stockée et du transfert de puissance entre celui-ci et l'élément de stockage**. Il doit donc être « **transparent en puissance** » pour être vu par le reste du système comme un accumulateur idéal représenté par une **source de tension ajustable**. Cette « idéalité » n'empêche pas de prendre en compte le rendement énergétique de stockage / restitution.

Nous verrons la mise en pratique de cette fonction « stockage actif à tension contrôlée » dans un groupe électrogène à PAC et dans un véhicule solaire aux chapitres suivants.

III.2. COUPLAGE ENERGIE - PUISSANCE, THEORIE DE RAGONE

III.2.1. Sources d'énergie et de puissance

Au paragraphe consacré aux rendements, nous avons constaté l'impact des pertes, elles-mêmes directement liées à la puissance sollicitée, sur l'énergie disponible, ce qui introduit un couplage fort entre ces deux aspects fondamentaux qu'il s'agit de formaliser pour une exploitation dans la conception des systèmes. En effet, les différents composants de production et de stockage d'énergie électrique présentent à cet égard des propriétés et des comportements très différents qui les rendent plus ou moins aptes à délivrer une puissance électrique plus ou moins grande sur un horizon de temps plus ou moins long. Ces notions étant relatives aux missions assignées, nous définissons les notions de sources d'énergie et de puissance.

Nous désignons comme **source d'énergie électrique**, une source pouvant délivrer une puissance électrique donnée sur une durée du même ordre de grandeur que celle de la (les) mission(s) typique(s) que doit accomplir le système.

Nous désignons par **source de puissance électrique**, une source pouvant délivrer une

puissance électrique donnée sur une durée de temps courte devant celle de la (les) mission(s) typique(s) du système. Il s'agira aussi d'une durée typique de la mission ou du système, par exemple une constante de temps mécanique.

Ces deux notions sont intimement liées et ne prennent de sens que présentées simultanément et comparativement.

Afin de les concrétiser, prenons l'exemple du véhicule solaire dont nous présentons une étude au chapitre V de ce document. Deux sources électriques sont présentes à bord : un générateur photovoltaïque et une batterie de stockage. Seul le générateur photovoltaïque fournit l'énergie utile au véhicule, utilisée pour propulser le véhicule et/ou recharger les batteries.

En effet, dans les cas où le soleil est caché par des nuages, c'est la batterie qui est utilisée comme source d'énergie d'appoint assurant l'autonomie. C'est une source d'énergie.

Sur une mission d'une journée entière, le générateur est utilisé comme source d'énergie, mais sa puissance dépend de l'ensoleillement. Aussi, par temps ensoleillé la batterie peut apporter par exemple, un surplus de puissance (couple) nécessaire pour franchir une côte. C'est alors une source de puissance.

Dans cette application, la capacité énergétique de la batterie correspond à environ la moitié de l'énergie récupérée en une journée. Les batteries ne peuvent pas fournir l'énergie nécessaire au véhicule sur une journée entière, car cela impliquerait une énergie embarquée trop importante et donc une masse pénalisante.

Par contre, pour une mission d'une heure, les batteries contiennent assez d'énergie pour fournir seules, la puissance tout au long de la mission.

La Figure III-5 représente le profil de puissance du générateur photovoltaïque. Si l'on souhaite consommer une puissance constante au cours de la journée, la batterie doit fournir de la puissance le matin et le soir, lorsque le soleil est bas sur l'horizon. On les recharge en milieu de journée. La batterie joue donc ici un rôle de filtrage de la puissance en découplant la consommation de la production, rôle fondamental d'un stockage dans un système.

La différence entre source d'énergie et source de puissance est donc intimement liée à la durée de la mission et à la durée des perturbations de celles-ci, c'est-à-dire à la durée des surplus de puissance. Mais elle est à mettre en regard des aptitudes intrinsèques de composants qui peuvent être limitées soit pour les courtes durées, soit pour les longues durées. Ainsi, lorsque, comme bien souvent, une seule batterie alimente le système, celle-ci sera dimensionnée en fonction de l'énergie (autonomie) ou en fonction de la puissance suivant le profil de la mission. Des architectures hybridées permettent de découpler ces deux aspects.

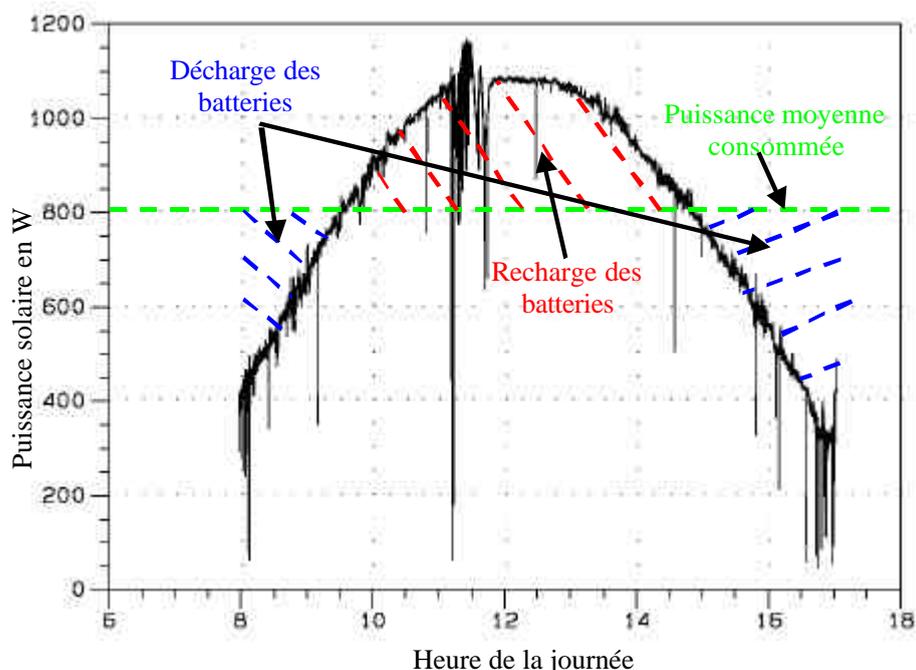


Figure III-5 : Puissance solaire produite sur une journée de course comparée à la puissance moyenne consommée

Ainsi, un autre exemple classique est celui de l'association hybride de batteries d'accumulateurs et supercondensateurs pour la propulsion des véhicules électriques urbains dans lesquels, c'est le supercondensateur (source de puissance) qui permet de filtrer la puissance prélevée à la batterie (source d'énergie) lors des accélérations et des freinages [CHAPOULIE].

La source d'énergie peut donc être vue comme le générateur électrique principal typiquement dimensionné pour délivrer une puissance de valeur égale à celle de la puissance moyenne nécessaire pour accomplir la (les) mission(s) typique(s) du système. Parmi les sources d'énergie, nous pouvons citer : la pile à combustible associée à son combustible (hydrogène) et son comburant (oxygène), le groupe électrogène tournant et son réservoir, le générateur solaire associé à l'énergie solaire, le générateur éolien associé à l'énergie des vents (énergie solaire), l'accumulateur (acide-plomb, Lithium-Ions...)...

La source de puissance peut être vue comme un générateur électrique secondaire. Un premier corollaire de sa définition est son caractère généralement rechargeable en cours de mission à partir de la source d'énergie pour qu'elle puisse être utilisable ponctuellement tout au long d'une mission sans être surdimensionnée. Il s'agit par conséquent en général d'un élément de stockage réversible en puissance tel un accumulateur, un supercondensateur, ou un volant d'inertie... Un deuxième corollaire de cette définition est le reconditionnement nécessaire de son énergie en cours ou en fin de mission, ce qui pose un problème de

planification ou d'anticipation avec la prise en compte des pertes variables avec la mission. Les travaux de P. Chapoulie [CHAPOULIE] ont montré que la formulation en terme de filtrage résout ce problème en assurant le reconditionnement naturel de la source de puissance sur l'horizon de temps défini par le filtre.

On est alors conduit à introduire un taux d'hybridation délicat à définir car fortement lié à la (aux) mission(s) typique(s) du système à accomplir. Il est en effet fonction des impacts à fournir en terme d'amplitude (puissances) et de durée des événements (énergie) occasionnels, répétitifs... au cours de ces missions.

Des objectifs généraux de l'hybridation peuvent être tout de même recensés :

- ✓ lisser la puissance délivrée par la source d'énergie. Par exemple, l'absorption des pics aléatoires de puissances positives ou négatives générés par la charge (phases d'accélération ou de freinage de véhicules électriques...). Autrement dit, il s'agit ici d'être capable, d'une manière générale, de délivrer ponctuellement des puissances supérieures à la puissance moyenne du générateur électrique ou de récupérer de l'énergie pour recharger la source de puissance.
- ✓ Palier pendant une durée limitée une indisponibilité partielle ou totale de la source d'énergie. Par exemple, pendant le démarrage d'une pile à combustible, ou lorsque le soleil est masqué par des nuages devant le générateur photovoltaïque ou en l'absence de vent.

La théorie de Ragone permet de formaliser particulièrement ces différents aspects.

III.2.2. La théorie et le plan de Ragone

La théorie de Ragone et le plan de représentation associé permettent de caractériser les différents composants à l'égard du couplage énergie - puissance. Nous nous proposons de définir le plan de Ragone pour une source électrochimique classique : le supercondensateur.

Pour tracer le diagramme dans le plan de Ragone d'une source contenant un stockage d'énergie, nous supposons que ce dernier est connecté à une charge consommant une puissance constante (Figure III-6).

Pour cette étude, nous utilisons un modèle très simplifié du supercondensateur. Nous supposons une source de tension $V(Q)$ qui dépend de la charge stockée et R une résistance interne en série. Cette description a été réalisée par Christen et Carlen dans la référence [CHRISTEN].

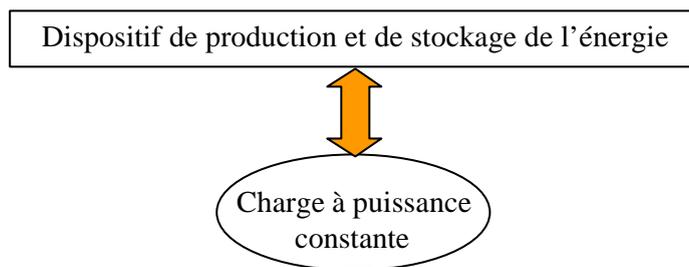


Figure III-6 : Schéma associé au tracé du plan de Ragone

On note la puissance $P = U.I$ avec U tension aux bornes de l'élément et I courant traversant l'élément. Par ailleurs, de façon générale, nous pouvons écrire que $I = \frac{dQ}{dt} = Q'$.

Nous avons alors l'équation classique :

$$RQ' + V(Q) = -\frac{P}{Q'} \quad \text{(III-1)}$$

A l'instant $t=0$, on suppose que l'énergie stockée dans le générateur est $E_o = W(Q_o)$. Le générateur pourra donc fournir une puissance P pendant un temps donné. On note t_∞ le temps au bout duquel il ne peut plus fournir la puissance demandée. Si la puissance demandée est constante, alors :

$$E(P) = P.t_\infty \quad \text{(III-2)}$$

Cette courbe $E(P)$ est appelée diagramme de Ragone.

Dans le cas idéal où les pertes sont nulles alors $t_\infty = \frac{E_o}{P}$. Mais, dans les systèmes réels les pertes sont déterminantes.

✓ **Etude d'un supercondensateur**

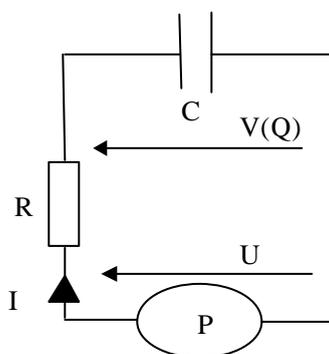


Figure III-7 : Montage simplifié pour le tracé du diagramme de Ragone

Mise en œuvre des sources électrochimiques en génie électrique

Dans le cas d'un supercondensateur idéal, $V(Q) = \frac{Q}{C}$ avec C la valeur de la capacité supposée constante au cours du temps. Si on reporte cette nouvelle équation dans l'équation (III-1) alors :

$$U = \frac{P}{I} = \frac{Q}{C} - R.I \quad \text{(III-3)}$$

si on dérive cette équation alors :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt} - R \cdot \frac{dI}{dt} = -\frac{I}{C} + R \frac{P}{U^2} \frac{dU}{dt} = -\frac{P}{C.U} + R \frac{P}{U^2} \frac{dU}{dt} \quad \text{(III-4)}$$

soit

$$\frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{R.P}{U^2} \right) = -\frac{P}{C.U} \quad \text{(III-5)}$$

d'où

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{RP}{U^2} \right) \frac{d(U^2)}{dt} &= -\frac{2P}{C} \\ -\frac{C}{2P} \left(1 - \frac{RP}{U^2} \right) d(U^2) &= dt \end{aligned} \quad \text{(III-6)}$$

On intègre l'équation précédente à variables séparées (C, R, P sont constantes) :

$$t(U) = \frac{C}{2P} \left(RP \cdot \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^2 \right) - U^2 + U_0^2 \right) \quad \text{(III-7)}$$

Avec : U_0 : la valeur initiale de la tension aux bornes du circuit RC.

Sur la Figure III-8, la tension de départ U_0 est prise arbitrairement à 2V. Nous observons une décharge avec un temps t qui augmente. Puis, pour continuer la décharge, t diminue : ce qui est physiquement impossible.

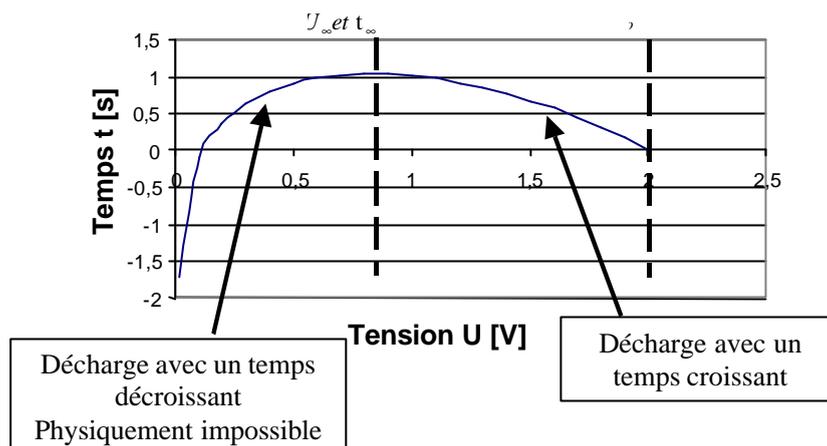


Figure III-8 : Tracé de la fonction $t(U)$, [$U_0=2V$, $R=0,01\Omega$, $P=70W$, $C=70F$]

Pour trouver la tension à partir de laquelle la source ne peut plus fournir l'énergie, on calcule la tension pour laquelle la dérivée de $t(U)$ s'annule :

$$\frac{dt}{dU} = \frac{C}{P} \left(\frac{R.P}{U} - 2U \right) = 0$$

dont on ne retient que la solution positive :

$$U_{\infty} = \sqrt{R.P} \text{ et } t_{\infty} = \frac{C}{2P} \left(RP \cdot \ln \left(\frac{RP}{U_o^2} \right) + U_o^2 - RP \right) \quad (\text{III-8})$$

Pour tracer le diagramme de Ragone, nous utilisons la formule (III-2). L'indice « c » indique une grandeur relative au supercondensateur.

$$E_c(P) = P t_{\infty} = \frac{C}{2} \left(RP \cdot \ln \left(\frac{RP}{U_o^2} \right) + U_o^2 - RP \right) \quad (\text{III-9})$$

Exprimons U_o en fonction de U_c qui est la tension initiale aux bornes de la capacité C.

$$U_c = U + RI = U + \frac{RP}{U} \quad (\text{III-10})$$

$$U_{co} = U_o + \frac{RP}{U_o} = \frac{U_o^2 + RP}{U_o} \quad (\text{III-11})$$

Soit l'équation du second degré :

$$U_o^2 - U_{co}U_o + RP = 0 \quad \text{(III-12)}$$

Dont nous ne retenons que la solution positive :

$$U_o = \frac{U_{co}}{2} + \sqrt{\frac{U_{co}^2}{4} - RP} \quad \text{(III-13)}$$

Par ailleurs, nous savons que :

$$E_c = \frac{1}{2}CU_c^2 \quad \text{(III-14)}$$

Pour calculer la tension finale aux bornes de la capacité, nous savons d'après les équation (III-10) et (III-8) que :

$$U_{c\infty} = 2\sqrt{RP} \quad \text{(III-15)}$$

$$E_{c\infty} = \frac{1}{2}C(U_{c\infty})^2 = 2RCP \quad \text{(III-16)}$$

Nous pouvons donc écrire P_{\max} en fonction de $E_{\max} = E_o$:

$$P_{\max} = \frac{E_o}{2RC} \quad \text{(III-17)}$$

P_{\max} représente la puissance maximum que l'on peut demander à ce dispositif de stockage. Mais, cette puissance maximum est théorique et elle ne pourra être fournie que pendant un temps infiniment court.

En effectuant les changements de variables suivants dans l'équation (III-9) :

$$e_c = \frac{2E_c}{CU_{co}^2} \text{ et } p = \frac{P}{P_{\max}} = \frac{4RP}{U_{co}^2} \quad \text{(III-18)}$$

$$e_c(p) = \frac{1}{4} \left((1 + \sqrt{1-p})^2 - p - p \cdot \ln \left(\frac{(1 + \sqrt{1-p})^2}{p} \right) \right) \quad \text{(III-19)}$$

On trace la courbe de l'équation (III-19) dans un repère logarithmique.

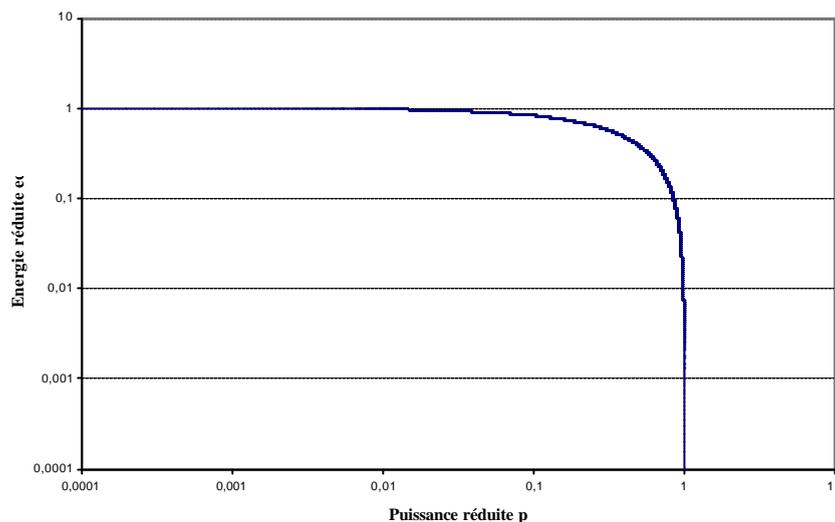


Figure III-9 : Diagramme de Ragone d'un supercondensateur

Ce diagramme de Ragone met bien en évidence le fonctionnement du supercondensateur. L'énergie totale ne peut être extraite que sous une faible puissance. Plus la puissance demandée est importante et plus l'énergie disponible est faible en raison des pertes. Pour le dimensionnement de l'élément de stockage, le plan de Ragone donne donc des informations très utiles.

Le plan de Ragone peut également être tracé en utilisant la puissance et l'énergie massiques. Cette nouvelle information est aussi très importante pour comparer les différentes sources. La Figure III-10 regroupe différentes sources électrochimiques ([EERE]) :

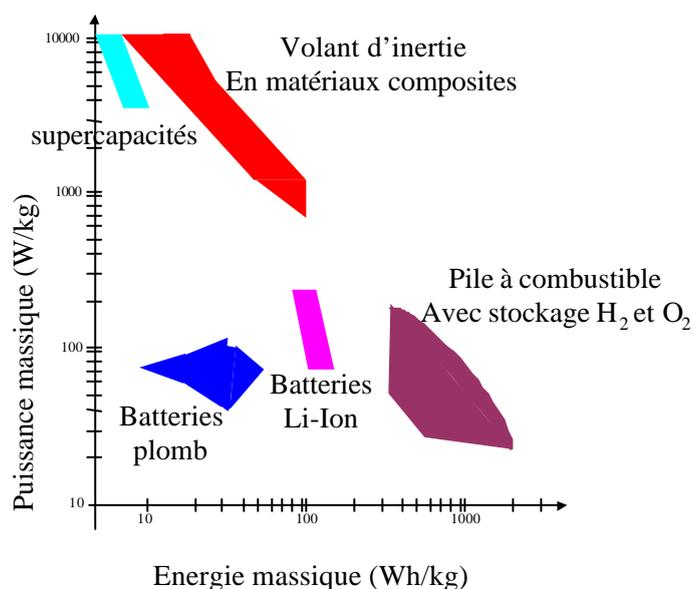


Figure III-10 : Plan de Ragone pour différents moyens de stockage

Les supercapacités apparaissent plutôt comme des sources de puissance alors que les batteries

apparaissent plutôt des sources d'énergie. Ce sont là des propriétés intrinsèques à confronter aux temps caractéristiques d'une mission car nous avons vu que ces notions de source de puissance et source d'énergie sont particulièrement liées à la durée d'utilisation.

La théorie de Ragone conduit également à distinguer différents types de stockage par leurs propriétés asymptotiques en fonction d'une puissance de restitution en évaluant la proportion d'énergie récupérable par rapport à l'énergie potentiellement disponible dans un stockage lorsqu'on le décharge à puissance P_d donnée.

Elle établit ainsi une forme de **stockage** qualifié de **potentiel** qui permet de récupérer toute l'énergie pour une puissance de restitution P_d nulle : c'est le comportement asymptotique d'une batterie ou d'un supercondensateur tel que nous l'avons vu [JOHNSON]. Ainsi :

Stockage potentiel :

$$\lim_{P_d \rightarrow 0} h_{sr} = 1 \quad \text{(III-20)}$$

Avec : h_{sr} rendement de restitution

A l'opposé, un **stockage** qualifié de **cinétique** permet de récupérer toute l'énergie stockée pour une puissance de restitution P_d infinie : c'est le comportement asymptotique d'une bobine supraconductrice ou d'une roue d'inertie.

Stockage cinétique :

$$\lim_{P_d \rightarrow \infty} h_{sr} = 1 \quad \text{(III-21)}$$

Cette approche fournit donc des éléments théoriques pouvant être mis au service d'une méthodologie de choix d'un composant ou d'une hybridation de composant de production et/ou de stockage dans un contexte systémique : elle répond au problème de l'évaluation de la disponibilité temporelle de l'énergie. De nombreuses données quantitatives en termes d'énergie et de puissance massiques, de nombre de cycles de charge et décharge, par exemple, et bien sûr de coût, permettent de comparer les composants actuellement disponibles. Largement disponibles dans la littérature, nous ne les rappelons pas ici. En revanche, nous nous proposons de mettre l'accent sur quelques résultats des travaux menés sur les composants électrochimiques dans les systèmes.

III.3. LA MODULARITE DES SOURCES ELECTROCHIMIQUES

Une propriété partagée par tous les composants électrochimiques est le caractère basse tension des cellules élémentaires : une cellule Lithium-Ion fonctionne autour de 3,5V avec un maximum à 4,1V, celle d'une pile à combustible autour de 0,7V au point nominal, celle d'un supercondensateur est limitée 2,5V et décroît avec la décharge. Cela est particulièrement problématique si l'énergie est traitée par un convertisseur statique dont les composants semi-conducteurs introduisent une chute de tension du même ordre de grandeur.

En effet, la conversion est liée à une réaction d'oxydoréduction et nous avons vu que l'énergie maximale récupérable sous forme de travail (ici d'énergie électrique) est donnée, à température et pression imposées par l'énergie libre de Gibbs : $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$ par mole d'un réactif. Comme cette énergie est transférée à n moles d'électrons mises en jeu dans la réaction, la tension à vide réversible est directement liée à cette énergie (N_A étant le nombre d'Avogadro) :

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{n F} \text{ est donc le même qu'au niveau moléculaire en divisant par } N_A : E^{\circ} = -\frac{\Delta g^{\circ}}{n e^{-}}$$

E° est donc identique au niveau macroscopique et microscopique, Δg° valant quelques eV, E° vaut donc quelques volts, typiquement entre 1 et 4 V, c'est une donnée incontournable de la physique car le facteur ne entre l'énergie et la force électromotrice est imposé par la nature de la réaction chimique. En mode générateur, on doit encore retrancher les chutes liées aux pertes irréversibles.

Dans les supercondensateurs le phénomène exploité est celui de la double couche, polarisation électrique locale sur quelques nm ou μm autour de l'interface électrode électrolyte. La limitation liée au potentiel de dissociation de l'électrolyte est typiquement de 2 ou 3 V, donc du même ordre de grandeur.

Cette propriété conduit à recourir à des associations en réseau série-parallèle appelées « batteries » pour les accumulateurs et les condensateurs ou « empilements (stacks) » pour les piles à combustible, afin d'atteindre des tensions exploitables avec un rendement électrique satisfaisant. Remarquons que c'est également une propriété des cellules photovoltaïques. La mise en série correspond à l'augmentation de la tension, alors qu'une mise en parallèle permet un courant plus important. La mise en parallèle ou l'augmentation de la surface de la source revient presque au même résultat excepté que la mise en parallèle rajoute des connections entre les cellules élémentaires qui peuvent induire des chutes de tension, alors que l'augmentation de la surface permet de s'affranchir de ces problèmes, mais pose celui des limitations de réalisation et de l'équirépartition des densités de courants (points chauds).

La caractéristique globale d'une association série/parallèle de $N_s \times N_p$ cellules est théoriquement obtenue par une similitude directe de rapport N_s en tension et N_p en courant.

III.3.1. Modularité des piles à combustible

Les limites technologiques pour l'association de cellules de pile à combustible sont actuellement les suivantes :

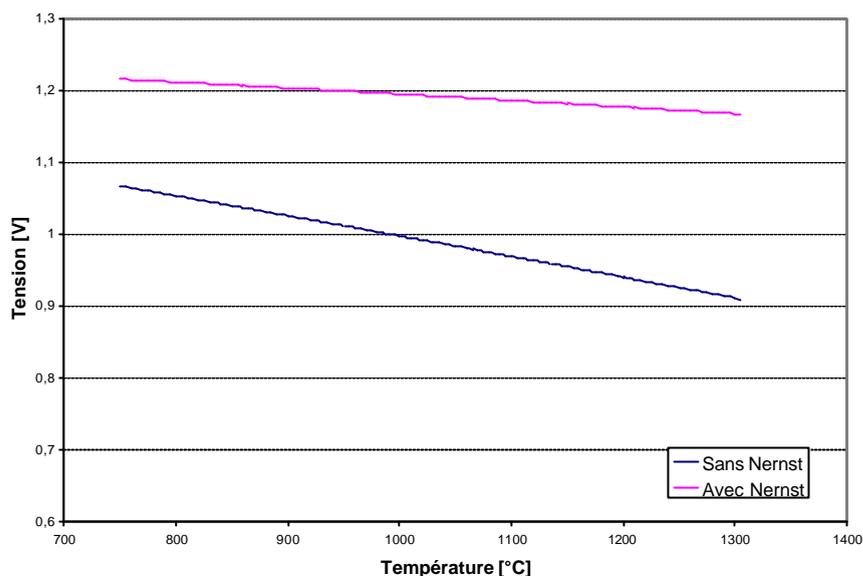
- ✓ Un maximum de 100(?) cellules peuvent être mises en série. La limitation principale pour la mise en série, reste la pression des gaz le long de la conduite d'alimentation. En effet, les cellules sont alimentées par la même canalisation et une perte de charge implique alors un déséquilibre en tension au sein du stack. De même, des problèmes thermiques (refroidissement du stack...) limitent le nombre de cellules en série. Des problèmes mécaniques, de gestion de l'eau (évacuation de l'eau, hydratation des membrane) se posent aussi lors de la montée en tension.
- ✓ De même, pour une densité de courant inférieure à $1\text{A}/\text{cm}^2$ (typique $0,6\text{A}/\text{cm}^2$) une surface d'électrode de 750cm^2 (?) semble être un maximum.

Mais d'autres phénomènes peuvent induire ces déséquilibres en tension. Les plus importants sont l'humidification de la membrane (PEMFC) et la température (PEMFC et SOFC). En effet, la température au milieu d'un stack est toujours plus grande que celle sur les bords. Ces déséquilibres peuvent avoir plusieurs conséquences.

III.3.1.1. Influence de la température

Nous avons développé un modèle bond Graph de pile à combustible de type SOFC [SAISSET 1][SAISSET-DEA]. C'est avec ce modèle que nous avons étudié la modularité dans les PAC. Le modèle de SOFC est décrit en annexe 2. Le choix des piles SOFC pour réaliser cette étude se justifie par le fait que les déséquilibres en température sont plus visibles sur les cellules SOFC [KHALEEL] car elles travaillent à des températures plus élevées. Nous allons étudier le comportement de deux cellules : l'une fonctionnant à 950°C et l'autre à 750°C . La température intervient à la fois dans le calcul de E^o , de E d'après la loi de Nernst et dans le calcul des différentes chutes de tensions du modèle. Nous avons fait l'hypothèse que la conductivité de l'électrolyte varie de façon linéaire avec la température. Plus la température augmente, plus la conductivité augmente (coefficient positif de température).

Nous observons sur les caractéristiques statiques (Figure III-12) que pour les faibles densités de courant, la tension en sortie de la pile à 750°C est plus grande que pour la pile à 950°C . En effet, l'énergie libre (ΔG) dépend de la température (Figure III-11), et cette énergie augmente en valeur absolue quand la température diminue.



Paramètres de simulation : Prise en compte de l'équation de Nernst avec de l'hydrogène sec à 99%

Figure III-11 : Variation de E en fonction de la température avec et sans la loi de Nernst

Mais, dès que le courant devient plus important, les chutes de tension dans la pile à 750°C deviennent très importantes et la tension de sortie est donc plus faible. En effet, la résistance de l'électrolyte diminue quand la température augmente et les résistances d'activation varient très peu. D'où l'intérêt de travailler à haute température.

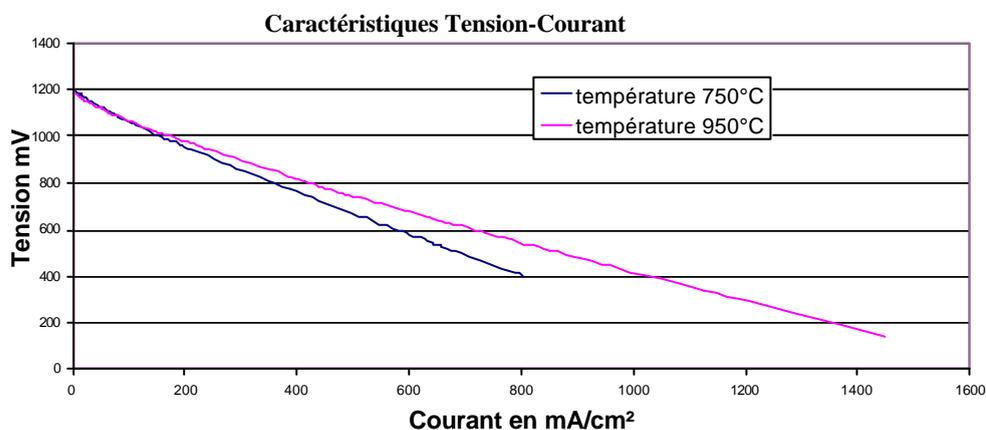


Figure III-12 : Caractéristiques simulées Tension-Courant de deux cellules SO à deux températures différentes

Le tracé de la puissance disponible (Figure III-13) montre que deux cas se dessinent. La cellule à 750°C fournit une puissance moindre jusqu'à une tension critique : U_{critique} , alors c'est la cellule à 950°C qui fournit le plus de puissance. Par contre, la puissance maximale est fournie pour une même tension de sortie sur les deux cellules. Cela semble très intéressant et plaide pour une mise en parallèle des cellules, pour optimiser la puissance de sortie.

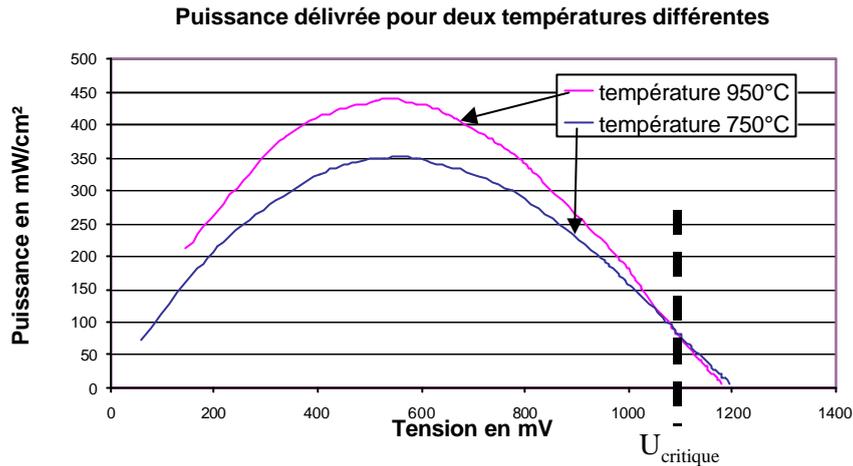


Figure III-13 : Puissance fournie par deux piles SOFC à des températures différentes

La puissance maximale de la pile est plus grande pour une température importante. Cependant, notre étude se place seulement sur un plan théorique et intrinsèque à la pile. De ce point de vue, plus la température est élevée, plus la puissance est élevée. En plus, un fonctionnement à haute température permet une valorisation plus efficace de la chaleur. Pourtant, dans une optique industrielle, il est parfois plus intéressant de baisser la température, car des problèmes mécaniques (dilatation) peuvent gêner le fonctionnement de la pile.

III.3.1.2. Etude des associations série de piles à combustible

Grâce au modèle bond graph, nous avons étudié l'association de cellules élémentaires, associations aussi bien du point de vue électrique que du point de vue thermique. L'association hydraulique n'est pas prise en compte ici. Ces associations permettent de représenter un groupement de cellules élémentaires, mais on peut imaginer qu'il s'agit également d'une association de stacks. Dans ce dernier cas, la connexion n'est alors qu'électrique.

Mise en série électrique et thermique avec un déséquilibre en température

Cette association peut, par exemple, modéliser le groupement de 8 piles avec une pile dont le préchauffage n'a pas bien fonctionné. Les 8 cellules sont parcourues par le même courant.

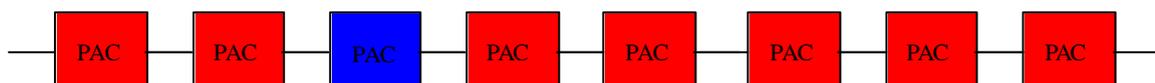


Figure III-14 : Association de 8 cellules en série avec une cellule à 750°C

La caractéristique statique globale ne diffère pas beaucoup du système équilibré. Par contre, si on s'intéresse à la caractéristique Tension-Courant (Figure III-15) de deux cellules de l'association (l'une à 950°C et l'autre à 750°C), nous voyons que pour les faibles densités de

courant, la tension aux bornes de la cellule à 750°C est plus grande que celle à 950°C. Cela confirme l'étude en température du III.3.1.1. Pour les fortes densités de courant, nous observons que la tension aux bornes de la cellule à 750°C devient même négative. Mais, la cellule ne change pas de fonctionnement, nous avons toujours consommation de H_2 et O_2 , et création de H_2O . Pour expliquer ce phénomène de tension négative, nous utilisons un modèle simplifié d'une cellule de pile à combustible (Figure III-16).

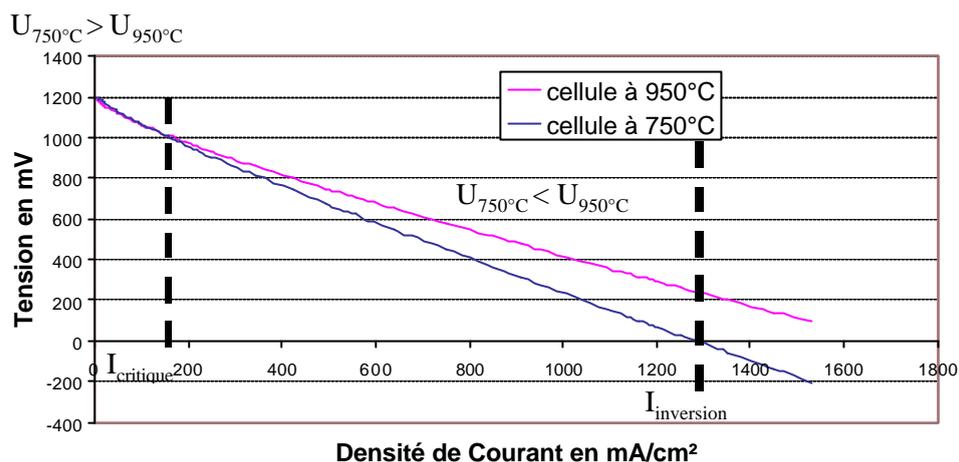


Figure III-15 : Caractéristiques Tension-Courant de deux cellules ayant des températures différentes dans l'association série

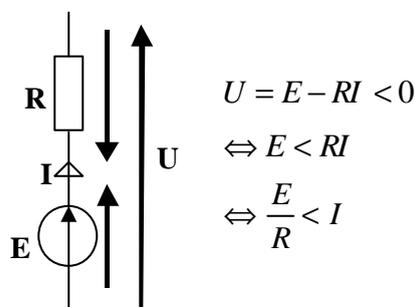


Figure III-16 : Modèle simplifié d'une PAC

Lorsque I devient supérieur à $E/R = I_{\text{inversion}}$, la tension U devient négative. Cette inversion ne semble, a priori, pas un problème pour la pile, il y a « seulement » une augmentation des pertes sur cette cellule. Cela reste bien sûr à confirmer expérimentalement : impact sur le vieillissement par exemple ?

L'étude en puissance, permet de distinguer deux cas. Pour un courant supérieur à un courant critique (I_{critique}), la puissance maximum disponible en sortie est plus faible dans le cas déséquilibré que pour 8 cellules à la même température de 950°C. Sinon, elle est supérieure.

De plus, comme on l'a déjà noté, les cellules en série ne travaillent pas à leur puissance

maximum pour le même courant. **L'association en série, n'optimise donc pas le fonctionnement en puissance des différentes cellules.** Cela plaide pour une homogénéisation des températures (par un système de régulation de la température) dans la pile à combustible pour avoir un fonctionnement optimum.

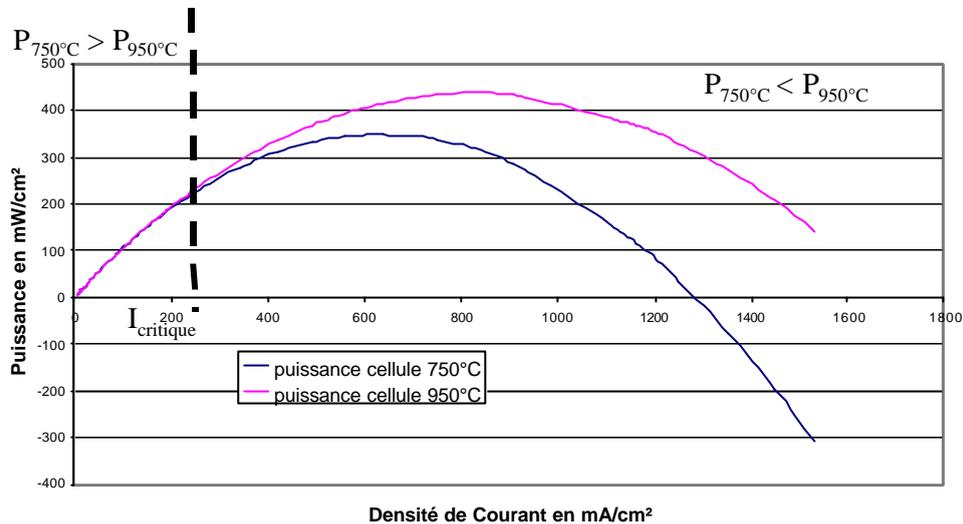


Figure III-17 : Puissance en sortie avec un déséquilibre de température

Par ailleurs, si on étudie l'homogénéisation de la température, il faut s'intéresser aux pertes dans les deux cellules (l'une chaude, l'autre froide) :

- ✓ On peut remarquer que les pertes résistives de la cellule à 750°C sont plus grandes que celle de la cellule à 950°C. Or, le courant qui circule dans les deux cellules est le même. Les pertes Joule $R.I^2$ vont donc être supérieures pour la cellule à 750°C qui va avoir tendance à s'échauffer.
- ✓ Il faut également étudier les pertes de réaction. Elles sont égales à :

$$\text{pertes de réaction} = T\Delta S.J_i \quad \text{(III-22)}$$

Avec :

- ✓ T température au niveau du site de réaction [K]
- ✓ ΔS entropie [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
- ✓ J_i flux molaire [mol.s^{-1}].

Ces pertes sont plus importantes dans les cellules à 950°C que dans celles à 750°C. Il faut donc réaliser une simulation avec l'ensemble des pertes pour conclure sur l'homogénéisation de la température entre les cellules. Nous avons donc tracé (Figure III-18) l'ensemble des pertes en fonction du courant pour deux températures.

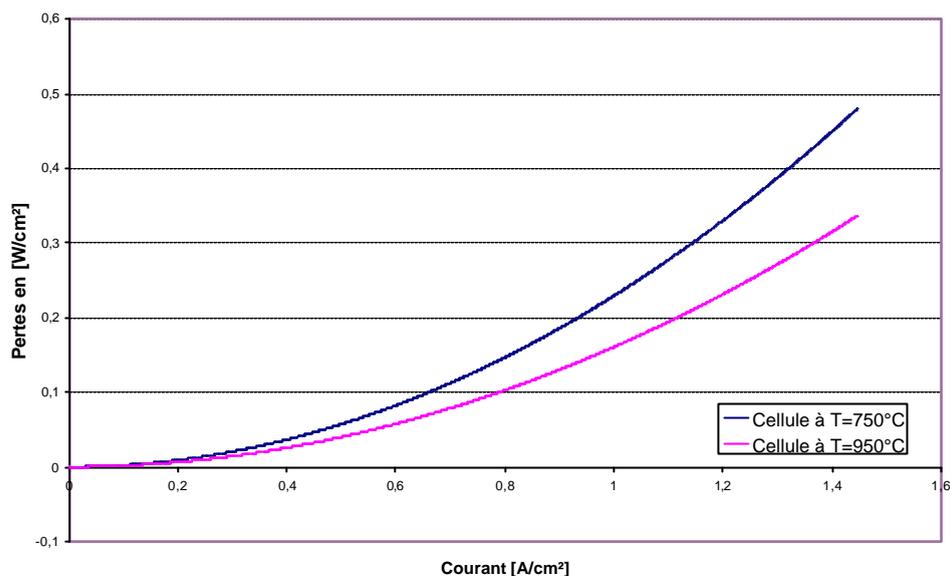


Figure III-18 : Ensemble des pertes pour deux cellules de températures différentes

Les pertes de la cellule à 750°C sont supérieures aux pertes de la cellule à 950°C, elle produit plus de chaleur. Il va donc y avoir une homogénéisation naturelle de la température au sein de la pile SOFC. L'association série favorise la stabilité thermique et l'homogénéisation de la température de stack.

III.3.1.3. Etude des associations parallèles de piles à combustible

Nous étudions ici l'augmentation du courant débité par une pile à combustible en réalisant une association électrique parallèle. Ce groupement en parallèle peut aussi bien modéliser une association de piles séparées que l'augmentation de la surface d'une cellule. Le modèle permet les deux approches.

Nous avons donc associé 8 cellules en parallèle : d'abord dans une association parallèle avec une cellule à une température de 750°C et les autres à 950°C, puis une association parallèle avec sept cellules à une température de 750°C et une à 950°C. Toutes les cellules voient la même tension aux bornes.

Mise en parallèle électriquement avec une cellule déséquilibrée :

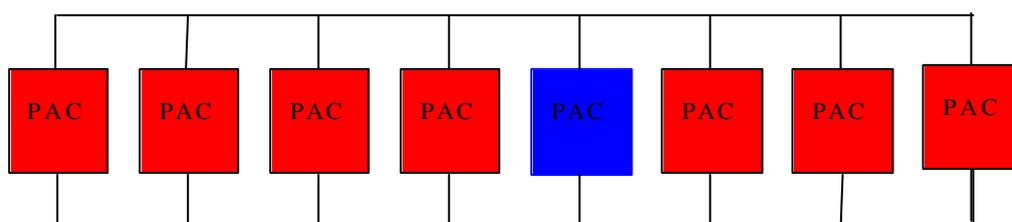


Figure III-19 : Association de 8 cellules en parallèle avec une cellule à 750°C

Avec une cellule à 750°C, la caractéristique globale Tension-Courant ne diffère pas beaucoup du système équilibré. Par contre, sur l'étude en puissance, nous notons des différences importantes. La puissance en sortie est logiquement moindre dès que la tension est inférieure à une tension critique, cela plaide ici aussi pour une homogénéisation de la température (par un système de régulation de la température) pour avoir un fonctionnement optimal.

Par ailleurs, nous voyons sur la Figure III-20 que toutes les cellules fonctionnent à leur puissance maximale pour la même tension de sortie. Cela permet une meilleure utilisation des différentes cellules même si elles ont des températures différentes. L'association parallèle optimise le fonctionnement en puissance des différentes cellules.

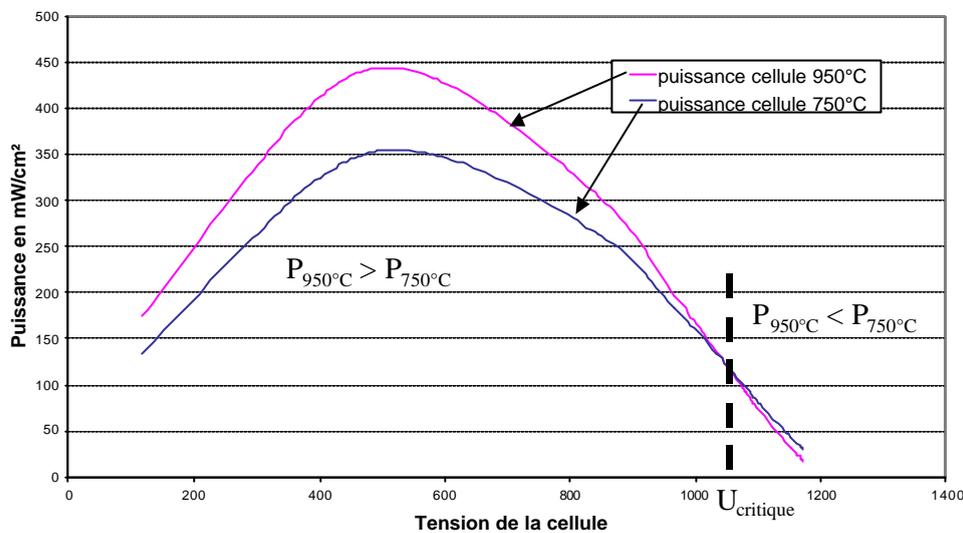


Figure III-20 : Puissance de deux cellules à températures différentes dans l'association parallèle

De plus, sur les caractéristiques Tension-Courant des cellules individuelles (Figure III-21), deux cas se dessinent :

✓

$U < U_{\text{critique}}$:

Le courant débité par la cellule à 750°C est plus faible que celui débité par les autres cellules. De plus, comme nous avons $E_{950^\circ\text{C}} < E_{750^\circ\text{C}}$ et $U_{750^\circ\text{C}} = U_{950^\circ\text{C}}$, les chutes de tension à 750°C sont donc plus grandes qu'à 950°C. Nous ne pouvons pas conclure sur la cellule qui dissipe le plus de puissance ; la puissance dissipée étant le produit du courant par les différentes chutes de tension dans la cellule. Seule une étude en simulation permet de conclure.

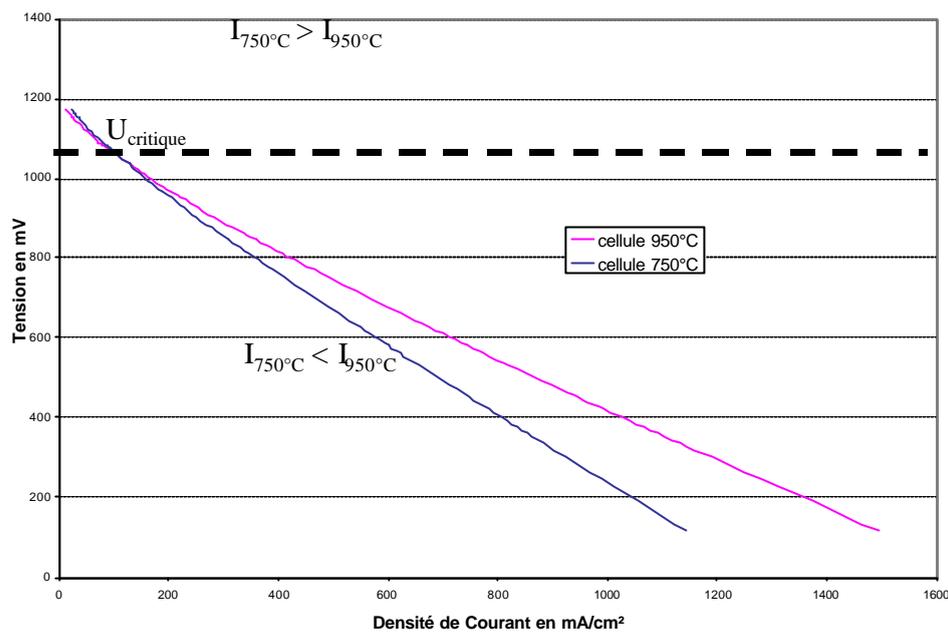


Figure III-21 : Caractéristiques Tension-Courant de deux cellules à températures différentes dans l'association parallèle

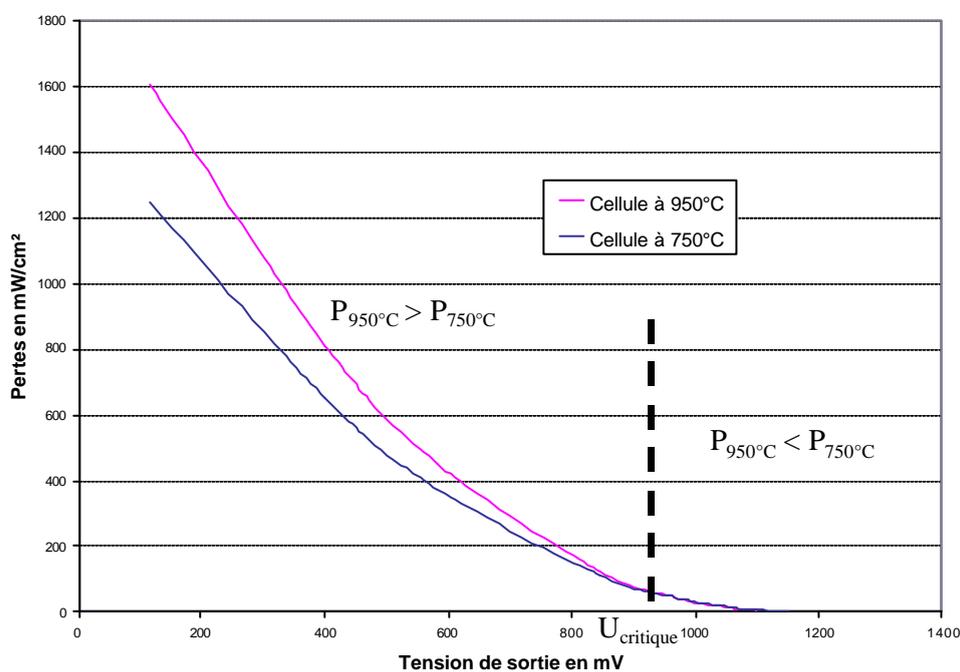


Figure III-22 : Pertes dans deux cellules individuelles dans une association en parallèle

Nous avons donc tracé l'ensemble des pertes dans les cellules individuelles à températures différentes. Les pertes dans les cellules à 950°C sont les plus importantes. Il n'y a donc pas autorégulation de la température comme dans l'association en série, mais au contraire risque

d'emballage thermique car les cellules les plus chaudes chauffent le plus.

✓ $U > U_{\text{critique}}$

Dans ce cas là, nous avons toujours $E_{950^{\circ}\text{C}} < E_{750^{\circ}\text{C}}$ et $U_{750^{\circ}\text{C}} = U_{950^{\circ}\text{C}}$. Les chutes de tensions à 750°C sont donc plus grandes qu'à 950°C , car la tension des deux cellules est la même. Mais le courant dans les cellules à 950°C est maintenant plus faible que dans les autres. Nous pouvons donc conclure que la cellule froide a des pertes plus importantes. Elle a donc tendance à chauffer plus. Toutefois, cette homogénéisation se fait sous courant faible, elle n'est donc pas très efficace.

✓ Mise en parallèle électrique avec sept cellules déséquilibrées

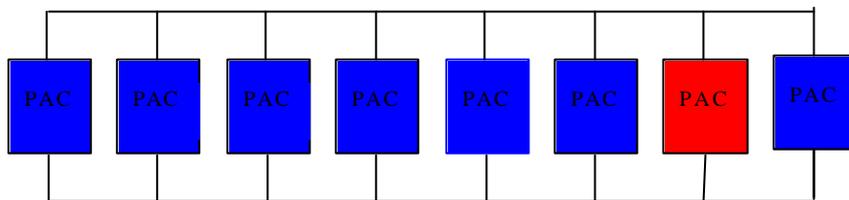


Figure III-23 : Association de 8 cellules en parallèle avec sept cellules à 750°C et une à 950°C

Le point intéressant à observer apparaît sur la caractéristique Tension-Courant de deux cellules de températures différentes (Figure III-24). Pour $U < U_{\text{critique}}$, nous observons que le courant de la cellule à 950°C est plus faible que le courant de la cellule à 750°C . Par contre, quand $U > U_{\text{critique}}$, on note que le courant dans la cellule à 950°C devient faiblement négatif.

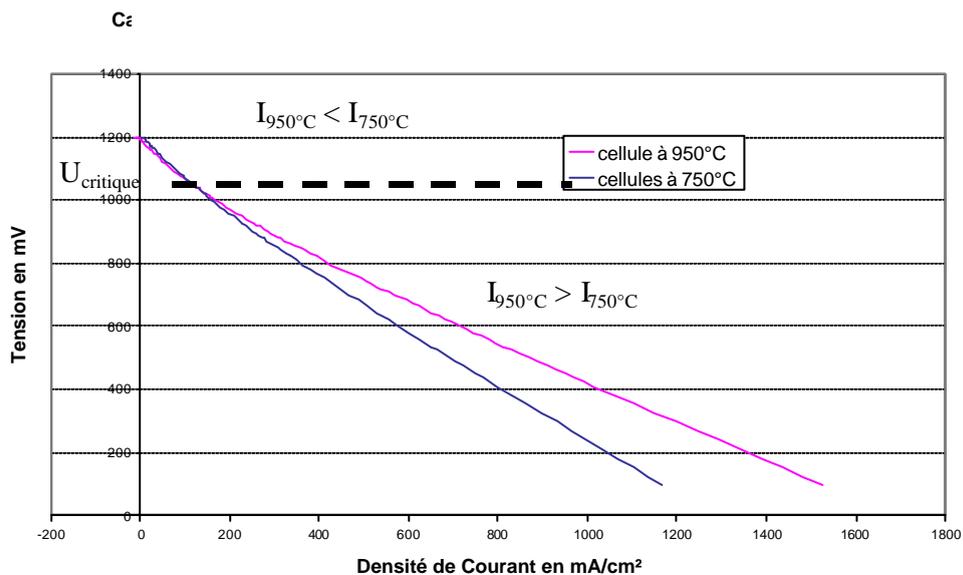


Figure III-24 : Caractéristiques Tension-Courant de deux cellules de températures différentes dans une association en parallèle

Nous allons utiliser le modèle simplifié (Figure III-25) pour expliquer ce fonctionnement à courant négatif.

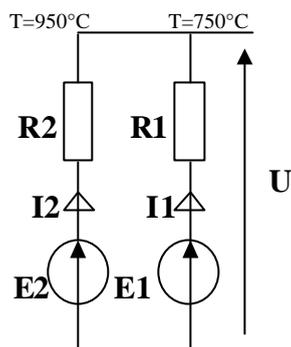


Figure III-25 : Modèle simplifié

✓ Explications :

Nous avons $E1 > E2$ et $R1 < R2$. Si $U > E2$, $I2$ est alors négatif mais comme $U < E1$ alors $I1$ est positif. Dans la réalité, il est difficile de savoir comment va réagir la cellule qui fonctionne en électrolyse. Effectivement, la cellule paraît changer de fonctionnement.

Dans le cas de l'association en série, l'inversion de tension intervenait pour les très fortes densités de courant. Il était donc aisé de l'éviter en limitant le courant de sortie. Ici, cette inversion se produit pour la marche à vide, fonctionnement difficile à éviter. Pour contrecarrer une telle inversion de courant, il semble judicieux de mettre une diode en série avec la cellule ou un groupe série de cellules.

III.3.1.4. Bilan

Association série : Chaque cellule ne travaille pas à son point optimal de puissance

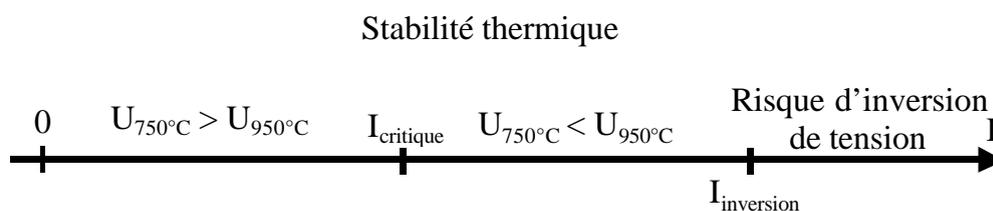


Figure III-26 : Bilan association série

Association parallèle : Chaque cellule travaille à son point optimum de puissance

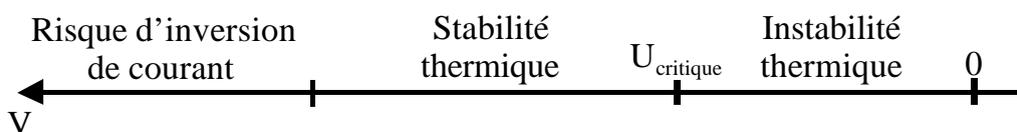


Figure III-27 : Bilan association parallèle

Avec :

- ✓ I_{critique} est le courant limite d'égalité des tension des cellules chaudes et froides
- ✓ $I_{\text{inversion}}$ est le courant limite avant l'inversion de la tension aux bornes d'une cellule
- ✓ U_{critique} est la tension limite d'égalité des courants des cellules chaudes et froides (association parallèle)

III.3.1.5. Influence de l'humidification

Nous allons maintenant observer l'association de cellules PEM ayant des taux d'humidification de leur membrane différents. Cette humidification joue sur la résistivité de la membrane suivant l'équation du chapitre II (II-26).

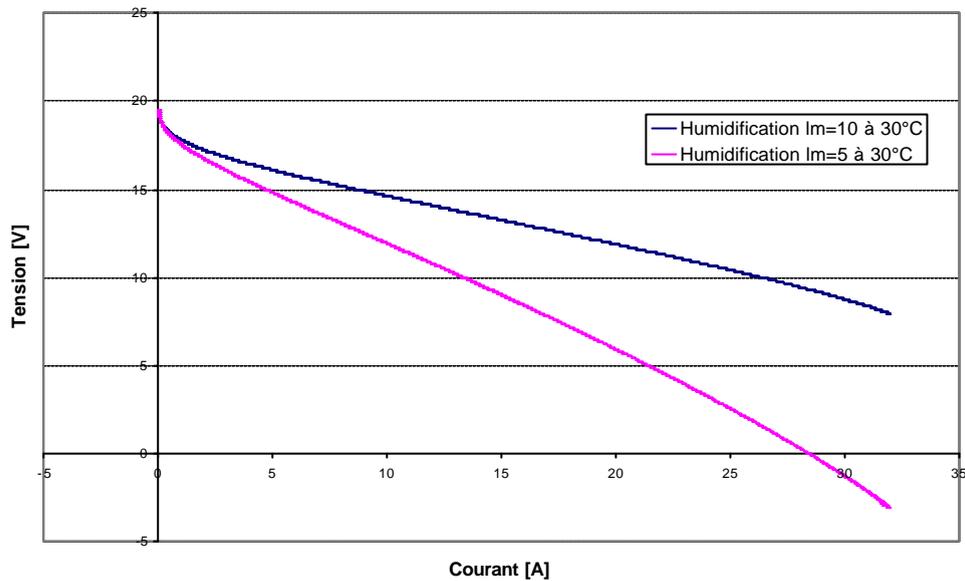


Figure III-28 : Caractéristiques statiques d'une pile PEM pour deux humidifications différentes

Pour deux humidifications de membrane différentes, nous avons tracé la caractéristique statique d'une cellule de pile PEM. Nous observons une variation importante de la pente de la caractéristique statique. Pour les grandes densités de courant, les pertes sont plus importantes dans la cellule sèche que dans la cellule normalement humidifiée. On peut donc imaginer que lors d'une mise en série, le même phénomène que pour les SOFC se produit, c'est à dire l'apparition d'une tension négative sur une des cellules. Le noyage, qui augmente également les chutes de tension dans la cellule peut provoquer le même phénomène d'inversion de tension : nous l'avons observé expérimentalement sur la pile du LEEI (Figure III-29).

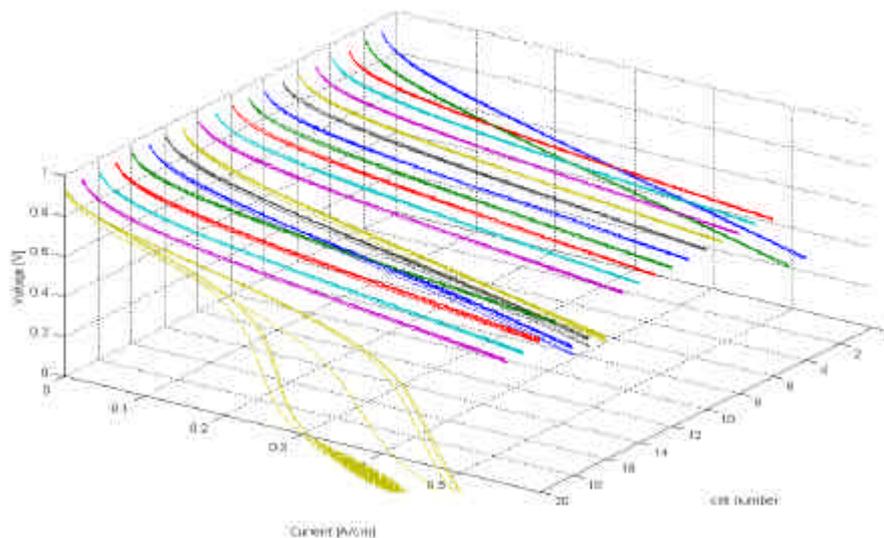


Figure III-29 : Inversion de tension due à un noyage sur la cellule 20

III.3.2. Modularité des accumulateurs Lithium-Ion

Les accumulateurs Lithium-Ion ont également une tension par cellule assez faible comprise entre 3 et 3,9V. Pour permettre une utilisation en électronique de puissance, les couplages série et parallèle sont indispensables. Mais contrairement aux accumulateurs Plomb-Acide où le couplage série ne pose plus guère de problème, les déséquilibres entre les différentes cellules élémentaires de Lithium-Ion provoquent des déséquilibres à la charge et à la décharge.

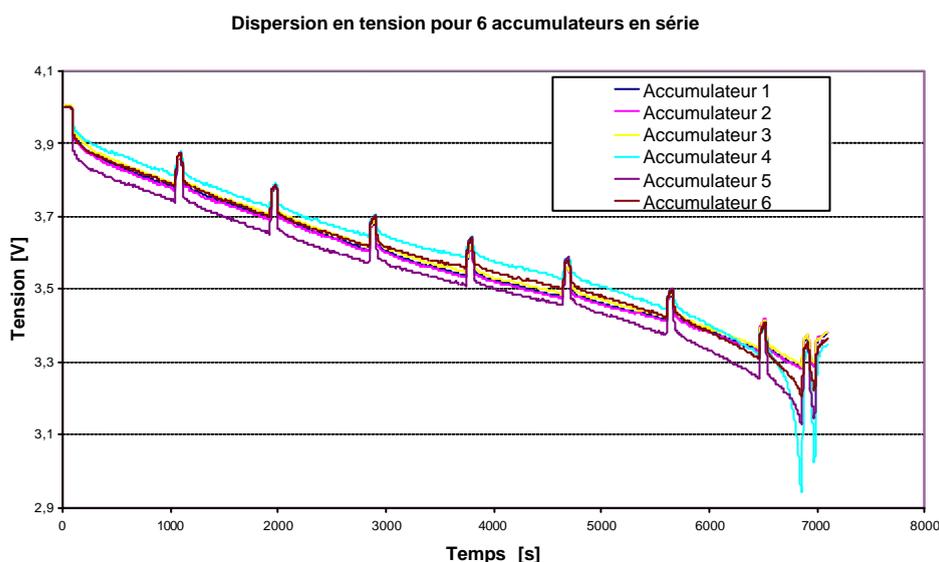


Figure III-30 : Décharge à courant constant d'une association de 6 accumulateurs en série

La Figure III-30 représente la décharge à courant constant de 20A de 6 accumulateurs

Lithium-Ion de type HE 44 en série. Nous notons clairement une dispersion de la tension entre chaque accumulateur. Or pour des raisons de sécurité exposées au chapitre I, nous limitons nos essais entre 3,9 et 3,3V pour les tensions à vide. Il apparaît clairement une dispersion des résistances internes de l'accumulateur, mais également de la capacité. En effet, les accumulateurs N°4 et N°5 par exemple, se déchargent beaucoup plus vite que les autres. Ils limitent donc la capacité globale de l'association.

Nous avons simulé, sur plusieurs cycles de charge et de décharge à courant constant, la dispersion en tension et la perte de capacité de l'association série électrique de 6 accumulateurs de charges différentes (Figure III-31). Le modèle utilisé pour un accumulateur Li-Ion a pour paramètres ceux du chapitre précédent.

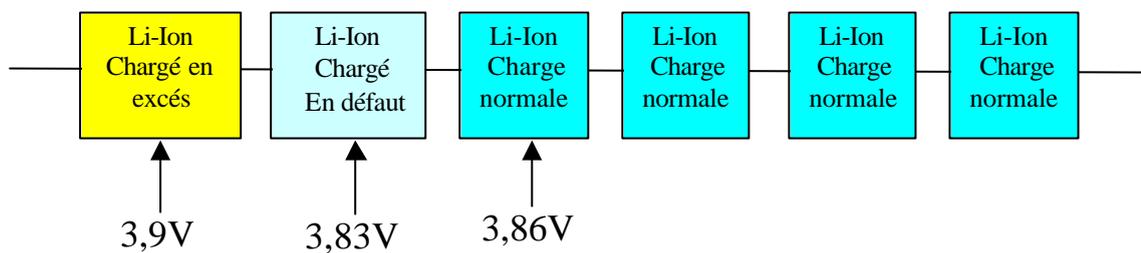


Figure III-31 : 6 accumulateurs de charges initiales différentes mis en série

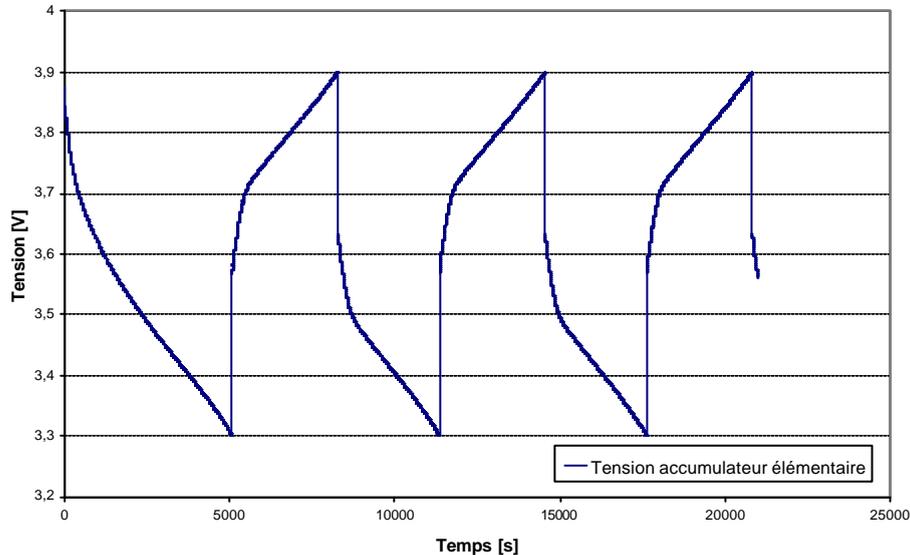


Figure III-32 : Cycle avec 6 accumulateurs de charge initiale équivalente

Sur les Figure III-32 et Figure III-33, nous avons tracé l'évolution des tensions aux bornes des différents accumulateurs. Le courant de charge et de décharge est de 20 A. Pour une association d'accumulateurs de charges différentes, l'accumulateur le plus chargé limite le groupement pendant la charge et le module le moins chargé limite le groupement lors de la décharge. En effet, la charge est arrêtée dès qu'un accumulateur atteint 3,9V et la décharge

stoppe quand un des accumulateurs descend en dessous de 3,3V.

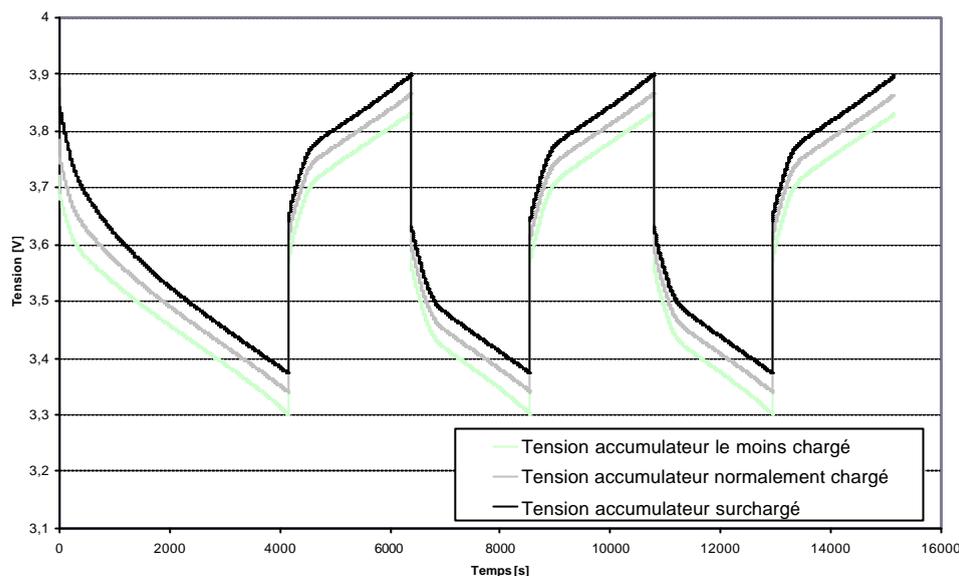


Figure III-33 : Cycle avec 6 accumulateurs de charges initiales différentes

Nous avons, à partir des courbes précédentes, calculé l'énergie nécessaire à la charge et à la décharge du stack complet. Les résultats sont résumés dans le Tableau III-1.

	Association de 6 accumulateurs identiques	Association de 6 accumulateurs avec des charges différentes
Energie récupérée lors de la première décharge [Wh]	591,16	482,96
Energie nécessaire lors d'une charge [Wh]	403,69	282,75
Energie récupérée lors d'une décharge [Wh]	350,87	245,87
Perte de capacité		30%

Tableau III-1 : Comparatif de l'association série de 6 accumulateurs

Il apparaît clairement sur l'étude précédente l'importance d'un système d'équilibrage en tension qui pourrait être un de ceux proposés aux paragraphes III.3.3 suivant. Même un accumulateur trop chargé pénalise le groupement série. La même étude conduit aux mêmes conclusions pour un déséquilibre des résistances internes ou de capacités d'un des accumulateurs [KUTKUT].

III.3.3. Modularité des supercondensateurs

Les supercondensateurs, en règle générale, ont des tensions nominales faibles, puisqu'elles n'excèdent pas 4V au grand maximum. Les applications de l'électronique de puissance qui pourraient avoir besoin d'un supercondensateur ne fonctionnent pas dans cette gamme de tension. Par exemple, la pile à combustible du LEEI délivre une tension nominale d'environ 15V. Il est donc nécessaire d'associer en série un certain nombre de supercondensateurs. Les supercondensateurs ont des disparités en capacités importantes de l'ordre de +/-20%. Lors de mise en série de plusieurs supercondensateurs, la charge Q des différents éléments est la même ; en rappelant que $V = Q/C$, nous remarquons que si les capacités ne sont pas les mêmes, les tensions finales ne seront pas non plus les mêmes. Il est donc nécessaire d'équilibrer les tensions au sein de l'association, pour exploiter pleinement les capacités de stockage des éléments.

Trois systèmes d'équilibrage qui vont des plus classiques (résistances, diodes zéner) au plus intelligents (buck-boost [BARRADE]) sont rapidement exposés. Une étude complète est réalisée dans [VIGUIER].

III.3.3.1. Système d'équilibrage avec des diodes zéner

Les diodes zéner sont mises en parallèle sur les supercondensateurs (Figure II-34). La tension maximale acceptée par les supercondensateurs détermine la tension zéner des diodes.

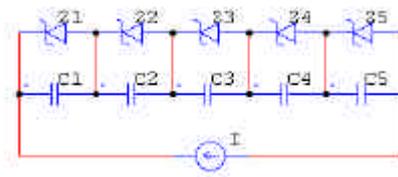


Figure III-34 : Equilibrage avec des diodes zéner

Pour une charge à courant constant, les tensions évoluent de manière linéaire et sont limitées par les diodes quand elles arrivent à la tension zéner.

III.3.3.2. Système d'équilibrage avec des résistances

Le principe est simple, il suffit de mettre des résistances en parallèle sur les supercondensateurs.

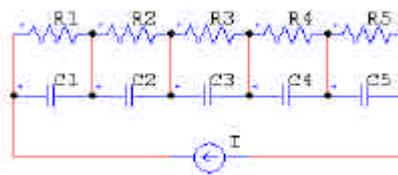


Figure III-35 : Equilibrage avec des résistances

On retrouve le comportement classique de condensateurs qui se chargent, alimentés par une source de courant constant. L'expression de la tension d'un condensateur va permettre de déterminer la valeur de la résistance à mettre en parallèle connaissant la valeur du courant. Nous rappelons cette expression :

$$V_c(t) = R.I.(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{avec } \tau = R.C \quad \text{(III-23)}$$

En régime permanent (t tends vers l'infini), l'expression devient : $V_c = R.I$. Connaissant la valeur finale de la tension du supercondensateur et la valeur du courant, on peut en déduire la valeur de R . Des systèmes plus complexes ne connectent la résistance que si un déséquilibre important en tension est détecté, ce système est utilisé par SAFT pour les accumulateurs Lithium-Ion.

III.3.3.3. Système d'équilibrage avec un circuit buck-boost

Pour expliquer le principe de cette solution, nous nous aiderons de la Figure III-36.

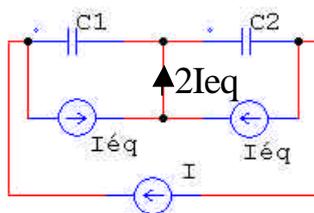


Figure III-36 : Principe du système d'équilibrage

Le but de ce système est de dévier une partie du courant délivré par la source pour obtenir une dynamique de charge ou de décharge identique pour les deux capacités. Le signe du courant équivalent dépend de la différence qui existe entre les deux capacités. Nous définissons une relation entre les capacités qui est :

$$C1 = C \quad \text{et} \quad C2 = C \cdot \frac{d + 100}{100} \quad \text{(III-24)}$$

Avec : d écart entre capacités [%] positif ou négatif.

De cette relation, nous pouvons déduire l'expression du courant équivalent :

$$\text{on a : } V_{c1} = \frac{I - I_{\text{éq}}}{C1} \cdot t \quad \text{et} \quad V_{c2} = \frac{I + I_{\text{éq}}}{C2} \cdot t$$

nous voulons : $V_{c1} = V_{c2}$

(III-25)

$$\text{ce qui nous donne : } I_{\text{éq}} = \frac{C2 - C1}{C2 + C1} \cdot I = \frac{d}{d + 200} \cdot I$$

Dans la pratique, les sources de courant équivalent seront réalisées par un interrupteur (transistor MOS) et une inductance (Figure III-37) dont la structure formée par l'ensemble est un convertisseur buck-boost réversible en courant.

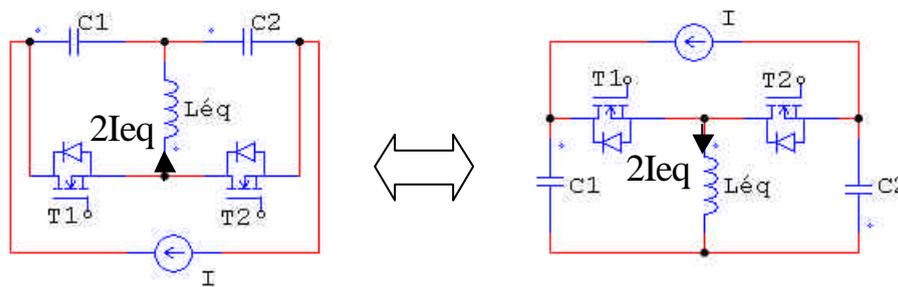


Figure III-37 : Système d'équilibrage réel

La commande des transistors se fait selon la logique suivante :

si $V_{c1} > V_{c2}$: le transistor T2 est OFF et T1 commute à la fréquence $f_{\text{déc}}$,

si $V_{c1} < V_{c2}$: le transistor T1 est OFF et T2 commute à la fréquence $f_{\text{déc}}$.

La commutation des transistors étant fixée avec un rapport cyclique de 50%, le convertisseur buck-boost fonctionnera en conduction discontinue tant que la différence entre les tensions des capacités ne dépassera pas la tension de seuil des diodes ($|V_{c1} - V_{c2}| < V_d$).

Nous remarquons, par cette logique de commande, qu'il existe 3 situations différentes :

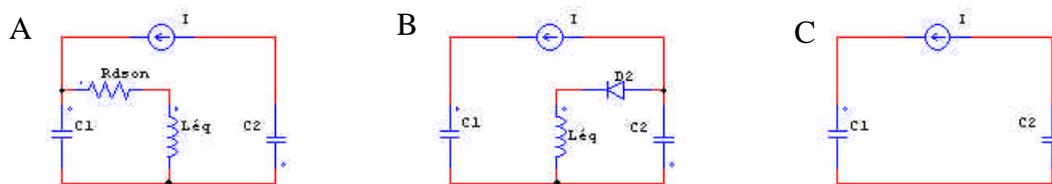


Figure III-38 : Différentes séquences du convertisseur buck-boost (cas où $V_{c1} > V_{c2}$)

Elles correspondent aux événements suivants :

(A), T1 ON, T2 OFF :

$$\checkmark \quad C1 \text{ se charge avec } I - \frac{V_{c1}}{L_{\text{éq}}} \cdot t \text{ (en négligeant } R_{\text{ds(on)}})$$

✓ C2 se charge avec I

(B), D2 ON, T1 OFF :

✓ C1 se charge avec I

✓ C2 se charge avec $I - \frac{V_d + V_{C2}}{L} \cdot t + \frac{V_{C1}}{L} \cdot \frac{T_{dec}}{2}$

(C), T1 OFF, T2 OFF : C1 et C2 se chargent avec I

Ce système d'équilibrage est sur le pack de 6 supercondensateurs Montena 2600F que possède le LEEI.

III.3.3.4. Rendement de cyclage d'une batterie de supercondensateurs avec équilibrage

Nous définissons le rendement énergétique ainsi :

$$h = \frac{E_{stockée}}{E_i} = \frac{E_{stockée}}{E_s + E_p} \quad (\text{III-26})$$

Avec :

- ✓ E_i : énergie délivrée par la source pour charger les supercapacités [J]
- ✓ $E_{stockée}$: énergie stockée par les supercondensateurs [J]
- ✓ E_p : énergie dissipée par les circuits d'équilibrage [J].

Dans toutes les simulations, les énergies sont calculées comme ci-dessous :

$$E_s = \sum_{i=1}^n \left(\int_0^{t_f} V_{C_i} \cdot I_{C_i} \cdot dt \right) \quad (\text{III-27})$$

$$E_i = \int_0^{t_f} V_{tot} \cdot I \cdot dt$$

Un bilan a été réalisé dans la référence [VIGUIER]. Le Tableau III- 2 regroupe les résultats des différents systèmes d'équilibrage.

Avec :

- ✓ n : nombre de supercondensateurs
- ✓ C_{max} : la valeur de la capacité la plus grande

Système d'équilibrage	Formule de rendement théorique	Exemple d'application à 5 supercondensateurs en série C1 = C2 = C3 = C4 = 1000F et C5 = 800F sous un courant I = 25A et une tension finale de V _{cf} = 2.5V
Diodes zéner	$h = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i}{n \cdot C_{\max} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i}$	$\eta = 92.3\%$
Equilibrage résistif R = 0.1Ω	$h = \frac{1}{8 + \frac{2 \cdot n \cdot C_{\max}}{\sum_{i=1}^n C_i}}$	$\eta = 9.9\%$
Equilibrage buck-boost	<i>pas de formule générale</i>	? = 96%

Tableau III- 2 : Rendement des systèmes d'équilibrages pour supercondensateurs

III.3.4. Conclusion sur la modularité

Une propriété partagée par les composants électrochimiques est le caractère très basse tension des cellules. Il est indispensable de les associer en réseau série - parallèle pour atteindre une tension exploitable et un courant souhaité. De nombreux déséquilibres peuvent apparaître aussi bien pour la pile que pour les accumulateurs. L'absence d'équilibrage se paye toujours par une diminution de l'efficacité du module global. Les moyens pour réaliser un équilibrage sont variés avec des avantages et des inconvénients, mais tous ces systèmes auxiliaires ont également une incidence sur le rendement global.

Cela étant, dans la mesure où l'on suppose ces problèmes de déséquilibres maîtrisés, ces composants permettent une modularité sans effet d'échelle, offrant un degré de liberté qui facilite grandement le dimensionnement des systèmes qui les exploitent. De plus, le comportement global d'une association série x parallèle de N_s x N_p cellules élémentaires est qualitativement le même que celui de la cellule et la caractéristique globale est théoriquement obtenue par une similitude directe de rapport N_s en tension et N_p en courant. C'est une qualité remarquable que nous exploitons dans la suite pour conduire l'étude de leur comportement au sein des systèmes aussi bien pour les cellules que pour leurs associations.

III.4. COMPORTEMENT ELECTRIQUE DES SOURCES ELECTROCHIMIQUES AU SEIN DES SYSTEMES

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que, dans la mesure où les déséquilibres sont maîtrisés, la caractéristique statique d'une association est similaire à celle de la cellule dans le

rapport $N_s \times N_p$. Cela est moins vrai sur le plan dynamique en raison des interconnexions : câblages inductifs et effets capacitifs parasites. Nous nous intéressons maintenant au caractère source de courant ou source de tension des composants électrochimiques dans le but de définir correctement les architectures de connections entre ces sources et leur environnement système. Mais nous savons de manière générale que ces propriétés sont relatives aux échelles de temps considérées. On peut les définir précisément aux deux extrémités du spectre fréquentiel.

Dans le domaine des hautes fréquences, par définition **[FOCH 4]** :

- ✓ Une source de courant est une source qui ne peut pas subir de discontinuité du courant qui la traverse telle que $\lim_{p \rightarrow \infty} Z(p) = \infty$. Classiquement, une inductance parfaite est une source de courant.
- ✓ Une source de tension est une source qui ne peut pas subir de discontinuité de tension à ses bornes telle que $\lim_{p \rightarrow \infty} Z(p) = 0$. Ainsi, un condensateur parfait est une source de tension, mais avec un condensateur réel, les câblages peuvent faire apparaître un caractère inductif en très haute fréquence.

Dans le domaine des basses fréquences, la caractéristique statique lie de façon rigide la tension au courant et c'est l'allure de cette caractéristique statique qui détermine le comportement :

- ✓ Une source de courant présente une impédance interne élevée
- ✓ Une source de tension présente une impédance interne faible

En outre, cette caractéristique dépend des conditions environnementales, particulièrement la température dont nous avons vu le rôle dans les associations, la pression qui influence particulièrement les réactions chimiques, ou encore l'éclairement déterminant pour la caractéristique électrique d'un générateur photovoltaïque par exemple.

Rappelons également et soulignons qu'un même dispositif peut présenter des comportements différents dans les domaines basses ou hautes fréquences.

III.4.1. Comportement statique du supercondensateur

Le modèle statique simplifié d'un supercondensateur fait apparaître en série avec la capacité idéale une résistance présentant en général une faible valeur devant celle de la charge et causant une chute de tension négligeable devant celle du condensateur. Dans ces conditions, les supercondensateurs, à l'instar des autres types de condensateurs, se comportent donc comme des sources de tension. En effet, la tension aux bornes du condensateur est rigidement liée à l'énergie stockée au sein du composant dont elle constitue une image directe par la relation $W = \frac{1}{2}CV^2$. La présence de cette énergie stockée impose donc de fait la tension, et

c'est par le courant que l'on charge ou décharge le composant, courant que l'on peut imposer par une source de courant extérieure. Un autre problème, déjà décrit, des supercondensateurs est que l'on ne peut pas extraire toute l'énergie sous une puissance donnée en raison de la chute de tension qui en résulte (théorie et plan de Ragone).

Soulignons que le comportement dual du supercondensateur serait offert par une bobine d'inductance supraconductrice permettant de stocker une énergie sous forme magnétique au sein du composant dont le courant est l'image par la relation $W = \frac{1}{2}LI^2$.

III.4.2. Comportement statique de l'accumulateur Lithium-Ion

Avec les accumulateurs, on dispose également d'une énergie stockée au sein même du composant, mais la tension aux bornes ne lui est pas directement liée comme dans les condensateurs. En effet, pour l'illustrer, on peut considérer le modèle statique simplifié d'un accumulateur dans la zone normale de fonctionnement sous la forme d'une tension à vide E en série avec une résistance interne. En général, la résistance interne est faible, bien plus élevée que dans les condensateurs en raison du rôle de l'électrolyte, et la chute de tension qu'elle cause peut être négligée en première approximation. La tension à vide à l'équilibre est régie par loi de Nernst qui comporte un terme principal E^0 qui ne dépend que de la nature du couple rédox concerné et de la température, auquel s'ajoute un terme qui dépend de l'état de l'accumulateur, donc de son état de charge. De plus, hors équilibre, à courant non nul, il s'ajoute les chutes de tension liées aux phénomènes d'activation (loi de Butler Volmer). Il en résulte donc que la tension est principalement déterminée par la nature de l'accumulateur mais varie avec l'énergie stockée et avec le fonctionnement. L'importance de ces variations dépend des technologies et peut atteindre 30%.

Dans l'accumulateur Lithium-Ion, les chutes de tension liées au fonctionnement sont relativement faibles, la tension est donc principalement liée au couple Li^+/Li et à l'énergie stockée dans l'accumulateur. Il se comporte donc comme une source de tension et, en pratique, on pourra commander le courant fourni ou reçu par cet accumulateur en le connectant à une source de courant.

Remarquons, cependant, que l'on recommande une fin de charge à tension imposée afin d'éviter une surcharge, mais la valeur de cette tension est déterminée par la technologie Lithium-Ion (4,1V).

III.4.3. Comportement statique de la pile à combustible

Ainsi que nous l'avons déjà souligné, la pile à combustible réalise une conversion d'énergie chimique - électrique non réversible sans stockage, hormis l'énergie du volume de combustible résiduel dans les canaux d'alimentation. La tension de la pile dépend donc, d'une

part, du couple redox H_2/O_2 , et d'autre part, de l'état de fonctionnement. On ne trouve plus de dépendance à un état de charge. En revanche, en pratique, les chutes de tension liées au fonctionnement hors équilibre, atteignant 50% sur la plage de fonctionnement, équivalent à une résistance interne non négligeable et conduisent à une caractéristique électrique statique assez fortement inclinée (chapitre II). On ne peut donc pas conclure sur une nature intrinsèque de ce générateur : source de tension ? source de courant ? source de puissance ? En fait les trois modes de fonctionnement sont possibles en fonction de l'environnement qui va permettre de les fixer.

III.4.3.1. Fonctionnement en source de tension à courant imposé

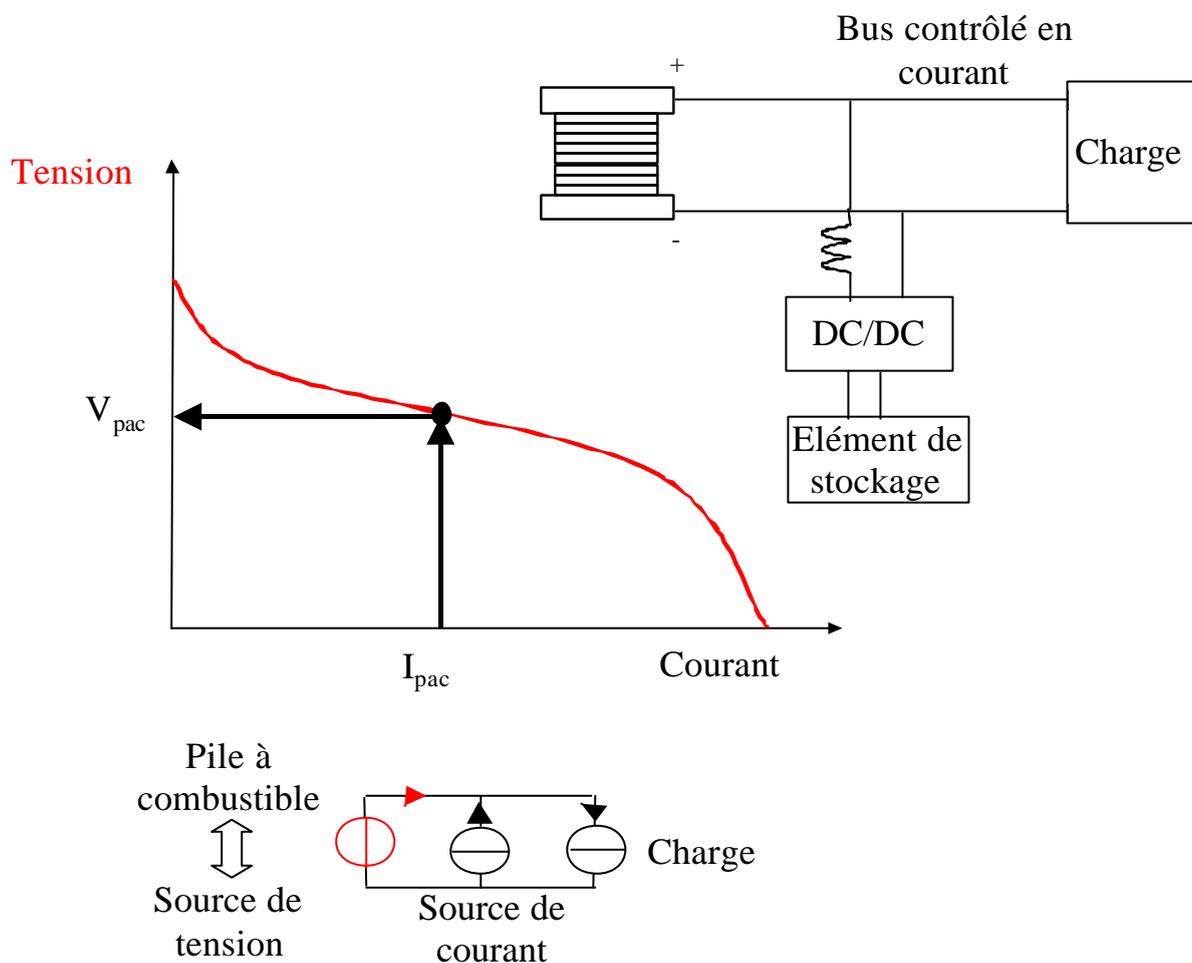


Figure III-39 : Fonctionnement en source de tension d'une pile à combustible avec une source de courant en parallèle

Le fonctionnement en « source de tension » peut être imposé en connectant une source de courant aux bornes de la pile à combustible. Dans ce cas-là, on impose le courant dans la pile. Elle fournit donc une tension au circuit extérieur. Cette architecture suppose que la charge se comporte également comme une source de courant. Par exemple, en associant un élément de stockage, un convertisseur statique continu-continu et une inductance, il est possible de

contrôler la variation du courant de bus continu permettant de forcer le point de fonctionnement de la pile à combustible.

III.4.3.2. Fonctionnement en source de courant à tension imposée

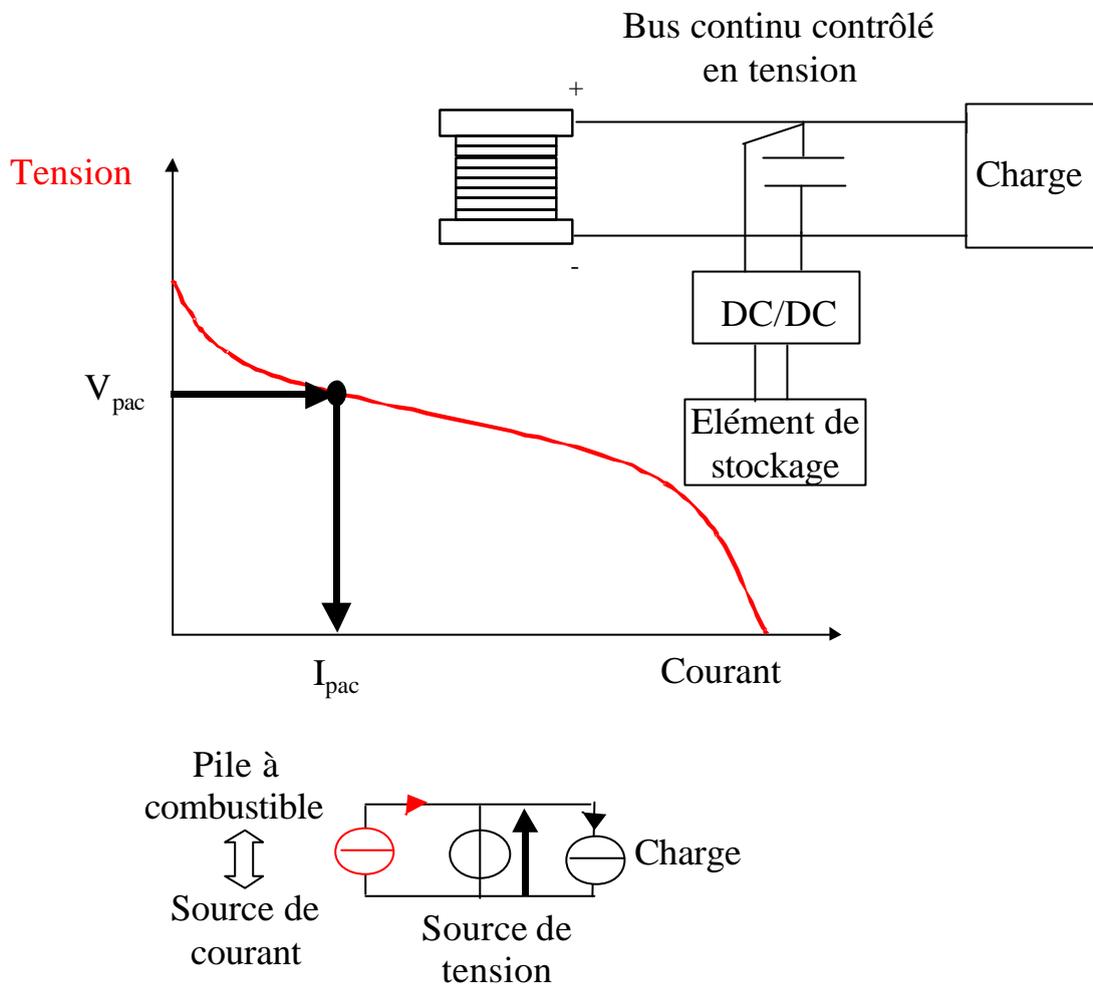


Figure III-40 : Fonctionnement en source de courant d'une pile à combustible avec une source de tension en parallèle

Le fonctionnement en « source de courant » peut être imposé par la mise en parallèle d'une source de tension aux bornes de la pile à combustible. La source de tension impose la tension aux bornes de la pile à combustible et celle-ci répond en fournissant un courant. Elle se comporte bien en source de courant. Cette source de tension peut être réalisée, par exemple, par l'association avec un élément de stockage, d'un convertisseur (continu-continu) et d'un condensateur directement connecté aux bornes de la pile à combustible.

Par ailleurs, avec cette architecture, le fonctionnement à tension imposée à la pile, permet a priori de garantir une meilleure stabilité de la pile vis à vis des phénomènes de noyage sans

emballement.

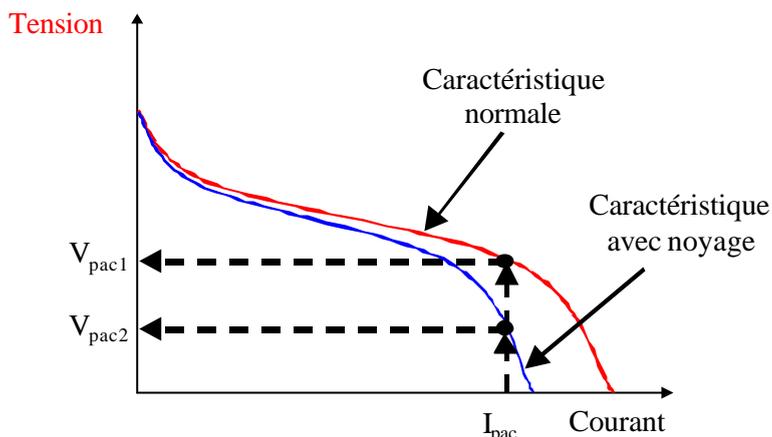


Figure III-41 : Noyage de la pile lors d'un contrôle en courant

En effet, si on suppose un point de fonctionnement où la pile est en limite de noyage, pour une commande en courant de la pile, la tension à ses bornes va décroître mais la quantité d'eau créée va être la même (Figure III-41). On noie complètement la pile jusqu'à une tension nulle voire négative.

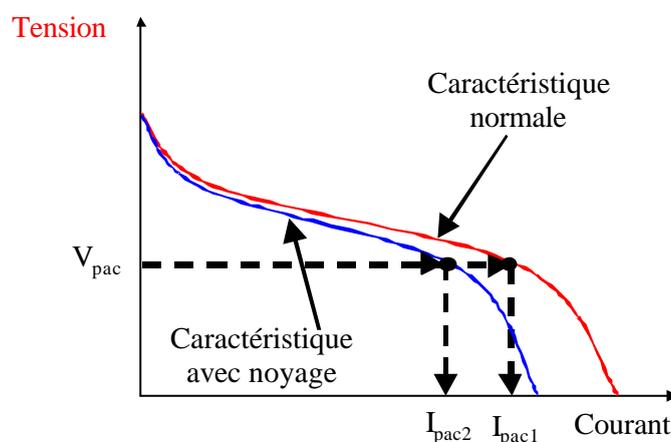


Figure III-42 : Noyage de la pile lors d'un contrôle en tension

En revanche, avec un pilotage en tension, le courant fourni va diminuer au cours du noyage (Figure III-42), on va donc créer moins d'eau : il y a amélioration du fonctionnement. Suivant le type de commande de la pile, on peut contrôler plus ou moins bien son fonctionnement.

III.4.3.3. Fonctionnement à puissance imposée

La puissance absorbée par la charge fixe le point de fonctionnement de la pile lorsqu'on ne lui impose pas sa tension ou son courant. Sur la Figure III-43, nous remarquons qu'a priori, deux points de fonctionnement sont possibles, mais seul un point est stable, à savoir celui à faible courant. On peut aussi dire que la pile fonctionne au fil de la consommation. On obtient, par

exemple, ce mode de fonctionnement en connectant directement en sortie de la pile à combustible un hacheur de type BOOST.

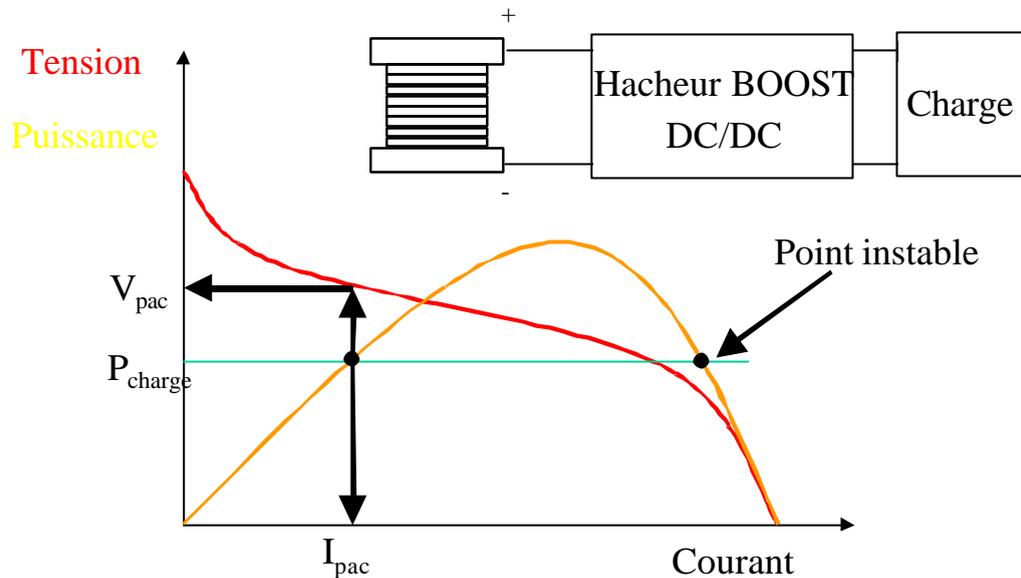


Figure III-43 : Fonctionnement naturel d'une pile à combustible

La nature statique de la pile à combustible n'est donc pas fixée a priori. C'est le circuit extérieur qui la détermine, ce qui permet d'envisager des architectures innovantes et variées pour le contrôle d'une pile à combustible, ainsi que nous le verrons au chapitre IV. Remarquons toutefois que la plage de tension autorisée en tension imposée est limitée par la technologie, soit en pratique entre 0,3 et 1V par cellule.

III.5. CONCLUSION

La mise en œuvre des sources électrochimiques dans les systèmes énergétiques pose plusieurs problèmes spécifiques.

Nous avons rappelé le rôle fonctionnel du stockage qui permet de découpler consommation et production et de réaliser une véritable gestion de l'énergie en optimisant les fonctionnements des sous systèmes.

Nous avons été conduits à distinguer les notions de source d'énergie ou de source de puissance, de façon relative aux constantes de temps caractéristiques imposées par l'environnement du composant, elles-mêmes fonction des missions assignées aux systèmes.

Par ailleurs, il y a lieu de déterminer quelle est l'association optimale des cellules en réseau série/parallèle à adopter. Nous avons donc porté une attention particulière aux propriétés de modularité de ces composants, en mettant à profit le caractère multidomaine des modèles développés assurant un couplage électrique - chimique - thermique fort pour étudier en détails

les conséquences de déséquilibres thermiques dans les associations série ou parallèles de cellules de piles à combustible. Plusieurs résultats intéressants ont ainsi été obtenus. L'association parallèle permet une bonne exploitation en puissance des cellules mais le caractère thermiquement instable de l'association parallèle directe rend préférable une interconnexion indirecte par des convertisseurs statiques adaptés. En association série, un fort déséquilibre thermique peut conduire à une inversion de tension aux bornes d'une cellule « froide ». Il apparaît cependant que, bien que fonctionnant en récepteur, la cellule ne « passe pas » en électrolyseur. De plus, un comportement thermiquement stable de cette association série favorise l'égalisation des températures, mais la répartition naturelle des températures reste cependant non uniforme le long du stack en raison de sa géométrie anisotrope.

Enfin, nous avons analysé le fonctionnement statique des sources électrochimiques au sein du système en fonction de leurs propriétés. Nous avons ainsi posé pour les piles à combustible les notions de fonctionnement à puissance imposée, ou à tension imposée ou à courant imposé, en fonction de l'environnement, des fonctionnements que nous nous proposons d'étudier de façon plus approfondie au chapitre suivant, dans le contexte applicatif plus concret d'un groupe électrogène portable avec stockage.

CHAPITRE IV

CONCEPTION D'UN GROUPE ELECTROGENE A PILE A COMBUSTIBLE

IV.1. INTRODUCTION, OBJECTIFS

Dans le contexte des travaux menés au sein de l'équipe «Système» du LEEI sur les systèmes de conversion d'énergie mettant en œuvre les composants électrochimiques nouveaux de stockage et/ou production décentralisée de l'énergie électrique, nous avons engagé le projet « GESSAPAC » : Groupe Electrogène Statique et Silencieux A Pile A Combustible. Le but est d'aboutir à la réalisation d'un réseau alternatif 127V-50Hz, autonome de petite puissance, utilisant une pile à combustible de type PEM comme source d'énergie principale (au sens défini au chapitre III), mais plus encore de valider les méthodologies et modèles à mettre en œuvre pour étudier ce type de système à caractère très générique. Cette étude a été initiée dans le cadre d'une action incitative du département CNRS - STIC sur le thème de « l'énergie portable ».

Un groupe électrogène remplit précisément la fonction « génération décentralisée d'électricité ». Dans sa version domestique classique à moteur thermique, il présente plusieurs inconvénients. Il est très bruyant et il est surdimensionné pour permettre le démarrage de certains appareils électriques comme les congélateurs ou les pompes, ce qui n'est guère favorable à un rendement nominal pénalisé par principe [TURPIN].

Nous avons vu que la pile à combustible n'est pas affectée par ces inconvénients : silencieuse, un fonctionnement déclassé en sous-régime nominal améliore au contraire son rendement. Cependant, afin d'éviter un surdimensionnement de la PAC pénalisant en terme de coût, nous avons choisi pour le GESSAPAC une structure exploitant deux sources d'énergie électrique aux propriétés complémentaires : une source d'énergie réalisée par la pile à combustible et une source de puissance réalisée, soit par des supercondensateurs, soit par des accumulateurs. L'originalité de l'étude est renforcée par le choix d'un onduleur survolteur pour atteindre la

tension de sortie utile. Naturellement, la pertinence de ces choix doit être confirmée ou infirmée par l'étude.

L'architecture générale de principe que nous avons retenue, justifiée au paragraphe suivant, est représentée sur la figure IV-1.

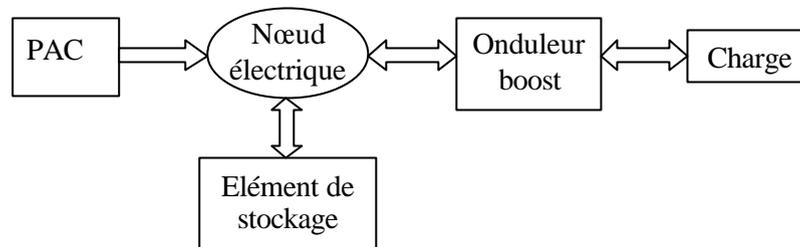


Figure IV-1 : Architecture électrique d'un groupe électrogène à pile à combustible

Il faut naturellement y ajouter les convertisseurs nécessaires à la gestion de l'énergie. On peut y reconnaître une architecture très générique que l'on retrouve dans de très nombreux autres systèmes énergétiques : c'est aussi, par exemple, l'architecture d'une microcentrale autonome ou d'un véhicule hybride série ou encore du véhicule solaire que nous présentons au chapitre suivant. Elle rassemble donc une bonne part des problèmes posés par une démarche de « **conception simultanée : architecture/gestion d'énergie/dimensionnement** » :

- ✓ quelle architecture pour interconnecter les différents éléments ?
- ✓ quelle gestion d'énergie associée en fonction de profils de consommation, combien de degrés de liberté énergétiques et combien de convertisseurs ?
- ✓ quel niveau de tension continue, quel empilement optimal de cellules de pile à combustible ?
- ✓ quelle solution pour obtenir la tension normalisée de 230V, quelle électronique de puissance ouvrant sur des solutions originales (transformateur, structures survoltrices) ?
- ✓ quel stockage d'appoint, si nécessaire, pour démarrer, monter la pile en température, fournir les appels de puissance, offrir une réversibilité, passer la puissance fluctuante (Plomb-Acide, Lithium-Ion, supercondensateur) ?
- ✓ quels dimensionnements des composants ?
- ✓ quel approvisionnement en combustible en amont (hydrogène, reformeur...)

Ajoutons un objectif de réalisation d'un démonstrateur du groupe électrogène GESSAPAC à partir du matériel disponible au laboratoire (pile à combustible PEM, accumulateur Lithium-Ion et supercondensateurs) qui participe à l'élaboration d'un cahier des charges réaliste.

IV.2. ANALYSE DE LA PROBLEMATIQUE

IV.2.1. Architectures et degrés de liberté [SIFFLET]

L'utilisation de deux sources d'alimentation, une principale d'énergie et une de puissance (voir définition chapitre III), impose de nouvelles structures de gestion de l'énergie électrique. Pour choisir la topologie qui sera utilisée dans le groupe électrogène, il est indispensable d'étudier les avantages et les inconvénients des différentes solutions envisageables. L'utilisation d'une pile à combustible fixe des contraintes différentes de celles rencontrées avec des batteries d'accumulateurs. Tout d'abord, la tension et le courant de la pile sont liés rigidement par une caractéristique statique relativement fixe dans le temps car il n'y a pas de phénomène de décharge (chapitres I et III). De plus, la pile n'offre pas de réversibilité instantanée en puissance : son courant est unidirectionnel et si l'on veut récupérer de l'énergie, il faudra disposer d'un élément de stockage. Enfin, la dynamique imposée à la pile ne doit pas être trop rapide, pour éviter les changements d'humidification difficiles à contrôler ou même des noyages.

Au vu de ces quelques éléments, il est indispensable d'utiliser un élément de stockage pour permettre, non seulement les pics de puissance, notamment au démarrage, mais également la réversibilité en courant.

On peut alors proposer l'architecture générale suivante :

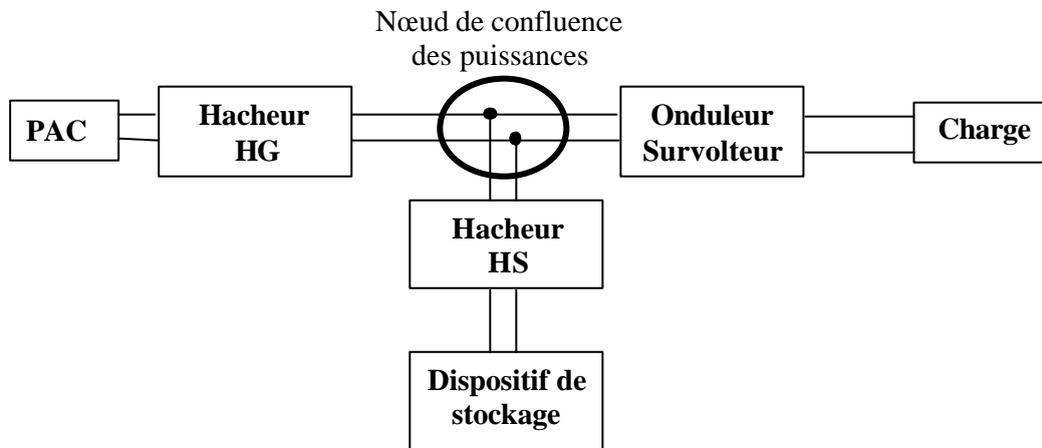


Figure IV-2 : Architecture électrique générale d'un groupe électrogène à pile à combustible avec stockage

Le bus à courant continu constitue une colonne vertébrale énergétique habituelle dans ce type de système, il constitue un **nœud de confluence des puissances électriques du producteur, du consommateur et du stockage**, puissances dont la répartition se fait sous le contrôle dynamique de la **gestion de l'énergie** au sein du système **grâce aux degrés de liberté offerts par le stockage et les différents convertisseurs**.

Il se représente comme une **jonction « 0 » équipotentielle** en bond graph.

Remarquons que l'ensemble « dispositif de stockage associé au hacheur HS » peut être piloté

pour constituer un dispositif de stockage idéal à tension contrôlée (Chapitre III), mais de nombreuses autres stratégies sont possibles. Ce pilotage à tension contrôlée est étudié en détail au chapitre V.

On peut supposer que l'onduleur dispose d'une variable permettant de régler une consommation énergétique correspondant au service demandé qui la détermine. L'architecture générale proposée procure donc deux degrés de liberté énergétiques par les convertisseurs continu / continu HG et HS. On peut chercher à en réduire la complexité sur des applications particulières. En effet le partage de la puissance entre la PAC et le dispositif de stockage ne nécessite qu'un seul degré de liberté a priori.

On peut alors distinguer et envisager plusieurs solutions :

- ✓ architecture à deux degrés de liberté avec les convertisseurs HG et HS ;
- ✓ architecture à un degré de liberté avec connexion directe du stockage au nœud, la PAC étant associée au convertisseur HG ;
- ✓ architecture à un degré de liberté avec connexion directe de la PAC au nœud, le stockage étant associé au convertisseur HS.
- ✓ architecture à zéro degré de liberté avec connexions directes de la PAC et du stockage au nœud.

Une étude systématique de ces solutions candidates a été menée à bien. Précisons que le dimensionnement des éléments de filtrage, inductances et capacités, est également déterminant dans le bilan comparatif, il doit donc y être intégré.

IV.2.2. Elévation de tension

La conversion de tension DC/AC constitue une fonction incontournable de l'électronique de puissance [FOCH 1][FOCH 2]. Les domaines d'applications sont des plus variés. Les plus connus demeurent les alimentations de secours et la variation de vitesse des machines à courant alternatif. La forte évolution de cette fonction s'est appuyée, d'une part, sur le développement de composants semi-conducteurs entièrement commandables (amorçage et blocage), puissants, robustes et rapides, et d'autre part, sur l'utilisation quasi-généralisée des techniques dites de « Modulation de Largeur d'Impulsion » (MLI) ; ces dernières s'appuyant sur les performances en fréquence de découpage permises par les premiers.

Un exemple de configuration typique à fréquence fixe est celui de l'onduleur de tension pour les alimentations de secours qui permet de pallier les défaillances d'un réseau alternatif en recréant un système équilibré de tensions alternatives à partir de batteries. A noter que les applications de production décentralisée d'énergie électrique (absence du réseau principal d'alimentation) à partir de sources diverses (pile à combustible, générateur photovoltaïque, aérogénérateur...) constituent un domaine de prédilection pour l'onduleur de tension. En effet, la majorité de ces sources fournissent l'énergie électrique sous forme d'un bus de tension

continu généralement basse tension.

Néanmoins, le caractère dévolteur de l'onduleur de tension représente une limitation pour la tension aux bornes de la charge lorsque la source continue est basse tension. D'une façon générale, lorsque l'on souhaite obtenir des tensions, côté alternatif, supérieures à la tension du bus continu, deux solutions sont couramment utilisées. La première solution met en œuvre deux convertisseurs (un hacheur survolteur et un onduleur) en cascade [FOCH 3][CACERES] (Figure IV-3). Cette configuration présente l'inconvénient d'utiliser des interrupteurs et des circuits de commande supplémentaires. De plus, elle engendre des pertes dans ces interrupteurs et affecte donc le rendement global de la chaîne de conversion.

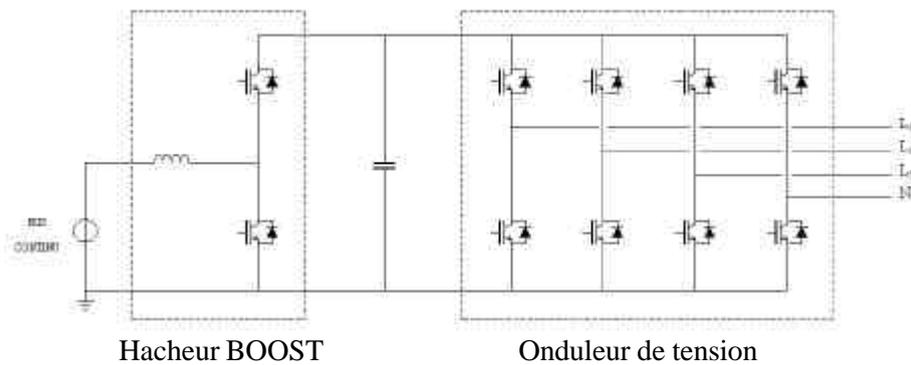


Figure IV-3 : Hacheur survolteur associé à un onduleur de tension MLI

Une deuxième solution utilise un transformateur élévateur placé en aval de l'onduleur de tension (Figure IV-4). Outre l'avantage de posséder une isolation galvanique entre la source d'entrée et la charge, le rapport de transformation du transformateur apporte un degré de liberté supplémentaire dans l'étape de conception. Cependant, le principal inconvénient de cette structure réside dans l'utilisation d'un transformateur basse fréquence (50 Hz) lourd et encombrant.

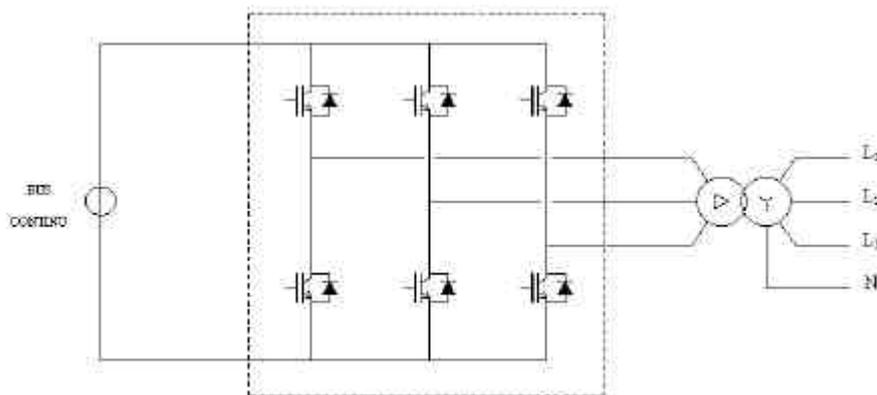


Figure IV-4 : Onduleur de tension MLI + transformateur basse fréquence

Les deux structures précédentes utilisent un onduleur dévolteur qui oblige à rajouter un étage supplémentaire d'élévation. Dans ce contexte, l'onduleur survolteur peut être considéré comme étant une solution qui permet de répondre à cette double fonction, à savoir la fonction survolteur et la fonction onduleur avec un seul convertisseur. Les architectures envisagées seront ainsi basées sur l'utilisation d'un onduleur différentiel survolteur dans ce chapitre.

IV.2.3. Cahier des charges du démonstrateur

Adoptant comme objectif la réalisation d'un démonstrateur du groupe électrogène à partir du matériel disponible au laboratoire (pile à combustible PEM et supercondensateurs), nous avons retenu un cahier des charges réaliste pour réaliser un groupe électrogène de faible puissance délivrant un réseau alternatif monophasé normalisé. Le cahier des charges est ainsi :

Puissance nominale du groupe	200W
Tension de sortie nominale, tension alternative monophasée	127V _{eff} / 50Hz
Tension d'entrée à vide (pile à combustible)	19V
Tension d'entrée nominale (pile à combustible)	13V
Courant d'entrée nominal (pile à combustible)	15A
Ondulation maximale de la tension de sortie	5%
Ondulation maximale du courant dans les inductances	10%
Fréquence de découpage	20kHz

La difficulté a été de fixer une puissance transitoire maximale afin de dimensionner l'élément de stockage associé à notre pile à combustible. Si l'on prend l'exemple de groupes électrogènes de faibles puissances destinés à alimenter des charges de type congélateurs ou pompes, il est nécessaire de disposer au démarrage d'une puissance transitoire de l'ordre de 3 à 4 fois la puissance nominale. Les groupes électrogènes diesels, technologie dominante (98%) dans cette gamme de puissances et d'applications, sont surdimensionnés pour permettre de tels démarrages. C'est l'ordre de grandeur qui a été retenu pour le cahier des charges, 600W transitoirement, soit un courant transitoire égal à 3 fois le courant nominal pendant 10 s.

Dans un premier temps, nous présentons l'étude de l'onduleur différentiel survolteur, puis nous comparons les performances des architectures possibles.

IV.3. ETUDE DE L'ONDULEUR ELEVATEUR DE TENSION

IV.3.1. Principe de l'onduleur survolteur

Le principe de cet onduleur est présenté dans [FLUMIAN]. Nous rappelons brièvement son principe, ses avantages et ses inconvénients.

Le hacheur survolteur est un convertisseur, assurant le transfert d'énergie d'une source de courant vers une source de tension, dont la tension de sortie V_C est supérieure à la tension d'entrée V_E (d'où l'appellation de convertisseur élévateur ou encore survolteur) (Figure IV-5). Il est essentiellement utilisé pour la conversion DC/DC (on parle souvent de hacheur parallèle).

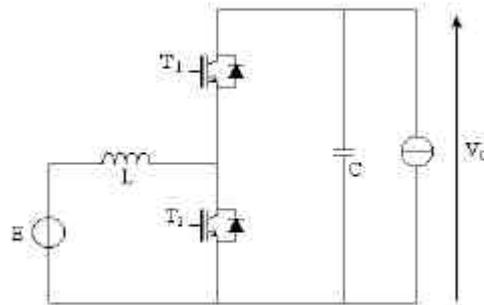


Figure IV-5 : Convertisseur de type survolteur ou BOOST

Toutes les structures de type onduleur résultent de l'association de cellules de commutation, qu'elles soient élémentaires (deux niveaux) ou plus complexes (multiniveaux). Dans tous les cas, la tension de sortie de ces cellules ne peut évoluer qu'entre zéro et une valeur maximale E_{\max} qui dépend de la structure choisie. Avec une seule cellule, il est possible de générer une onde de tension $V_1(t)$ comportant une composante alternative, mais obligatoirement superposée à une composante continue (généralement $E + E_{\text{alternatif}}/2$ pour obtenir la dynamique de variation maximale de la composante alternative). Pour éliminer cette dernière composante vis-à-vis de la charge, il est indispensable d'utiliser des montages différentiels.

Tout élément susceptible de générer une tension $V_2(t)$, continue ou non, capable de s'opposer à $V_1(t)$ permet de remplir les conditions du mode différentiel. Dans les faits, $V_2(t)$ est éventuellement une tension continue de valeur $E + E_{\text{alternatif}}/2$ et le plus souvent, la tension découpée d'une autre cellule, dont le point de repos vis-à-vis de la modulation est aussi $E + E_{\text{alternatif}}/2$.

Dans ce contexte, nous pouvons alors imaginer une fonction de conversion directe DC/AC en tension à partir de deux convertisseurs de type survolteur.

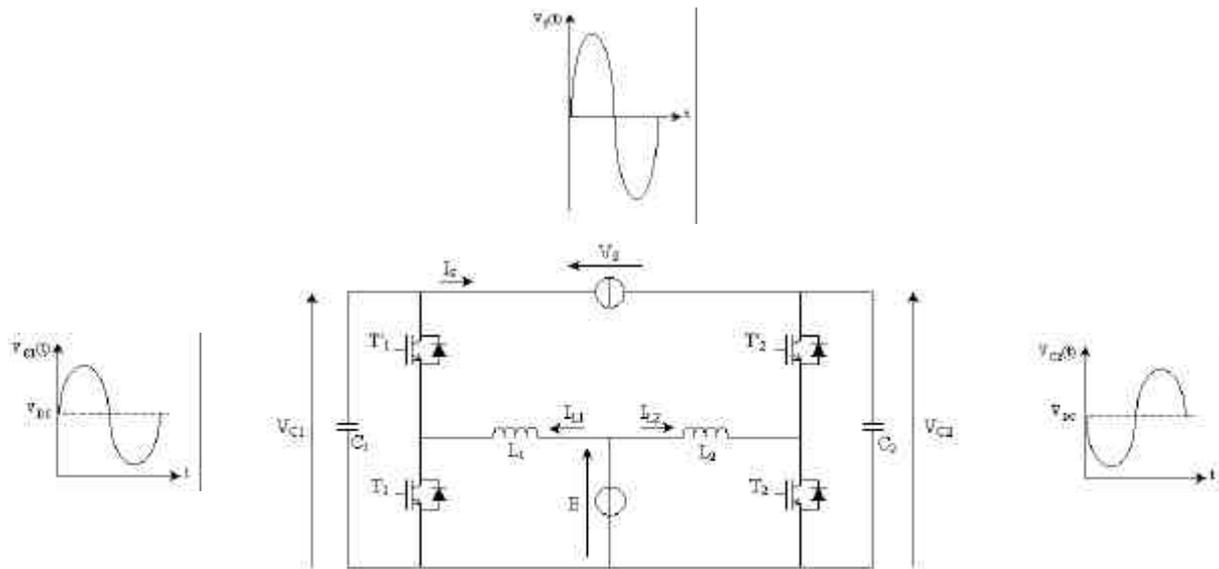


Figure IV-6 : Topologie de l'onduleur survolteur (version monophasée)

L'onduleur survolteur (Figure IV-6) est ainsi basé sur le principe d'un montage différentiel. On associe de deux convertisseurs « survolteur » fournissant chacun une tension continue et une composante sinusoïdale en opposition de phase. Soit :

$$V_{C1}(t) = V_{DC} + V_{\max} \sin \omega t \quad (\text{IV-1})$$

$$V_{C2}(t) = V_{DC} - V_{\max} \sin \omega t \quad (\text{IV-2})$$

La tension en sortie de l'onduleur est :

$$V_s(t) = V_{C1}(t) - V_{C2}(t) = 2V_{\max} \sin \omega t \quad (\text{IV-3})$$

La Figure IV-7 illustre les courbes obtenues par simulation avec le logiciel PSIM pour $(V_s)_{\text{eff}} = 127\text{v}$ et $f = 50\text{Hz}$.

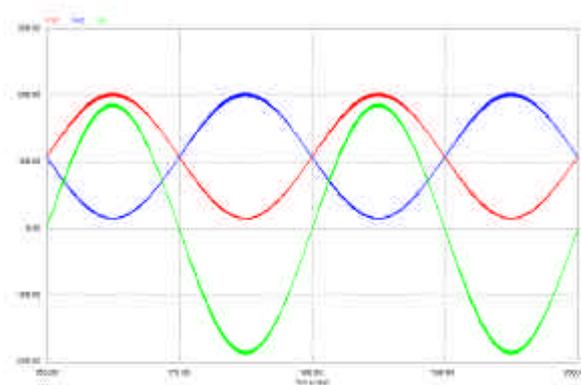


Figure IV-7 : Courbes de simulation pour l'onduleur survolteur monophasé

IV.3.2. Dimensionnement, avantages et inconvénients

Une étude complète de ce type d'onduleur est réalisée dans la référence [FLUMIAN]. Elle donne toutes les formules de dimensionnement des inductances et des capacités. Pour notre application les valeurs déterminées sont :

$$L = \frac{aE}{i_{L \max} \cdot f_{dec}} \quad (\text{IV-4})$$

Application numérique : $L = 125 \text{ mH}$

$$C = \frac{aI_s}{V_{C \max} \cdot f_{dec}} \quad (\text{IV-5})$$

Application numérique : $C = 22 \text{ mF}$

Le premier avantage de cette topologie est qu'elle se limite à un seul étage sans transformateur, ce qui laisse présager d'une bonne compacité. En revanche, il n'est pas possible de conclure en ce qui concerne son rendement (pas d'estimation précise de sa valeur à ce jour).

Le second avantage est sa modularité aussi bien au niveau de la puissance que de la commande, propre au convertisseur survolteur. Dans un premier temps, elle peut être exploitée pour passer de la version monophasée à la version triphasée avec ou sans neutre disponible. Dans un deuxième temps, elle serait exploitable pour diviser la puissance traitée pour chaque phase. Dans un troisième temps, elle permettrait l'insertion d'éléments de stockage.

L'inconvénient majeur de l'onduleur survolteur est le sur-dimensionnement des composants dû à sa non linéarité intrinsèque par rapport à l'onduleur MLI dont le caractère intrinsèque est linéaire ; ce qui rend cette solution, a priori, moins attractive d'un point de vue économique par rapport à l'onduleur MLI. Mais cela reste à chiffrer sur différentes gammes de puissance.

IV.3.3. Modélisation et simulation

Le modèle bond graph du hacheur survolteur élémentaire sera décrit dans le chapitre V. On réalise l'onduleur comme sur la Figure IV-9 par association de deux hacheurs survolteurs montés en différentiel.

Les valeurs des paramètres des régulations sont calculées dans la référence [FLUMIAN]. Pour chaque hacheur, il y a une régulation de courant interne et une boucle de tension cascade comme décrit dans le chapitre V. Nous trouvons :

✓ Pour la boucle de tension :

$$t_i = 550 \text{ ms} \quad K = 0,1 \quad (\text{IV-6})$$

✓ Pour la boucle de courant :

$$t_i = 55\text{ms}$$

$$K = 5$$

(IV-7)

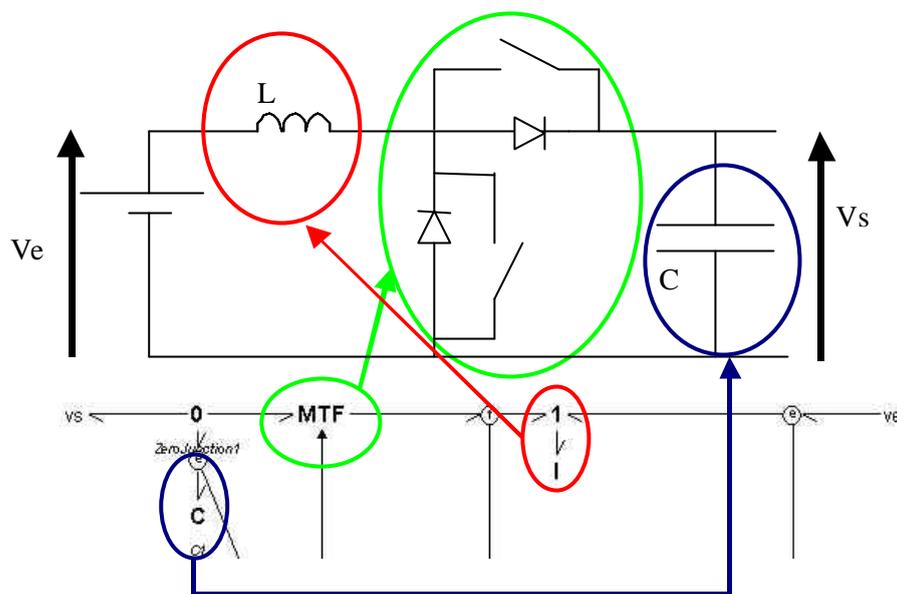


Figure IV-8 : Schéma bond graph d'un hacheur survolteur

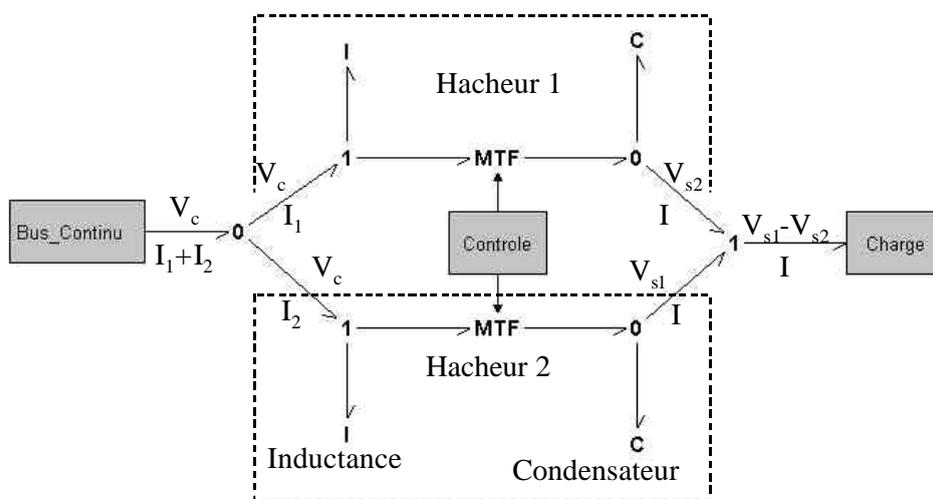


Figure IV-9 : Schéma bond graph de l'onduleur survolteur

La Figure IV-10 montre les tensions délivrées par chaque hacheur survolteur et la tension totale. Les paramètres de simulations sont les suivants :

$$P_{ch} = 195\text{W (charge résistive: } R_{ch} = 80\Omega)$$

$$V_{ch} = 127V_{\text{eff}} (50\text{Hz})$$

$$f_{\text{déc}} = 20\text{kHz}$$

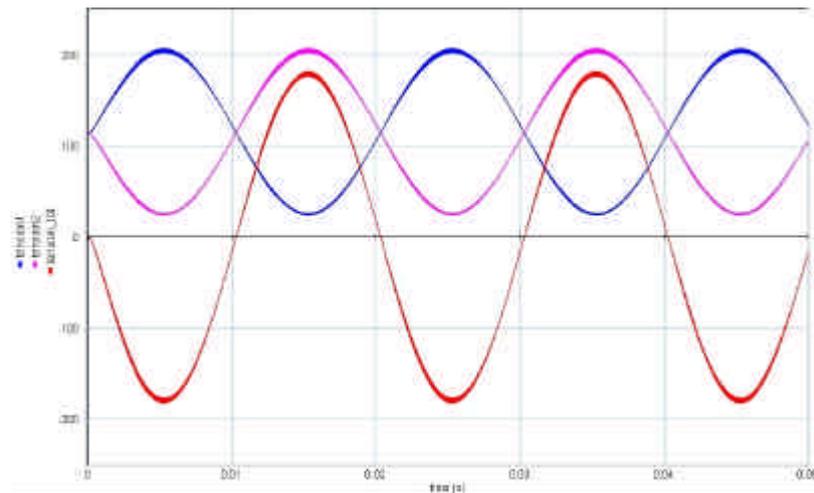


Figure IV-10 : Tension de l'onduleur survolteur à puissance nominale

La Figure IV-11 montre les courants simulés dans les inductances des hacheurs survolteurs. Outre le découpage, la forte non linéarité du convertisseur apparaît clairement.

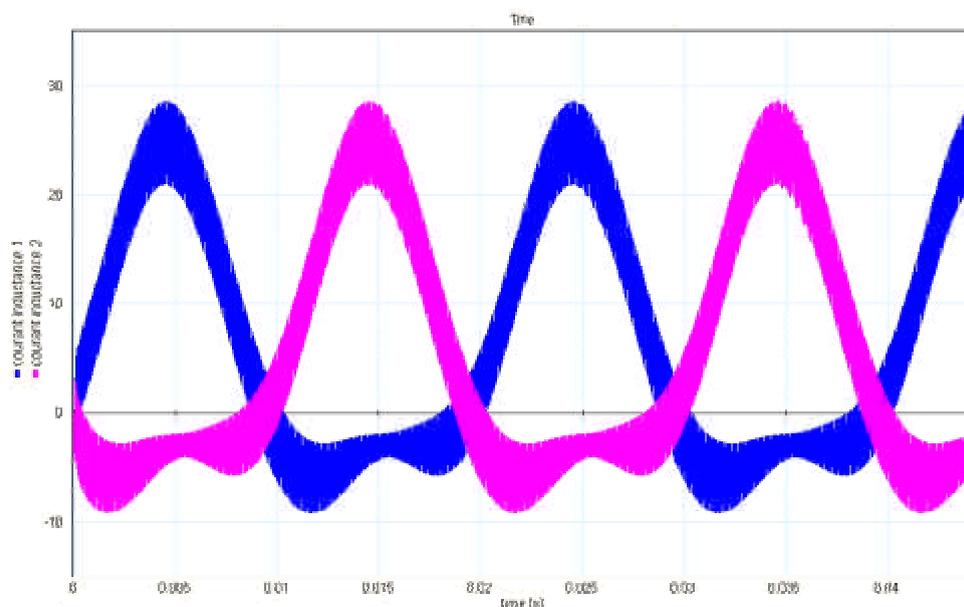


Figure IV-11 : Courants dans les inductances de l'onduleur survolteur à puissance nominale

Le modèle bond graph donne les mêmes résultats que le modèle développé sous Psim dans la référence [FLUMIAN]. Mais, l'intérêt de ce nouveau modèle est l'interconnexion directe possible avec les modèles de sources électrochimiques déjà développés. La simulation de l'ensemble du groupe électrogène avec un modèle bond graph est maintenant réalisable.

IV.4. ETUDE DES ARCHITECTURES ENVISAGEABLES

Il est important de noter que les pertes dans les architectures sont négligées sauf quand

cela est précisé, car pertinent pour l'étude conduite. De plus, nous emploierons le terme de « supercondensateur » même pour désigner une association série de plusieurs supercondensateurs. Enfin, la température de la pile est supposée constante.

IV.4.1. Architecture à zéro degré de liberté

La pile à combustible et l'élément de stockage sont associés directement en parallèle sur le bus continu. Pour avoir une tension de sortie de $127V_{eff}$, il faut obligatoirement un étage survolteur. Nous utilisons un onduleur survolteur.

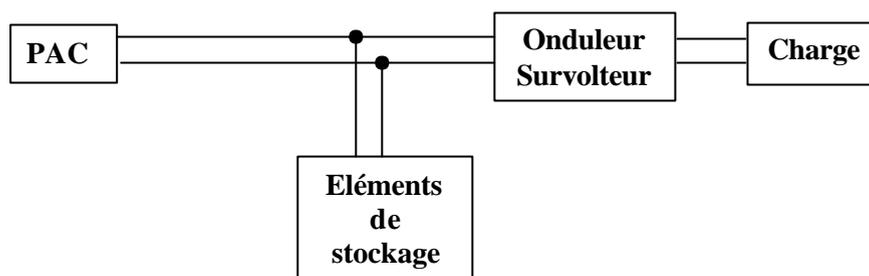


Figure IV-12 : Structure « directe » à zéro degré de liberté

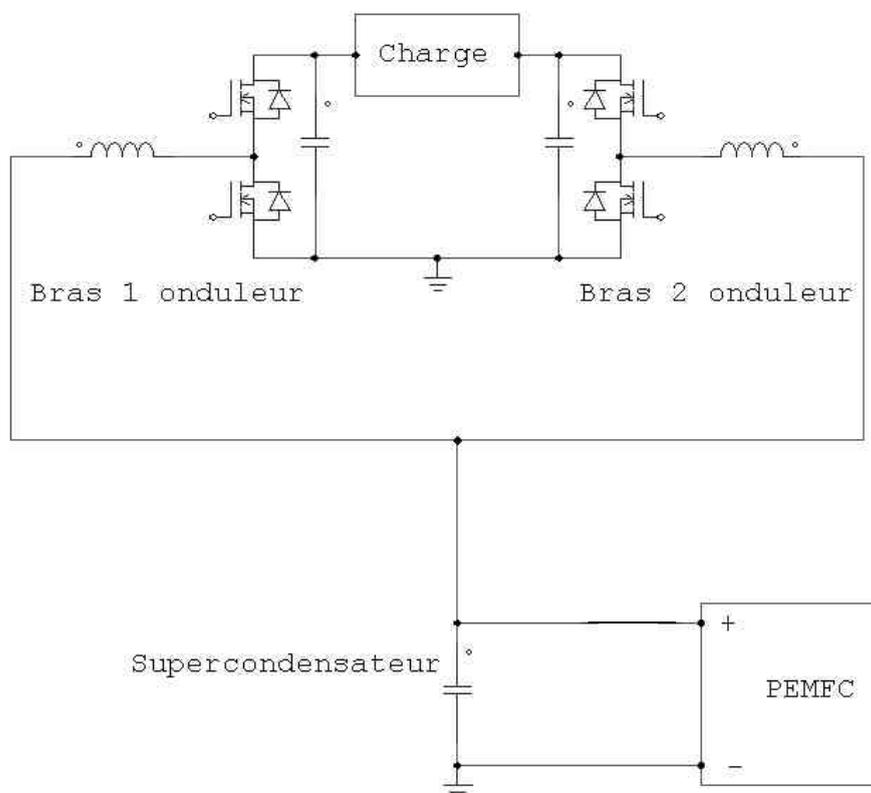


Figure IV-13 : Schéma électrique complet du groupe électrogène avec un contrôle en tension de la pile

Les supercapacités ou les accumulateurs fixent le point de fonctionnement en tension de la

pile. Le courant de la pile est donc fixé par la tension de bus. Lors d'une variation du courant de la charge, c'est l'élément de stockage qui fournit le surplus de courant. En cas de décharge des accumulateurs, il y a une modification du point de fonctionnement : une augmentation du courant de la pile, d'où une recharge des accumulateurs, ce qui donne donc une auto-régulation de la tension du bus continu (Figure IV-14).

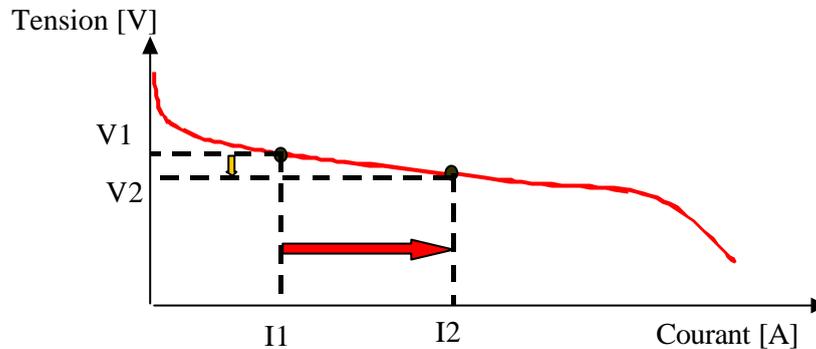


Figure IV-14 : Augmentation du courant fourni par la pile au cours d'une décharge des éléments de stockage

Nous avons étudié par simulation ce fonctionnement avec un supercondensateur idéal qui est supposé être préchargé à 19,5V.

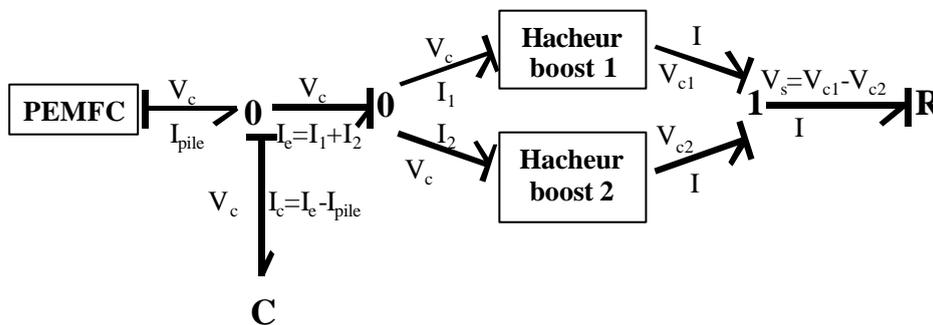


Figure IV-15 : Schéma bond graph de l'architecture directe

La tension de la pile doit varier entre 20V et 12V. Le choix du supercondensateur est un compromis entre la puissance qu'il doit fournir lors des pics de puissance et la dynamique de variation de la tension de la pile à combustible. Nous avons choisi 2F et il est préchargé à 19,5V. Nous nous plaçons à une puissance de 116W pour le régime nominal avec un à-coup de charge de 203 W à partir de 4s et pendant 200ms et un autre à-coup de charge de 264W à partir de 8,7s et pendant 100ms. Le supercondensateur a ici deux rôles : fournir la puissance pendant le démarrage de la pile, et fournir le surplus de puissance du à l'à-coup de charge. Pour les simulations de ce chapitre nous avons pris des paramètres différents du chapitre II, la surface de la cellule est supposé plus importante 100 cm².

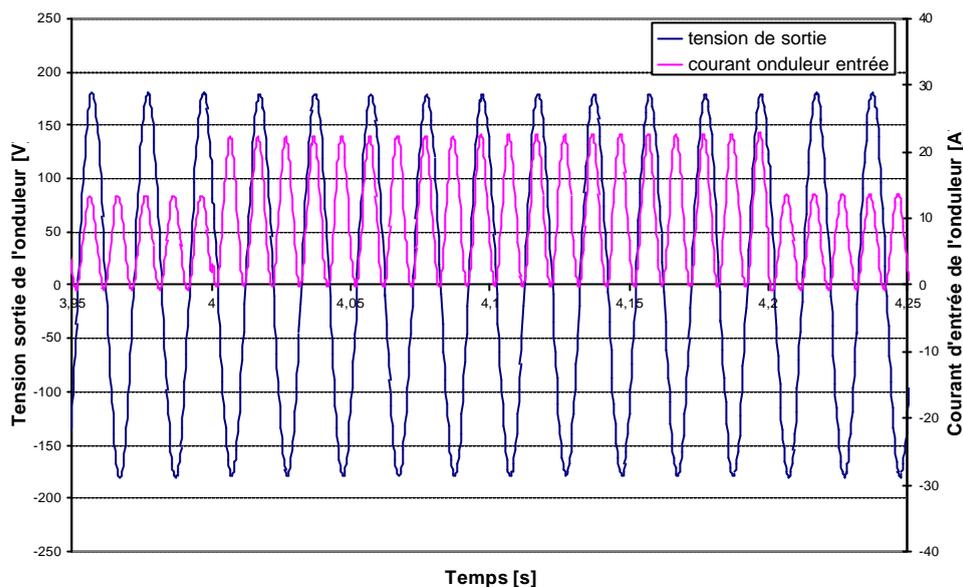


Figure IV-16 : Tension de sortie et courant d'entrée de l'onduleur dans l'architecture directe (zoom sur le premier à-coup de charge)

La Figure IV-16 montre le fonctionnement normal de l'onduleur avec une tension de sortie de $127V_{eff}$ et un à-coup de charge qui provoque un brusque appel de courant à l'entrée de l'onduleur. La tension de sortie est faiblement modifiée par la modification de la charge.

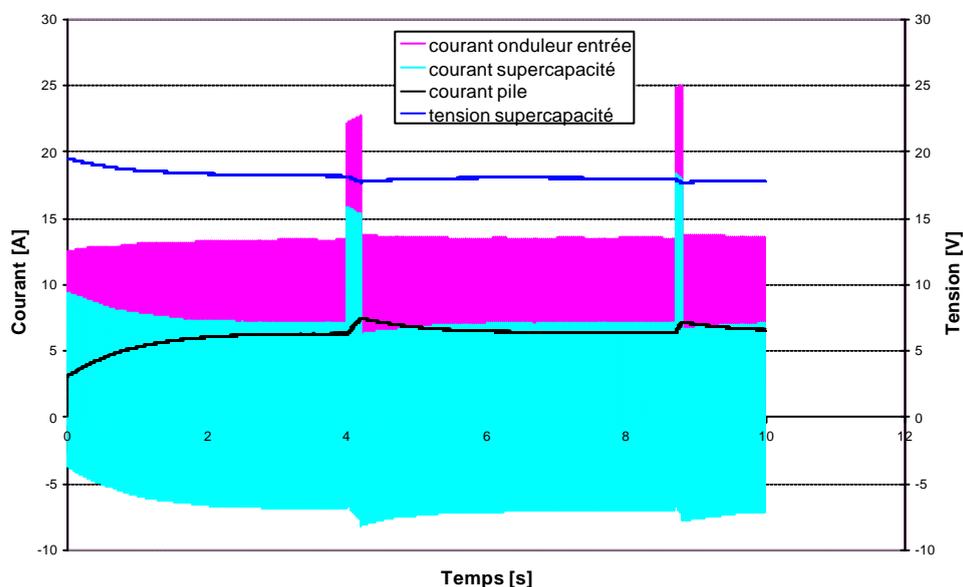


Figure IV-17 : Comparaison des différents courants et tension du supercondensateur dans l'architecture directe

Sur la Figure IV-17, nous voyons clairement que le courant de la pile est quasiment constant même lors des à-coups de charge. C'est le supercondensateur qui fournit le courant à l'onduleur. Mais, pour fournir ce courant le supercondensateur se décharge et sa tension

chute, ce qui entraîne une augmentation du courant fourni par la pile : il y a bien une autorégulation du point de fonctionnement. Au démarrage, on voit le courant d'entrée augmenter lentement : en fait, la tension imposée à la pile est trop grande, le supercondensateur se décharge pour arriver à un point de fonctionnement autour de 3s (ce temps de démarrage est fonction de la tension de précharge du supercondensateur et de sa capacité).

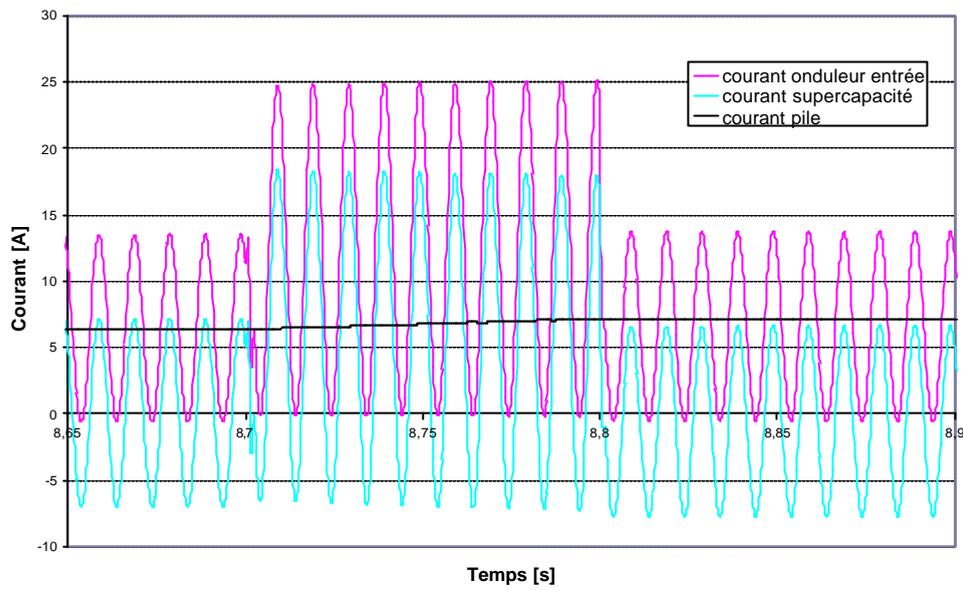


Figure IV-18 : Zoom sur les courants lors du deuxième à-coup de charge dans l'architecture directe

La Figure IV-18 confirme la remarque précédente : le courant de la pile reste quasiment constant. Le supercondensateur joue bien son rôle de filtrage de la puissance.

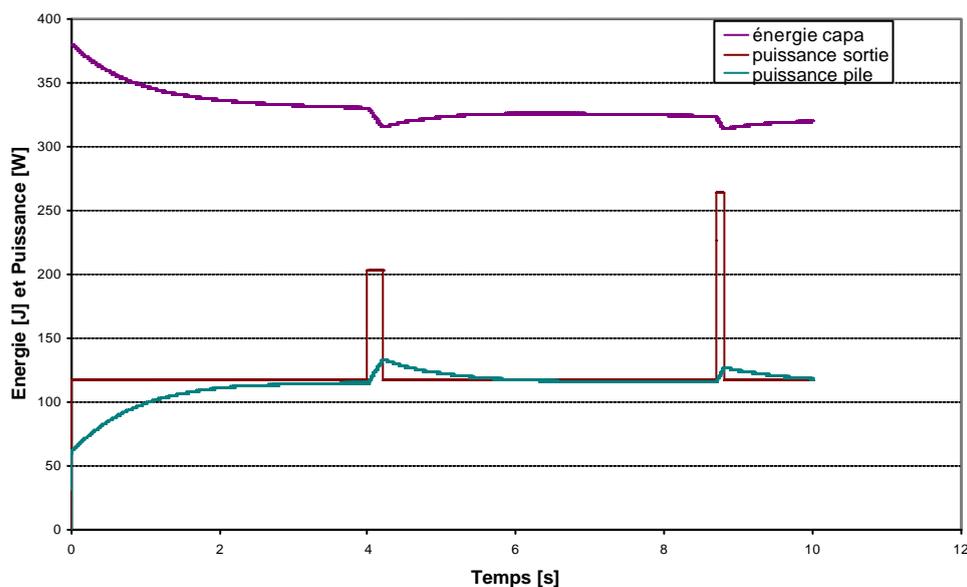


Figure IV-19 : Puissance fournie par la pile et énergie du supercondensateur

Nous observons sur la Figure IV-19 que la puissance de la pile est peu modifiée par l'à-coup de charge. Mais, comme le supercondensateur se décharge, la puissance de la pile augmente naturellement pour le recharger (Figure IV-14). Il y a bien une autorégulation du système.

✓ **Avantages :**

- Il n'y a aucun convertisseur intermédiaire : la fiabilité est meilleure.
- Il n'y a pas de gestion de l'énergie par la commande (simplicité). **La «gestion» se fait lors du dimensionnement des composants.**
- Lors d'un pic de puissance en sortie, l'élément de stockage se décharge et sa tension diminue, ce qui provoque une augmentation du courant fourni par la pile pour recharger l'élément. Nous sommes ici dans le cas d'un contrôle fonctionnement de la pile à tension imposée, mais voir remarques ci-dessous.

✓ **Inconvénients :**

- Il n'y a pas de contrôle et de réglage de la tension du bus continu. La tension dépend du courant, donc de la puissance de sortie.
- Il n'y a pas de gestion de l'énergie par la commande. La gestion se fait lors du dimensionnement des composants. Le groupe électrogène est difficilement polyvalent.
- Si l'élément de stockage se décharge trop, et si la tension devient trop faible, il y a risque de destruction de la PAC.
- Cette architecture pose un problème au démarrage dans le cas d'une utilisation de supercondensateurs (un système de précharge est à prévoir).

Cette structure semble donc peu intéressante avec des supercapacités à cause de la précharge au démarrage, mais intéressante avec des accumulateurs. On peut imaginer que cette structure sera correcte pour les domaines de faibles puissances avec des supercapacités qui se chargent très vite. Toutefois, les études sur la pile montrent qu'il est difficile d'avoir des points de fonctionnement fixes dans le temps : en partie à cause des variations de températures, mais également en raison du taux d'humidification de la membrane. Il paraît donc plus sûr de contrôler le courant ou la tension de la pile à combustible avec d'autres architectures.

IV.4.2. Architecture à un degré de liberté à connexion directe du stockage

La pile à combustible est connectée au nœud par le convertisseur statique HG, l'élément de stockage lui étant relié directement.

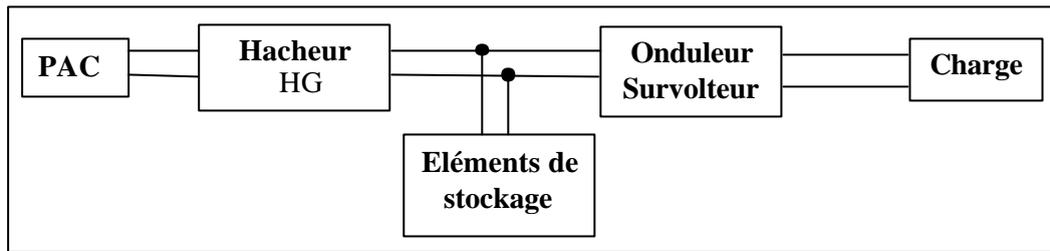


Figure IV-20 : Structure avec l'élément de stockage en direct

Le problème principal de cette architecture est la gestion d'énergie dans le cas de supercondensateurs. En effet, si on utilise un hacheur survolteur pour avoir une tension de bus continu compatible avec l'onduleur, il faut que la tension des supercondensateurs reste au dessus de la tension de la pile. Il en résulte une mauvaise utilisation de l'énergie car :

$$W = \frac{1}{2}CV^2 \quad (\text{IV-8})$$

Avec

- ✓ C : capacité du condensateur [F]
- ✓ V : tension du condensateur [V].

Si on suppose par exemple que la tension minimale de fonctionnement de l'onduleur dévolteur est de $\frac{V}{2}$, on a alors une énergie réellement utilisée :

$$\Delta W = \frac{1}{2}CV^2 - \frac{1}{2}C\left(\frac{V}{2}\right)^2 = \frac{3}{4}\left(\frac{1}{2}CV^2\right) \quad (\text{IV-9})$$

On surdimensionne les supercondensateurs puisque l'on n'utilise que 75% de l'énergie.

Dans le cas où l'on remplace les condensateurs par des accumulateurs Lithium-Ion, la tension du bus n'est plus variable. Cette architecture est alors très robuste et sûre, autant pour la pile que pour l'onduleur. La simulation de cette architecture n'apporte rien de nouveau. Elle n'est donc pas décrite dans ce travail, mais nous pouvons dresser un bilan des avantages et inconvénients.

✓ **Avantages :**

- Pour une puissance donnée, on peut garder un point de fonctionnement stable pour la pile.
- Il est possible de contrôler le courant dans la pile d'où une protection de celle-ci. De plus, si le convertisseur est unidirectionnel, il n'y a pas de risque de courant négatif dans la pile.
- L'étage survolteur peut être le hacheur. Un onduleur classique peut être alors utilisé.

- Le hacheur est dimensionné pour le courant moyen, il ne voit pas les pics de puissance.
- Si des supercapacités sont utilisées et qu'elles sont trop déchargées, il est possible de changer le point de fonctionnement de la pile pour les recharger.

✓ **Inconvénients :**

- La tension de bus est variable, fortement avec des supercondensateurs, et faiblement avec des accumulateurs, ce qui peut entraîner un surdimensionnement de l'onduleur.
- Il y a une mauvaise gestion de l'énergie dans le cas de supercondensateur.
- La puissance moyenne transite dans le convertisseur, ce qui génère des pertes en permanence.
- Il faut beaucoup de cellules de stockage en série pour avoir une tension de bus suffisante. Non seulement cela augmente les pertes résistives, mais de plus, les éventuels systèmes d'équilibrage des tensions diminuent également le rendement de l'ensemble. Dans notre cas là, le bus continu est un bus 200V et il faudrait par exemple 66 supercondensateurs en série pour tenir cette tension.

IV.4.3. Architecture à un degré de liberté à connexion directe de la PAC

La pile à combustible est directement connectée sur le bus continu, par contre l'élément de stockage est relié au bus par un convertisseur statique.

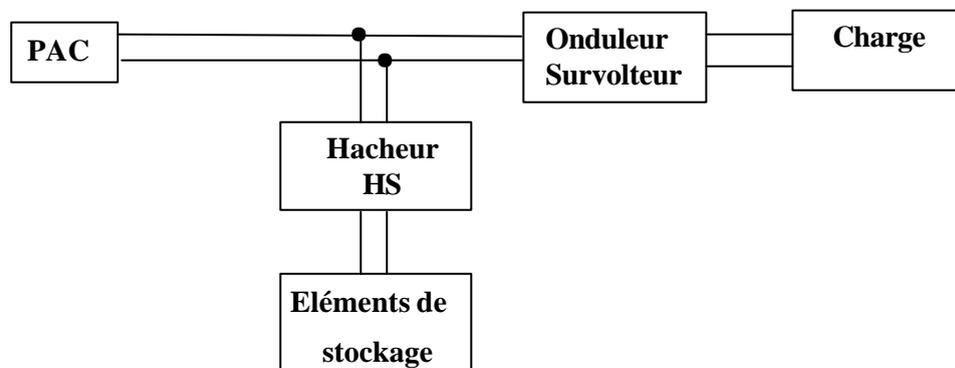


Figure IV-21 : Structure avec connexion directe de la pile à combustible

Deux stratégies de commande sont possibles avec cette architecture ainsi que nous l'avons posé au III :

- A. **Fonctionnement de la pile à courant imposé**, le hacheur travaillant en régulation de courant. Le point de fonctionnement de la pile est fixé par le courant de la charge et le courant de l'élément de stockage. **La tension du bus est fixée par la pile à combustible.**

On utilise par exemple un hacheur dévolteur.

✓ **Avantages :**

- La tension de bus est fixée par la pile quel que soit l'état de charge de l'élément de stockage.
- On peut recharger l'élément de stockage grâce à la pile à combustible ou par un retour d'énergie de la source.
- On maîtrise les échanges d'énergie en réalisant une régulation en courant.

✓ **Inconvénients :**

- Le hacheur doit être dimensionné pour fournir toute la puissance de l'élément de stockage.
- Il a un problème si la tension de pile est trop faible : obligation d'un fort coefficient de survoltage de l'onduleur survolteur.
- Problème de la sécurité de la pile : c'est l'onduleur survolteur qui fixe le courant de la pile. Il faut donc un filtrage du courant moyen très performant, car l'onduleur monophasé réinjecte une puissance fluctuante (composante du courant à 100Hz).

B. **Fonctionnement de la pile à tension imposée**, par le hacheur survolteur, grâce à une régulation de tension. Le point de fonctionnement de la pile est fixé par la tension (voir chapitre III). Un hacheur survolteur est nécessaire.

✓ **Avantages :**

- La tension de bus est quasiment fixe grâce au hacheur.
- Il y a une meilleure gestion de l'énergie disponible dans les éléments de stockage, car on peut décharger sous une tension plus faible les supercondensateurs. Seul le coefficient de survoltage du hacheur limite l'énergie récupérable.
- L'onduleur est plus simple car la tension de bus est fixe pour une puissance donnée.

✓ **Inconvénients :**

- Problème au démarrage dans le cas des supercondensateurs, il faut les précharger en utilisant le hacheur cette fois-ci contrôlé en courant. Ce problème ne se pose pas pour les accumulateurs.
- Il n'y a pas de contrôle du courant dans la pile, il n'y a donc pas de protection en cas de perte du contrôle de la régulation lors d'une décharge trop profonde des éléments de stockage.
- Les pertes dans l'onduleur survolteur dues à un fort coefficient de survoltage peuvent être importantes, si l'on veut une tension de sortie de 127V
- La gestion de l'énergie est un peu complexe.

Remarques : Placer la pile sur le bus continu signifie que la tension de bus fixe le courant débité par la pile. Si la puissance moyenne en sortie de l'onduleur varie, la tension de bus doit également varier pour permettre à la pile de fournir le courant moyen.

Il faut dimensionner l'onduleur pour la tension minimale de la pile, c'est-à-dire pour le courant maximum, car c'est à ce point précis que le facteur de survoltage est le plus grand, et donc que les contraintes en courant et en tension sont les plus importantes. Quand la puissance demandée diminue, la tension de pile augmente, l'onduleur devra donc avoir un facteur d'amplification moins grand.

Nous avons simulé les deux architectures précédentes, en commençant par le fonctionnement de la pile à tension imposée dans le cas de supercondensateurs.

IV.4.3.1. Fonctionnement de la pile à tension imposée

Le schéma bond graph de simulation est donné sur la Figure IV-23 Le modèle de hacheur survolteur utilisé est celui décrit dans le chapitre V. Nous utilisons bien une régulation en tension pour filtrer le courant.

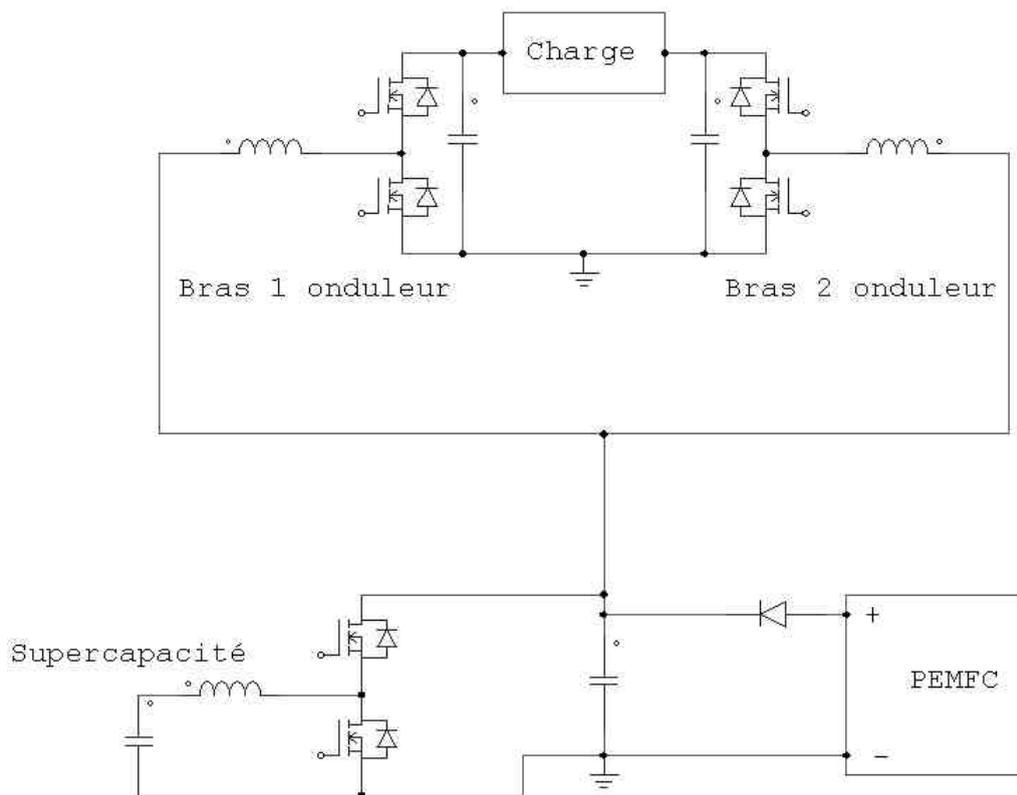
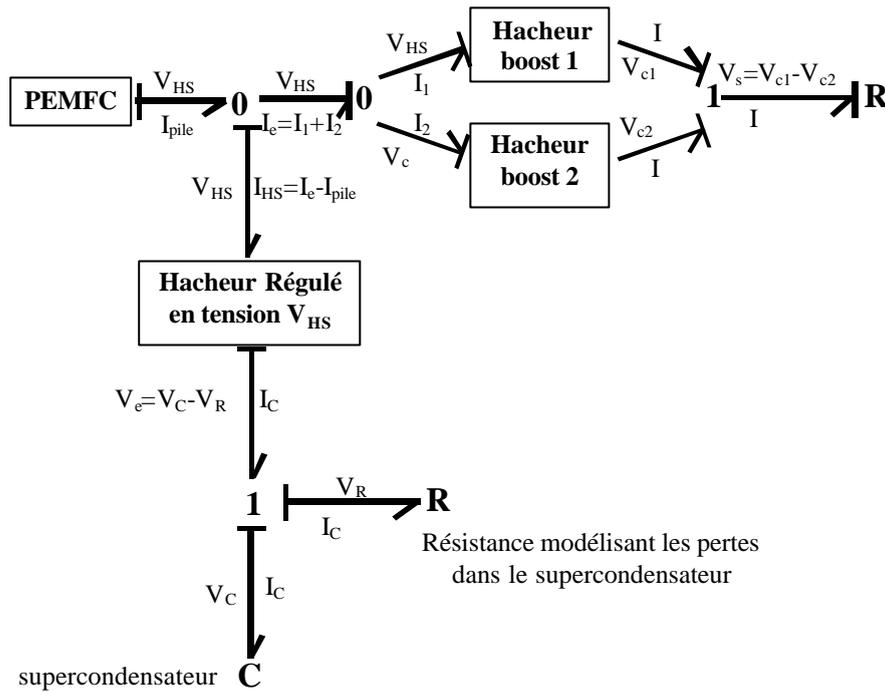


Figure IV-22 : Schéma électrique complet du groupe électrogène avec fonctionnement de la pile à tension imposée



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F, R=0,010]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=5,4$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0,001$] Boucle état de charge [$k_p=0,2$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau=1s$]

Figure IV-23 : Schéma de simulation complet du groupe électrogène avec un fonctionnement de la pile à tension imposée

Nous avons choisi de gérer l'énergie en réglant la tension de bus pour que le courant débité par la pile soit égal au courant moyen consommé par l'onduleur et que le courant délivré par l'élément de stockage soit égal à la composante alternative du courant consommé par l'onduleur. Cette commande revient donc à réaliser une commande en puissance du type $\langle P_{pac} \rangle = \langle P_{sortie} \rangle$ (Figure IV-25).

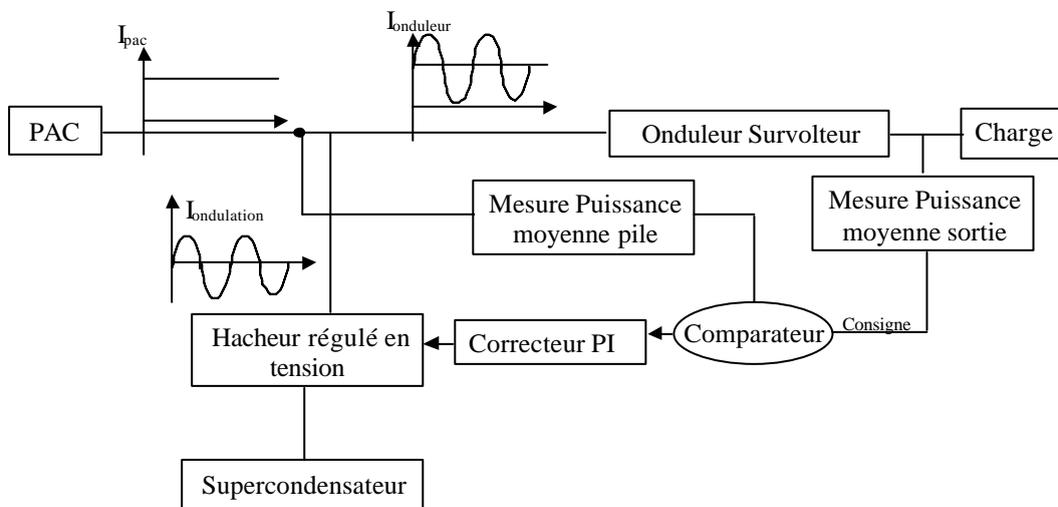


Figure IV-24 : Régulation en puissance qui contrôle la tension du bus continu

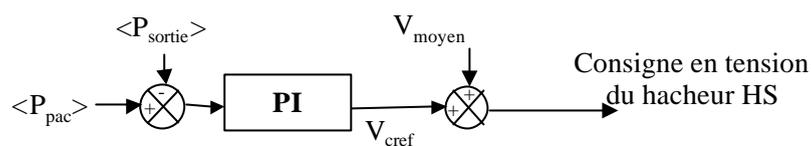


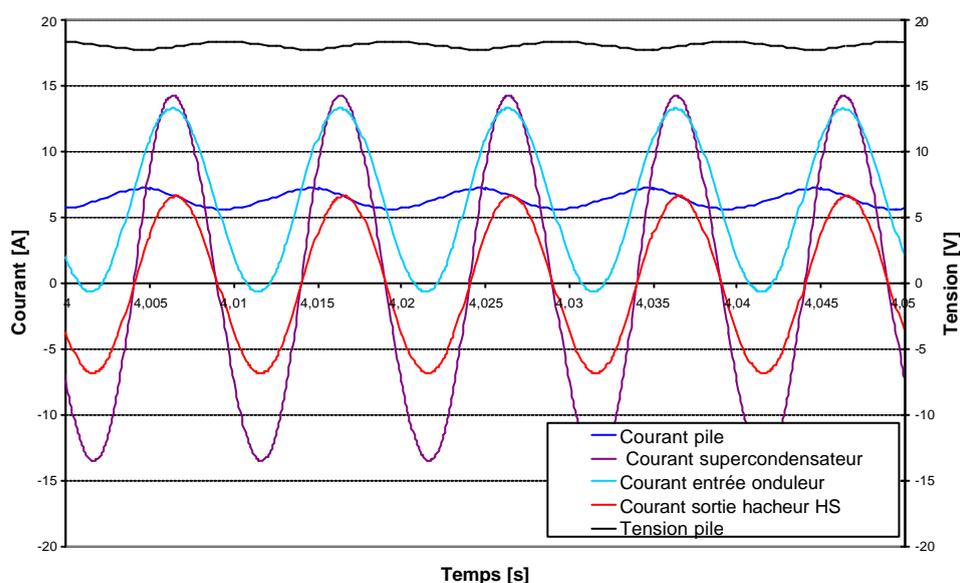
Figure IV-25 : Régulation en puissance qui contrôle la tension du bus continu

Remarques générales :

Sur toutes les courbes suivantes, la puissance de sortie est calculée par une formule théorique car la tension est sinusoïdale et la charge est une résistance $P_{\text{sortie}} = V_{\text{max}}^2/(2R)$.

Les puissances moyennes sont calculées par le produit tension x courant, suivi d'un filtre passe bas. La constante de temps de ce filtre explique le démarrage de type premier ordre des courbes de puissance. La dynamique de la pile à combustible est donc définie par la dynamique du filtrage de la puissance de sortie.

La régulation en tension du hacheur survolteur est celle décrite dans le paragraphe qui lui est consacré.



Paramètres utilisés : pile du LEEI (surface 100 cm²), supercondensateur : [C=2F], paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=5,4$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0,001$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 1s$]

Figure IV-26 : Simulation du filtrage actif avec la régulation de tension sans pertes

Sur la Figure IV-26, nous pouvons remarquer que le filtrage actif joue parfaitement son rôle et que l'ondulation du courant dans la pile est de 1,6A, soit une ondulation de 20%. La puissance fluctuante est bien filtrée. Cette ondulation peut être diminuée en augmentant la bande passante de la régulation de tension.

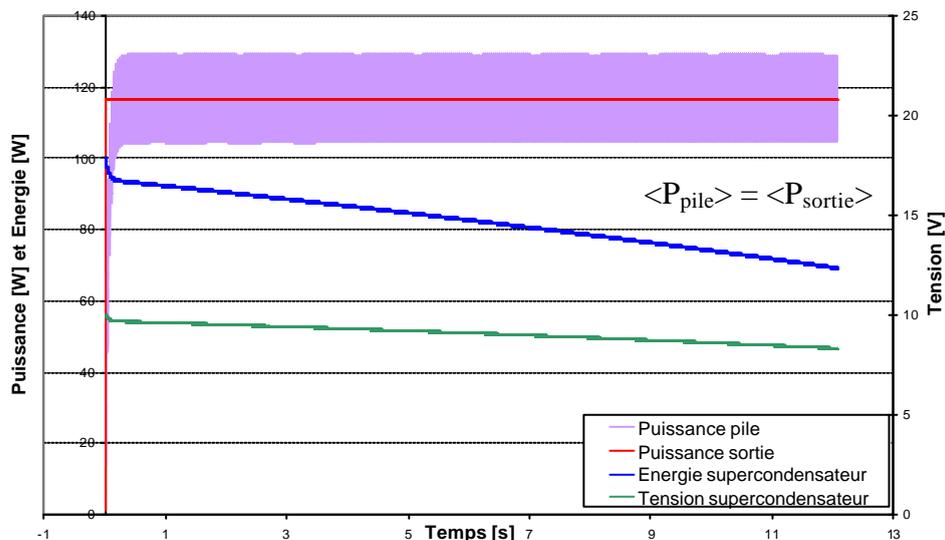
Théoriquement, l'élément de stockage parfait (pas de pertes en son sein) ne se décharge pas

s'il ne fournit que la puissance fluctuante (tout étant parfait par ailleurs : convertisseurs sans pertes...). Mais même des ces conditions idéales, l'élément de stockage se déchargera lorsqu'il compensera des à-coups de charge (on suppose que la charge ne renvoie pas d'énergie vers les sources). Il est donc nécessaire de proposer une solution pour maintenir l'état de charge de l'élément de stockage. Cette nécessité est encore renforcée si l'on considère les pertes du système : résistance interne de l'élément de stockage lui-même et pertes dans les convertisseurs. La pile fournissant la puissance moyenne demandée par la charge, c'est l'élément de stockage qui fournit les pertes et donc se décharge très rapidement.

Par conséquent, dans le cadre de la gestion énergétique adoptée, il est absolument nécessaire d'introduire une régulation de l'état de charge de l'élément de stockage pour 2 raisons :

- ✓ Garantir sa recharge après des transitoires rapides de puissance
- ✓ Contraindre la pile à fournir les pertes moyennes du système.

Sur la Figure IV-27, la régulation de puissance fonctionne correctement. Mais, des pertes sont introduites (ici résistance série du supercondensateur), toutes les pertes sont fournies par l'élément de stockage. Nous observons alors une décharge de l'élément de stockage en raison de ces pertes.



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F, R=0,010]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=5,4$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle d'état de charge [$k_p=0,01$ $\tau=0.001$] ; filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 1s$]

Figure IV-27 : Simulation de la régulation de puissance avec pertes $P_{charge}=118W$

Pour réaliser la régulation de l'état de charge du supercondensateur, on mesure son énergie et on en réalise une régulation en supplément de la régulation de puissance qui agit comme un terme correctif qui contraint la pile à fournir les pertes en régime permanent.

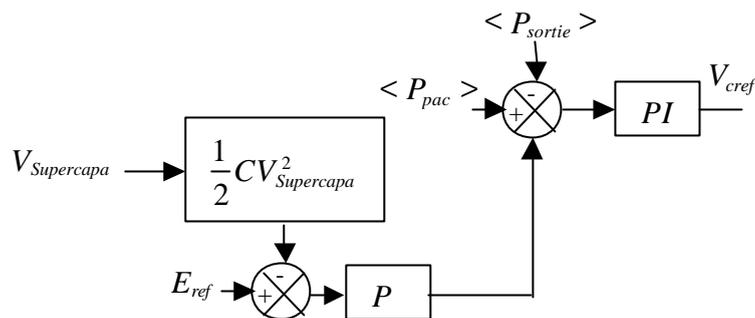


Figure IV-28 : Régulation de l'état de charge du supercondensateur

Remarque :

Nous proposons de réguler l'énergie, mais il est plus intéressant de réguler la tension au carré (V^2) pour être sûr de toujours pleinement recharger le supercondensateur. En effet, il n'est pas aisé de connaître très précisément la valeur de sa capacité (+/- 20%) qui de plus varie en fonction du temps. Nous conservons malgré tout ce terme d'énergie qui nous semble aller dans le bon sens pour la pédagogie.

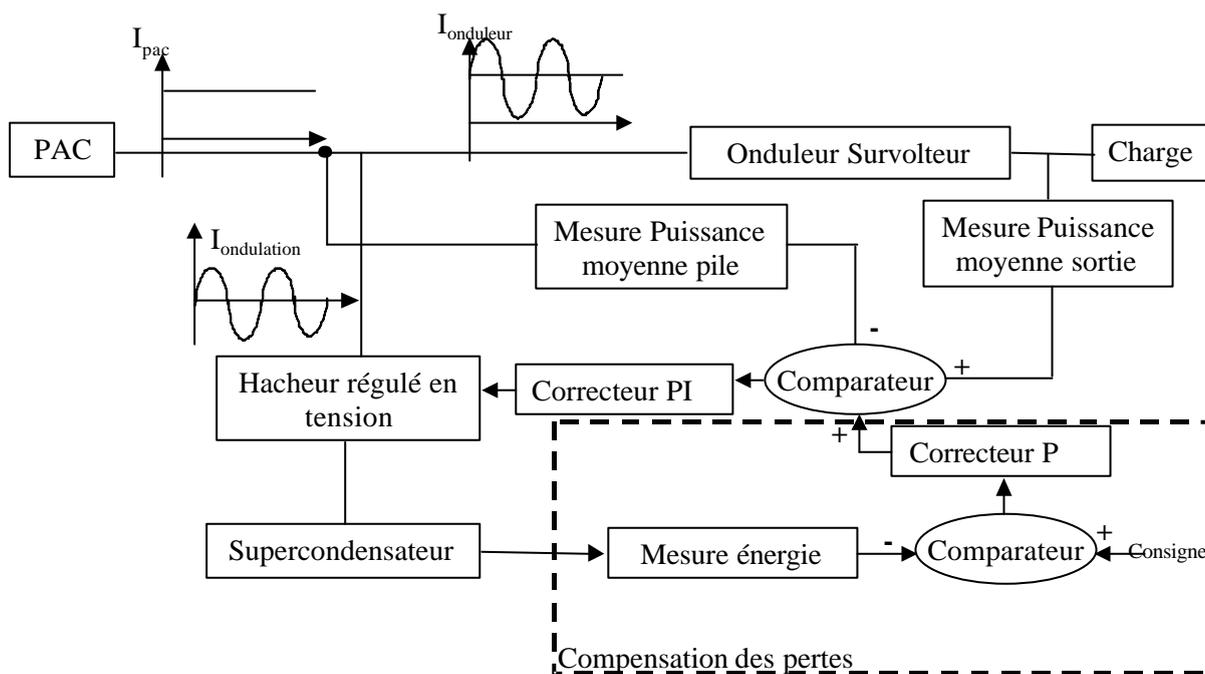
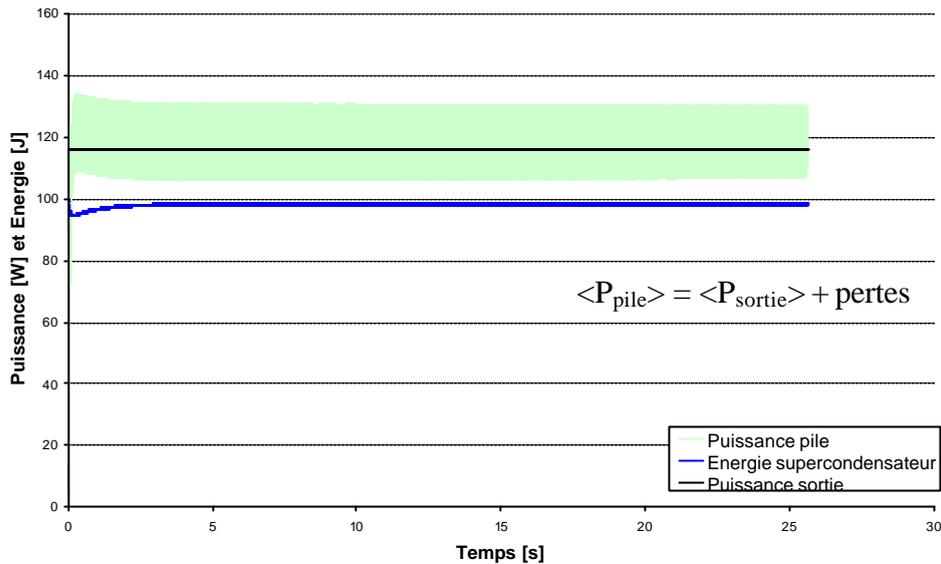


Figure IV-29 : Terme de compensation en énergie du supercondensateur

Avec cette nouvelle commande, on observe sur la Figure IV-30 que la tension du supercondensateur reste à peu près constante.



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F, R=0,010]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=5,4$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0,001$] Boucle d'état de charge [$k_p=0,2$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 0.1s$]

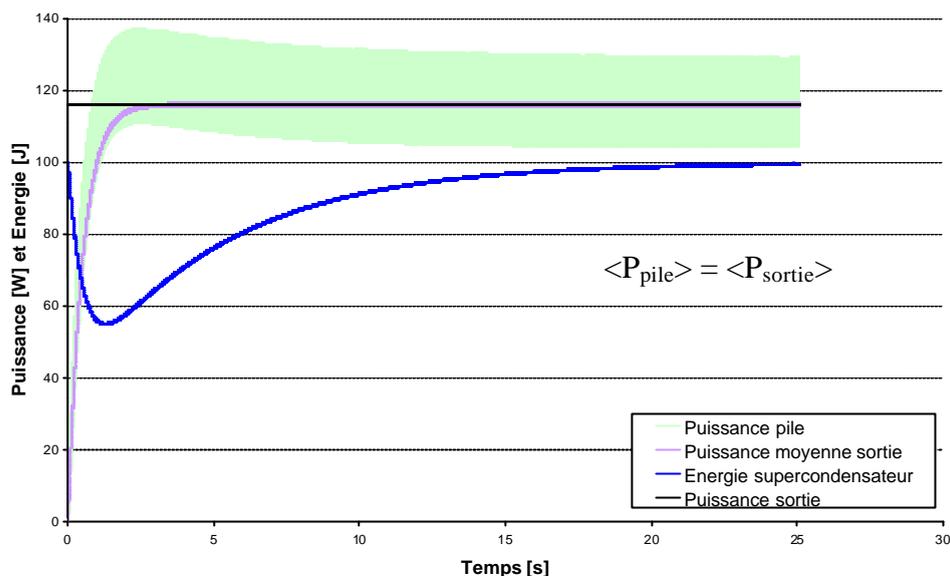
Figure IV-30 : Simulation avec la régulation de l'état de charge du supercondensateur avec pertes $P_{charge} = 118 \text{ W}$

Le problème le plus délicat à résoudre est le choix des constantes de temps des différentes boucles de régulation. En effet, la plupart ne sont pas linéaires.

Le rôle premier de l'élément de stockage est de fournir la puissance pendant les transitoires. En simulant un démarrage (Figure IV-31), si l'on regarde la réponse du système, on s'aperçoit que la régulation de puissance joue parfaitement son rôle, le courant de démarrage est fourni uniquement par le supercondensateur. Cela provoque une décharge du supercondensateur. Le filtrage de la puissance de sortie fixe le temps de réponse en puissance de la pile. Ce temps est à déterminer en fonction des transitoires de puissances à fournir et du temps de démarrage souhaité. Dans un deuxième temps, on observe la régulation de l'état de charge qui ramène l'énergie du supercondensateur à sa charge nominale.

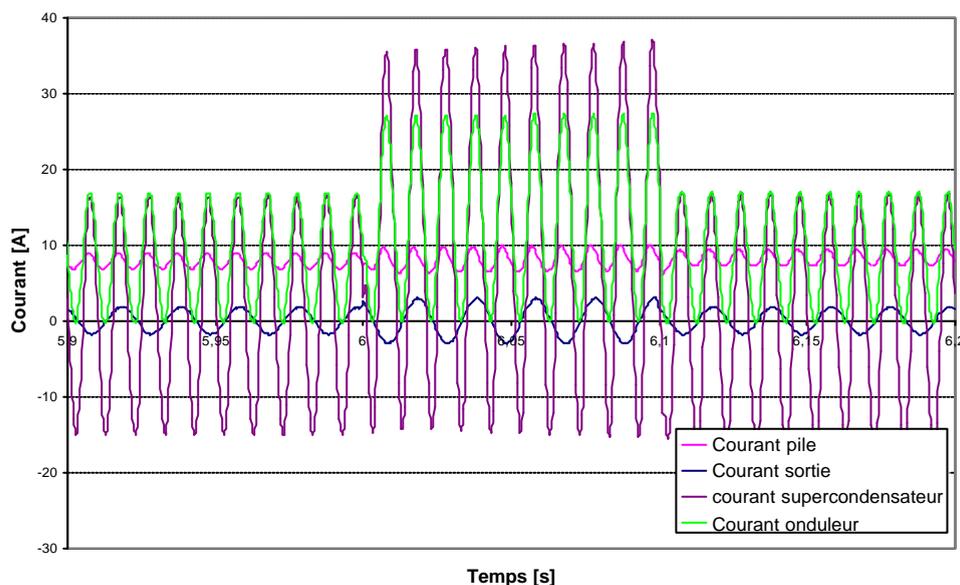
Pour un à-coup de charge, nous observons (Figure IV-32) un contrôle parfait du courant de la pile, la puissance est fournie par l'élément de stockage.

Avec cette stratégie de commande le point de fonctionnement change peu. L'énergie dans le supercondensateur est totalement recouverte grâce au terme de compensation des pertes. Cette architecture est innovante et permet un filtrage de la puissance fluctuante correct.



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=5,4$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0.001$] Boucle d'état de charge [$k_p=0,2$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 1s$]

Figure IV-31 : Simulation d'un démarrage sans pertes $P_{charge} = 118 W$



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=5,4$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0.001$] Boucle d'état de charge [$k_p=0,2$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 1s$]

Figure IV-32 : Simulation d'un à-coup de charge de 160W à 260W pendant 100ms observation des différents courants sans pertes

IV.4.3.2. Fonctionnement de la pile à courant imposé

Nous allons également simuler la commande en courant de la pile. Dans ce cas là, nous utilisons un hacheur dévolteur régulé en courant.

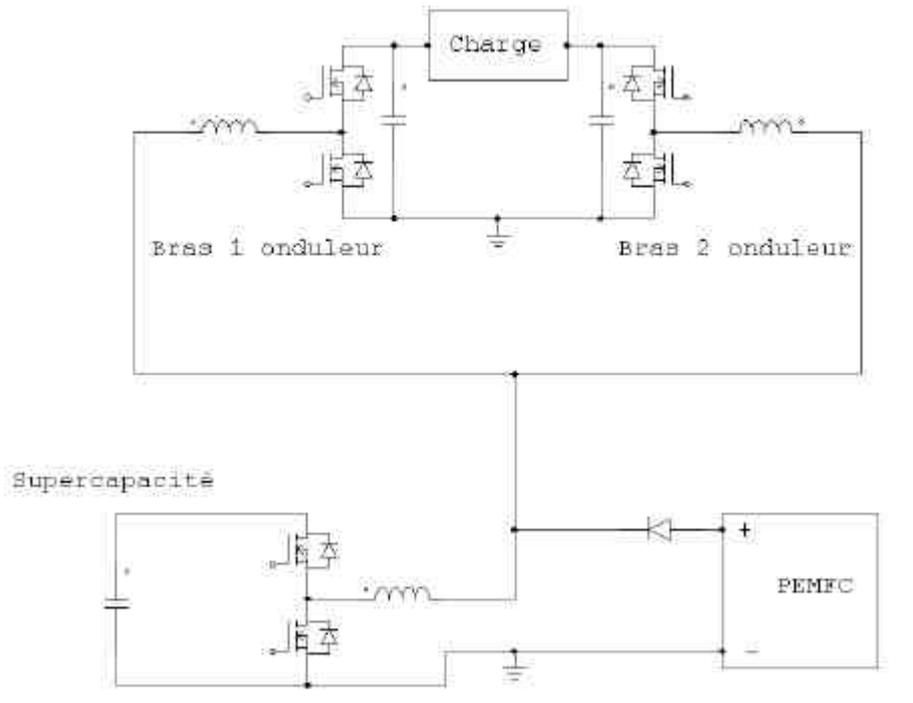


Figure IV-33 : Schéma électrique complet du groupe électrogène avec un contrôle en courant de la pile

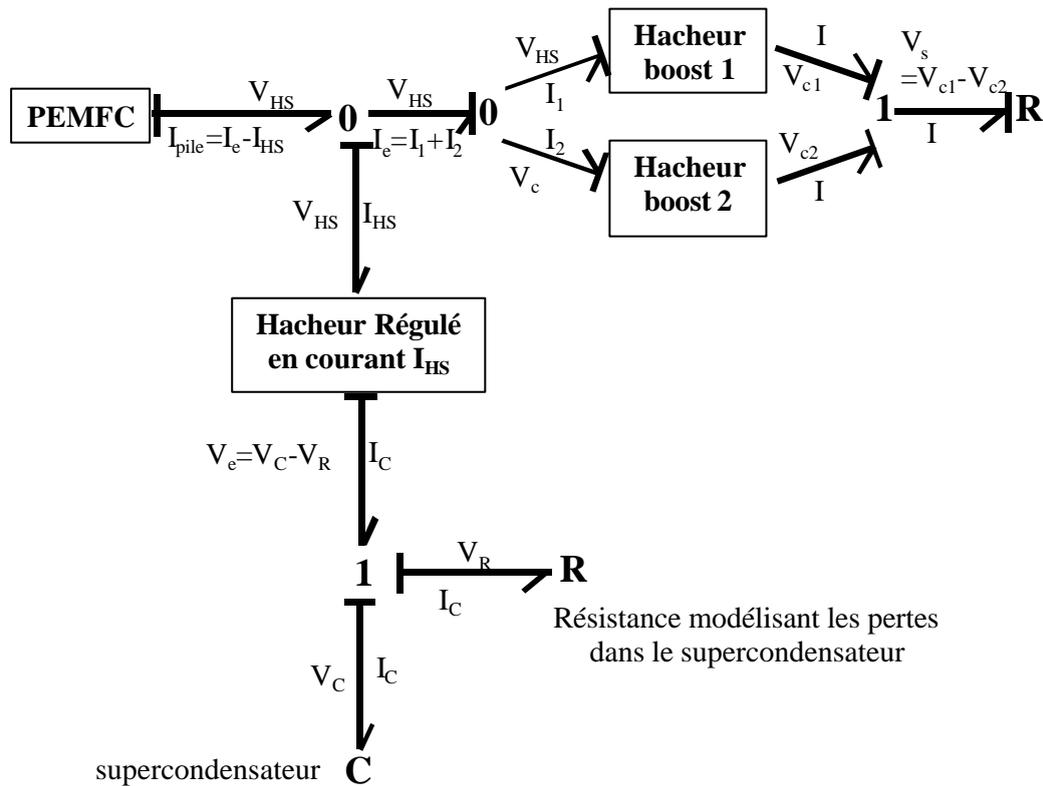


Figure IV-34 : Schéma de simulation complet du groupe électrogène avec un contrôle en courant de la pile

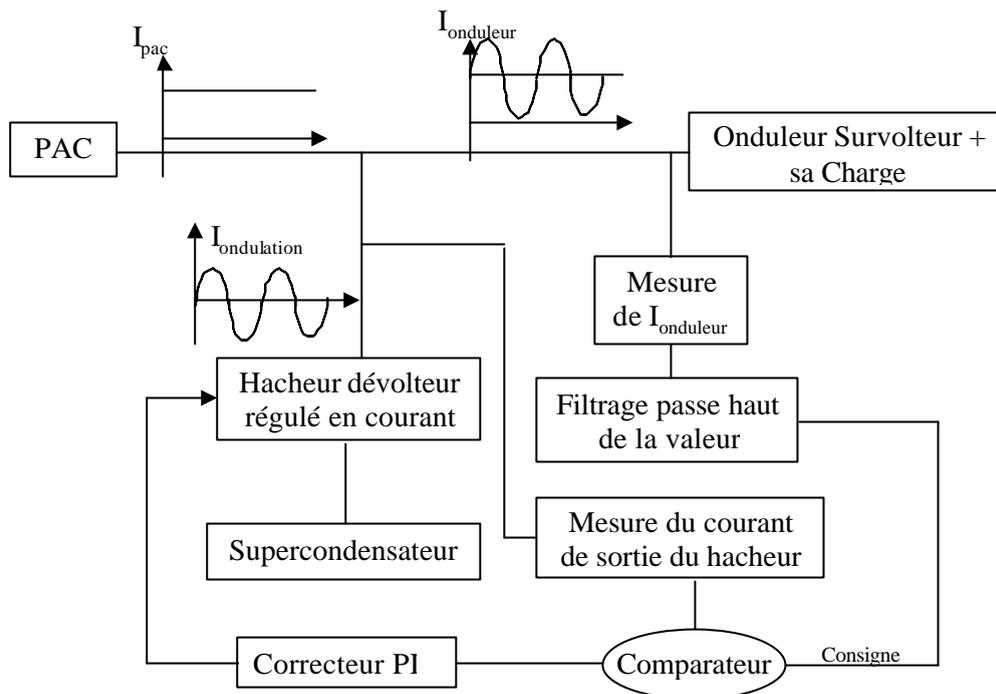
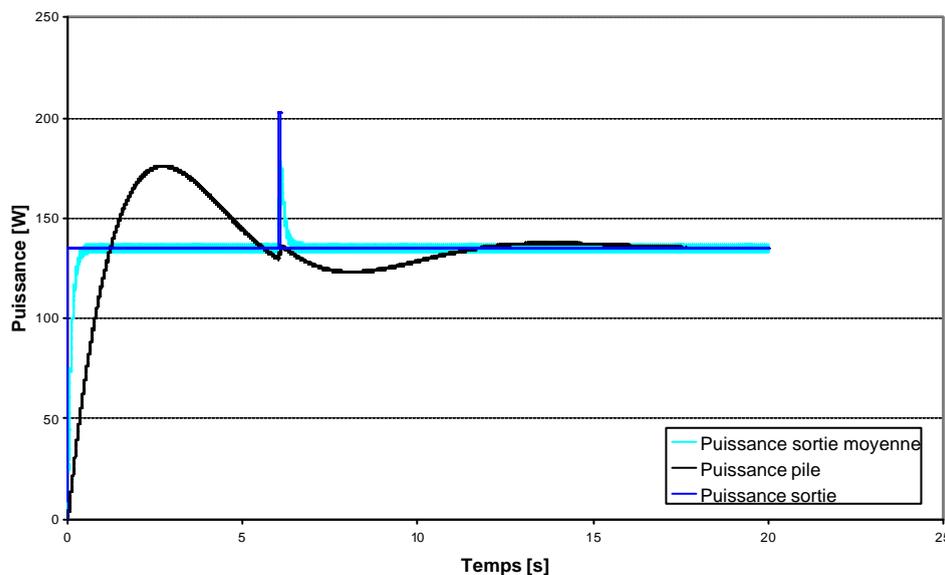


Figure IV-35 : Schéma de gestion de l'énergie



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F, R=00]$; paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] ; filtrage passe haut sur la mesure du courant d'entrée de l'onduleur [ordre 3, fréquence de coupure = 0,1Hz]

Figure IV-36 : Comparaison de la puissance en entrée et en sortie avec un à-coup de charge de 140 W à 218 W sans pertes

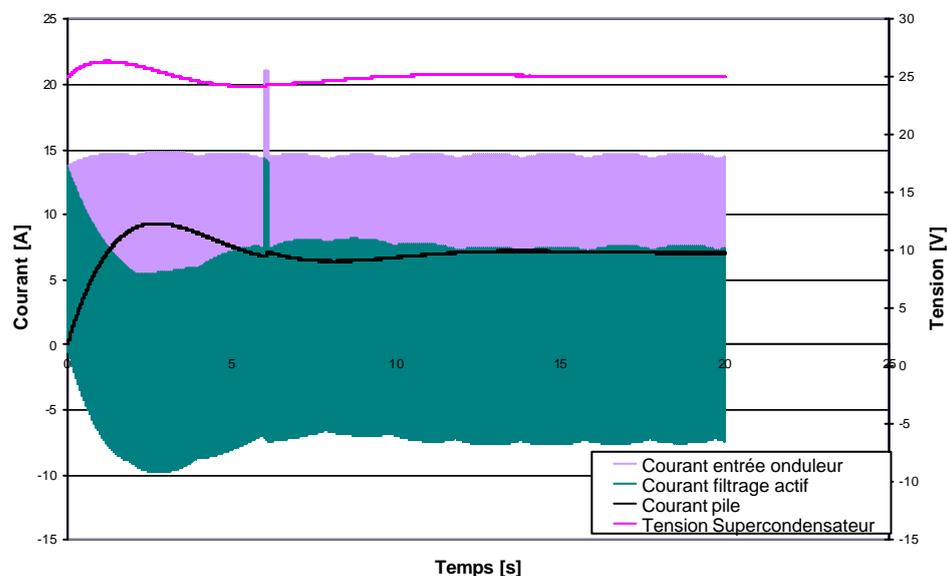
Pour gérer le transfert d'énergie, nous utilisons l'élément de stockage associé à son hacheur comme un filtre actif classique. Le synoptique de la commande est donné sur la Figure IV-35. En fait, la pile fournit la composante continue du courant de l'onduleur et l'élément de stockage fournit la partie alternative.

La Figure IV-36 décrit les variations de puissance en entrée au niveau de la pile, et en sortie. Nous voyons que ce montage est limité par le filtrage du courant onduleur. Nous avons utilisé un filtre de ButterWorth d'ordre 3 pour le filtrage. Le problème des pertes est identique au cas précédent. On peut résoudre le problème de la même façon avec une compensation des pertes. La Figure IV-37 confirme ces observations, le courant dans la pile est bien filtré.

Nous voyons que l'élément de stockage absorbe l'à-coup de charge. De plus, nous observons que la régulation de puissance se fait d'elle-même. La pile doit fournir un courant égal à la puissance active (puissance sortie + pertes s'il y en avait).

Sur les courbes Figure IV-36 et Figure IV-37, nous observons que la puissance fluctuante est totalement fournie par le supercondensateur, et la pile « voit » un courant quasiment continu. Le courant du filtrage actif correspond au courant fourni par le hacheur. La dynamique de la pile est fixée par la dynamique du filtrage passe haut.

Il faut cependant prévoir un système de régulation pour recharger le supercondensateur après plusieurs à-coups de charge comme dans le cas en fonctionnement à tension imposé.



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F, R=0\Omega]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$], filtrage passe haut de la mesure du courant d'entrée de l'onduleur [ordre 3, fréquence de coupure = 0,1Hz]

Figure IV-37 : Courants avec un à-coup de charge de 140W à 218W

IV.4.3.3. Structure à deux degrés de liberté

La pile à combustible est connectée par un convertisseur statique sur le bus continu, ainsi que l'élément de stockage.

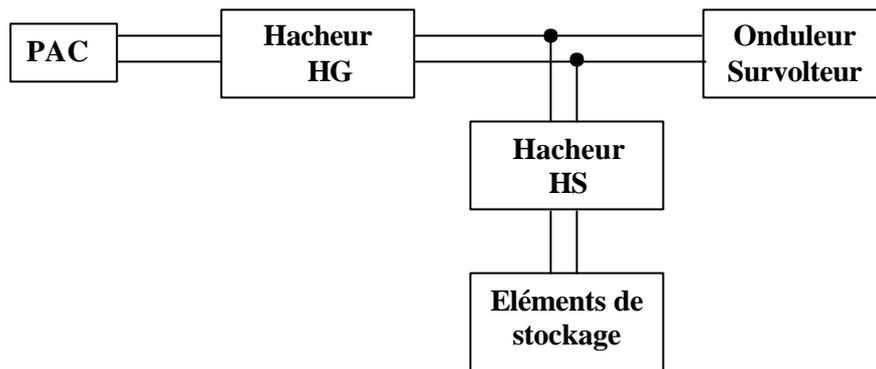


Figure IV-38 : Structure avec deux convertisseurs intermédiaires

✓ **Avantages :**

- La tension du bus continu est fixée grâce au hacheur HS.
- Le hacheur HG permet un contrôle du courant dans la pile à combustible et donc une protection de celle-ci.
- Il n'est plus obligatoire d'associer de nombreuses cellules en série pour atteindre la tension de bus dans le cas où HG et HS sont survolteurs.
- Nous avons donc un meilleur contrôle des paramètres des éléments.
- L'étage survolteur peut être un des hacheurs. Un onduleur classique peut être alors utilisé.

✓ **Inconvénients :**

- Un convertisseur supplémentaire qui engendre des pertes supplémentaires : un rendement moins bon et une fiabilité en baisse.
- La commande est plus complexe.

Cette solution semble la plus intéressante par sa richesse, mais l'intérêt d'utiliser un onduleur survolteur se perd un peu. En effet, nous avons déjà deux étages d'amplification. Par ailleurs, du point de vue industriel, l'augmentation du nombre de composants augmente le coût, la possibilité de pannes et de problèmes de commande. Cette structure peut cependant être intéressante pour les fortes puissances, car elle permet un contrôle total de tous les composants.

En revanche, dans notre cas, ce montage peut être intéressant pour simuler en laboratoire une pile de tension plus grande dans le but de valider l'onduleur survolteur avec en sortie une tension de $127V_{\text{eff}}$. L'intérêt de ce montage est de permettre une tension de bus de valeur quelconque, dans la limite d'un rapport 3 ou 4, avec nos éléments : PAC, accumulateurs et supercondensateurs.

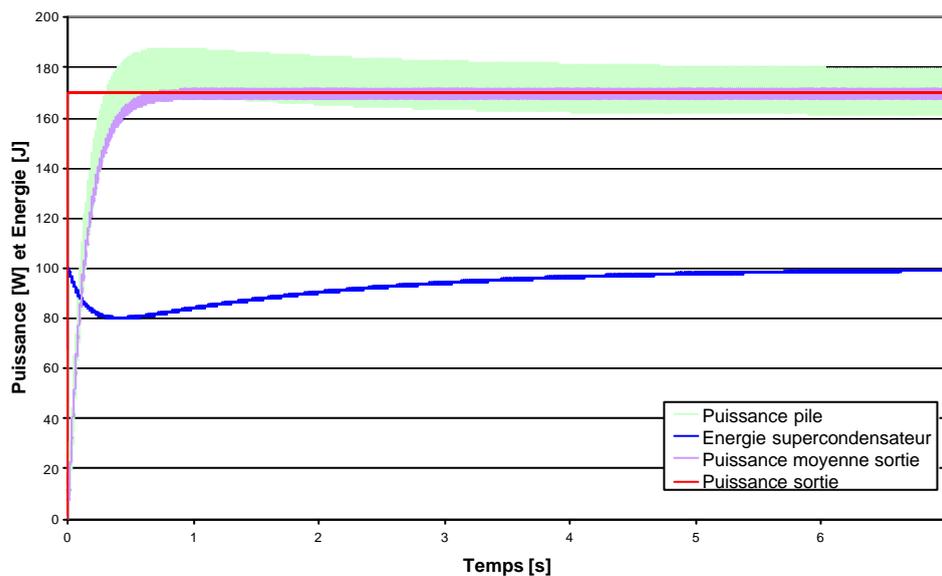
Cette solution ne sera pas étudiée ici car trop complexe pour la gamme de puissances visée.

IV.4.4. Choix de l'architecture et simulations finales

Différentes architectures ont été simulées avec un modèle bond graph global du groupe électrogène.

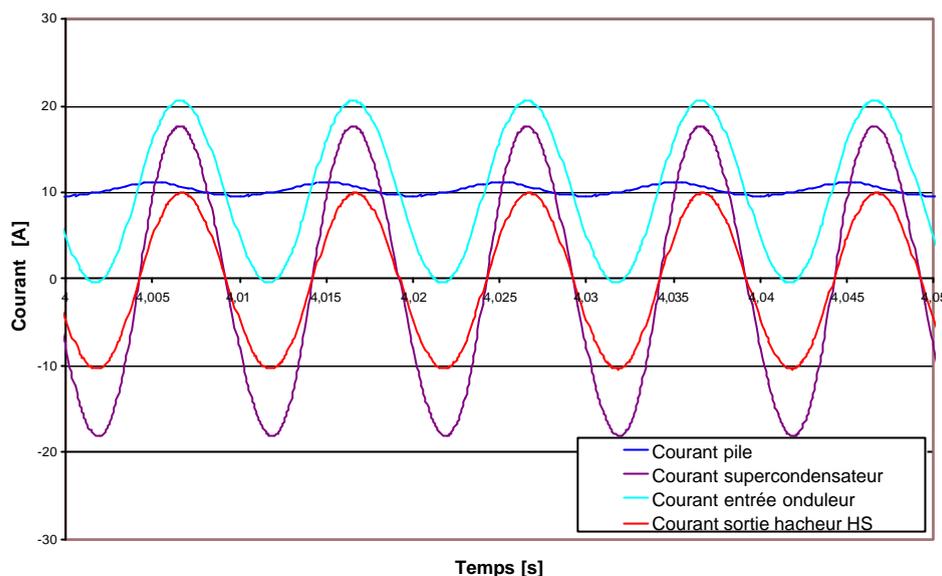
Au vu des différentes contraintes, notre choix s'est porté sur la structure à un degré de liberté, avec la pile à combustible directement connectée au nœud-bus continu. Cette structure permet à la fois une utilisation correcte des éléments de stockage et la réalisation d'un filtrage actif. Comme nous l'avons vu au chapitre III, cette architecture permet également une meilleure stabilité vis-à-vis du noyage.

Finalement, cette structure à fonctionnement à tension imposée de la pile est totalement novatrice et mérite d'être validée et exploitée expérimentalement. Nous avons donc réalisé une simulation à une puissance de 170W du GESSAPAC avec toutes les régulations pour confirmer son fonctionnement avant de passer à la phase expérimentale. Nous avons augmenté la rapidité de la régulation de la puissance moyenne donc de celle en tension du hacheur HS.



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : $[C=2F, R=0,01\Omega]$, paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=8$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0,001$] Boucle d'état de charge [$k_p=0,2$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 0,15s$]

Figure IV-39 : Simulation à puissance nominale du GESSAPAC avec pertes $P_{charge} = 170$ W



Paramètres utilisés : pile du LEEI, supercondensateur : [C=2F, R=0,010], paramètres de régulation : hacheur HS [Boucle de tension $k_p=8$ $\tau=556\mu s$ Boucle de courant $k_p=2$ $\tau=56\mu s$] Boucle de puissance [$k_p=0,01$ $\tau=0,001$] Boucle d'état de charge [$k_p=0,2$], filtrage de la puissance de sortie [$\tau = 0,15s$]

Figure IV-40 : Simulation à puissance nominale du GESSAPAC (Zoom)

Nous pouvons constater que l'architecture proposée répond bien au cahier des charges avec une puissance de sortie de 170W en valeur moyenne (Figure IV-39).

L'ondulation de courant sur la pile est maintenant de 10% (Figure IV-40).

Le choix de l'architecture à un degré de liberté avec une régulation de la tension du bus continu (contrôlée par une régulation de puissance avec un terme de compensation des pertes) fournit une solution satisfaisante.

IV.5. EXPERIMENTATION

Nous avons expérimenté l'architecture 3 avec une stratégie à tension imposée.

IV.5.1. Maquette

La maquette du groupe électrogène se compose d'une pile à combustible 200W, de supercondensateurs ou d'accumulateurs et enfin d'un convertisseur de liaison, un hacheur survolteur. Nous n'avons pas à ce jour, au laboratoire d'onduleur survolteur. Nous utilisons une charge active pour simuler la puissance fluctuante.

SOURCE D'ENERGIE

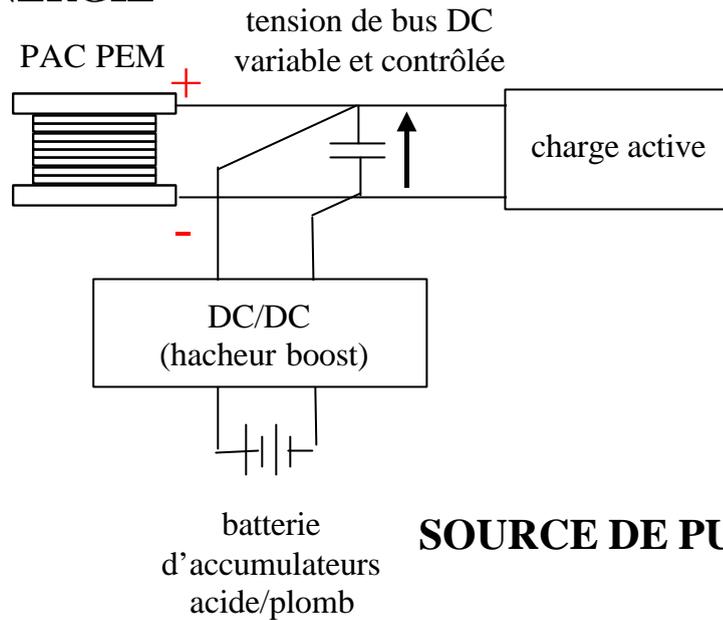


Figure IV-41 : 1^{ères} validations : association pile à combustible + batterie (plomb-acide)

Le hacheur survolteur possède les caractéristiques suivantes :

- Inductance = $70\mu\text{H}$
- Capacité = $1,6\mu\text{F}$
- $f_{\text{dec}} = 20 \text{ kHz}$

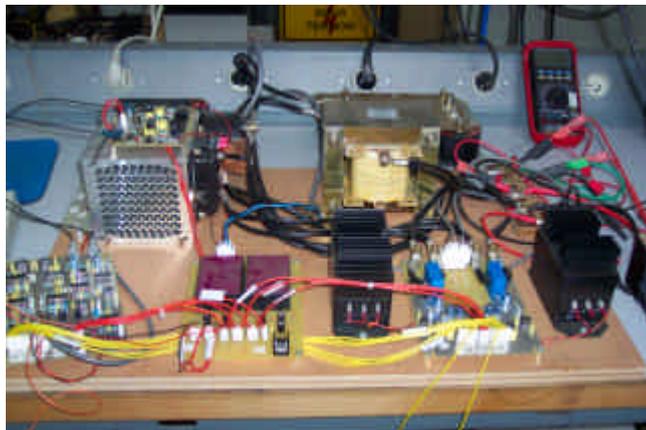


Figure IV-42 : Hacheur survolteur

Une batterie au plomb de capacité 17 Ah et de tension nominale de 12V sert de stockage.

IV.5.2. Forme d'ondes

La Figure IV-43 confirme le fonctionnement correct du filtrage de la puissance fluctuante. Le courant dans la pile est quasiment constant. Nous avons fait cet essai à $\langle i_{\text{bat}} \rangle = 0$. Dans un premier temps, les régulations de puissance ne sont pas présentes. Nous travaillons en boucle

ouverte.

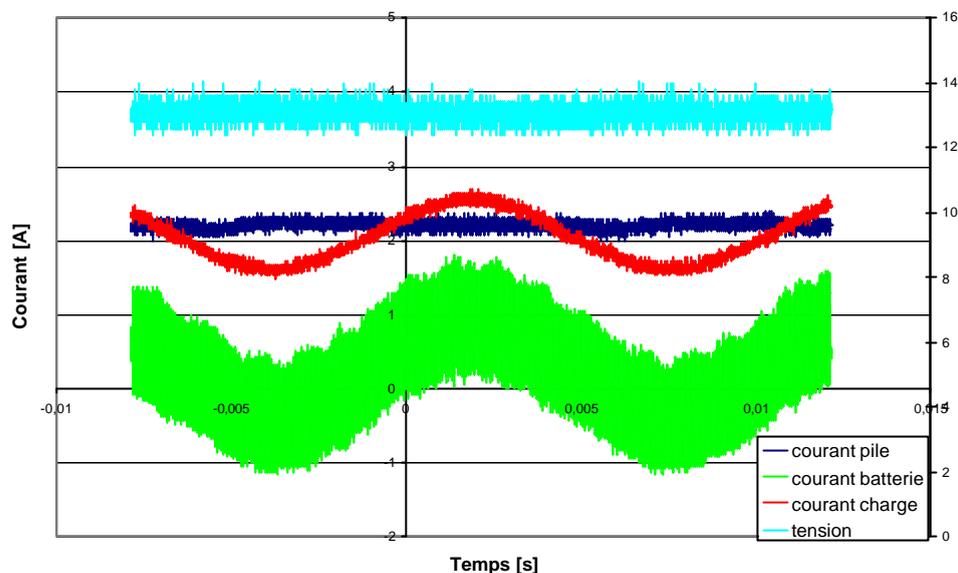


Figure IV-43 : Expérimentation du groupe électrogène à l'échelle de la période de la puissance fluctuante pour $\langle i_{bat} \rangle = 0$

La Figure IV-44 montre une simulation identique, mais pour $\langle i_{bat} \rangle$ négatif. Le courant fourni par la pile est supérieur au courant moyen dans la charge. Les batteries se rechargent.

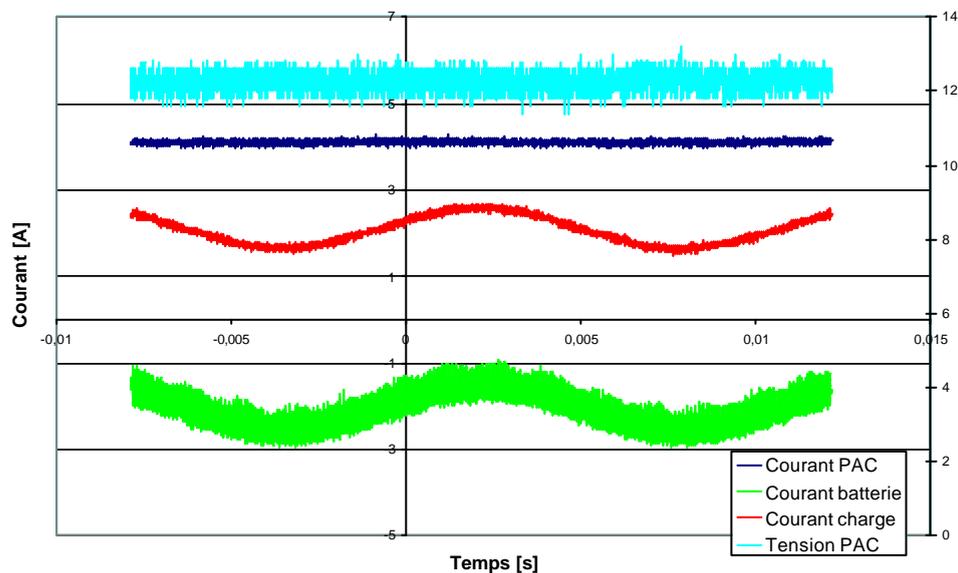


Figure IV-44 : Expérimentation du groupe électrogène : ondes à l'échelle de la période de la puissance fluctuante pour $\langle i_{bat} \rangle < 0$

La Figure IV-45 se place au niveau de la fréquence de découpage. L'ondulation de courant à la fréquence de découpage est totalement absorbée par l'élément de stockage.

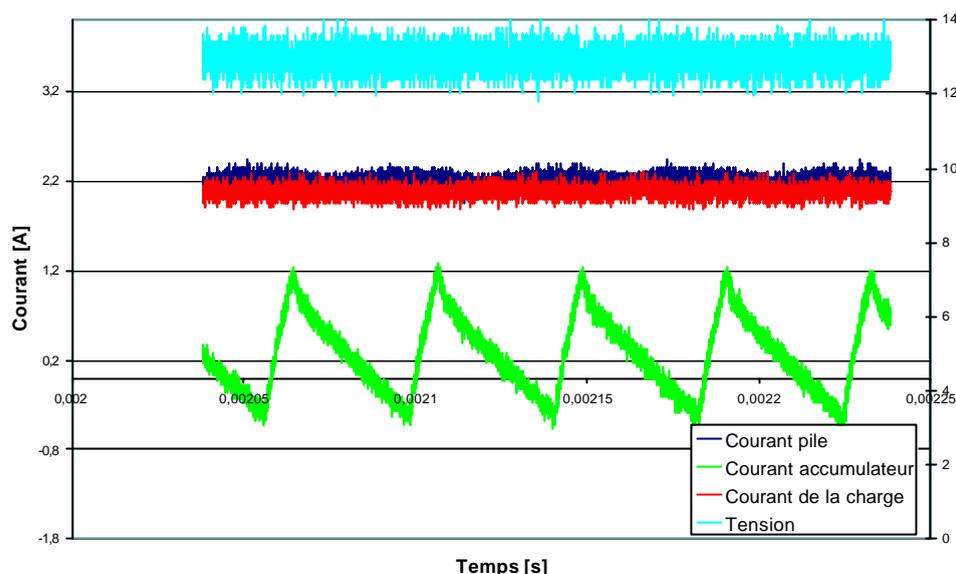


Figure IV-45 : Expérimentation du groupe électrogène : formes d'ondes à l'échelle de la période de découpage pour $\langle \text{ibat} \rangle > 0$

IV.6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux décrits dans ce chapitre sur la conception d'un petit groupe électrogène monophasé à pile à combustible illustrent particulièrement quelques aspects de l'approche systémique dans le contexte des nouvelles technologies de l'énergie. Le cahier des charges retenu requiert une élévation de tension contraignante et l'intégration d'un stockage pour absorber la composante fluctuante et assurer les pointes de puissance sans surdimensionner la pile. Ce système est ainsi représentatif de nombreuses applications autonomes. Nous avons fait le choix de concevoir un onduleur assurant une montée en tension significative à partir d'un bus continu basse tension. Nous avons proposé et analysé différentes architectures offrant différents degrés de liberté pour la gestion de l'énergie dans le système, exploitant un onduleur survolteur à partir d'un bus continu à basse tension.

Une solution innovante d'onduleur survolteur exploitant le montage différentiel de deux hacheurs survolteurs a été proposée et son fonctionnement validé par simulation, mais la montée en tension reste limitée à un facteur maximal de 10, nous permettant de réaliser un réseau 127 V à partir d'une tension de 20 V. La conception de solutions fortement élevatrices pour ces applications reste un axe de recherche à part entière à développer et sort du cadre de notre travail.

L'architecture à un degré de liberté avec connexion directe de la pile à combustible au bus continu à tension réglable, s'avère une solution intéressante. Le convertisseur connecté à

l'élément de stockage assure la gestion de l'énergie tout en imposant la tension du bus. Ce fonctionnement de la pile à tension imposée présente plusieurs avantages, notamment un démarrage plus stable et une limitation du risque de noyage.

Pour cela, le concept de « stockage actif » à tension réglable et indépendante de l'énergie stockée dans le stockeur a été défini et réalisé. Il constitue une fonction innovante.

Cette architecture à un degré de liberté et la gestion d'énergie associée ont été simulées puis validées expérimentalement avec la pile à combustible du LEEI et une batterie au plomb. Ces premiers essais ont confirmé un bon comportement de la pile, notamment vis-à-vis du noyage.

Les développements et expérimentations doivent être poursuivis :

- validation expérimentale avec des supercondensateurs
- réalisation de l'onduleur différentiel survolteur
- validation expérimentale du groupe électrogène complet
- intégration système.

Ces réalisations sont en cours, sur la base de commandes implémentées sur une carte Dspace, à partir d'un schéma Matlab-Simulink.

CHAPITRE V

APPLICATION A LA SIMULATION ET A L'AMELIORATION DU VEHICULE SOLAIRE SOLELHADA

Dans ce chapitre, nous nous proposons de donner une autre illustration des possibilités offertes par les modèles développés en représentation Bond Graph pour l'étude systémique de dispositifs complexes de conversion d'énergie. Nous décrivons des études menées sur le véhicule solaire Solelhada de l'INP de Toulouse réalisé au Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de TOULOUSE. Un objectif de ce projet démarré en 1998 était de participer au World Solar Challenge, ce qui fut fait avec succès lors de l'édition «2001 Solar Odyssey». Plus largement, ce véhicule constitue une vitrine scientifique et technologique qui établit un lien tout à la fois symbolique et concret entre les énergies renouvelables et les transports, tant par son architecture que par les composants qu'il embarque et par sa sobriété énergétique exceptionnelle. Après avoir décrit le modèle Bond Graph du véhicule complet, nous en illustrons quelques exploitations.

V.1. MISE EN SITUATION

Dans cette partie nous rappelons brièvement le règlement du WSC'01, puis les principaux aspects de l'approche systémique.

V.1.1. Le World Solar Challenge

En 1982, Hans Tholstrup, aventurier Australien, construit le Quiet Achiever, un véhicule électrique équipé de cellules solaires, avec lequel, en 1983, il traverse en 20 jours l'Australie de Perth à Sydney, soit 4129 km. Afin de promouvoir les énergies nouvelles, il imagine alors une compétition internationale : le World Solar Challenge. Le défi est de parcourir le plus rapidement possible les 3000 km de Darwin à Adélaïde (Figure V-1), en n'utilisant que l'énergie du soleil.

Le premier départ est donné le 1er novembre 1987 à 23 participants ayant rivalisé

d'imagination, dont 7 seulement parviennent à l'arrivée. A leur tête, le superbe Sunracer de General Motors a fait la traversée à 65km/h de moyenne. Courue ensuite tous les trois ans, puis tous les deux ans depuis 1999, cette course mondiale de véhicules solaires est devenue prestigieuse.



Figure V-1 : Le parcours du World Solar Challenge

V.1.2. L'essentiel du règlement

Les véhicules roulent toute la journée, partant à 8h et stoppant à 17h, où qu'ils se trouvent, souvent en plein « bush » ou « brousse » australienne, avec beaucoup de désert sur le parcours. L'énergie solaire est convertie en électricité par des générateurs photovoltaïques dont la surface est limitée à 8m² pour les monoplaces et 12m² pour les biplaces. Les dimensions maximales des véhicules sont de 6m de long, 2m de large et de 1,6m de hauteur. Chaque pilote est lesté à 80 kg, ce qui permet à tous les véhicules d'être sur un pied d'égalité pour ce défi technologique. L'énergie maximale embarquée est limitée à 5kWh. La masse du stockage dépend fortement de la technologie des batteries qui détermine plusieurs catégories. [WSC].

V.1.3. L'approche systémique

La « systémique » remonte aux premiers travaux du biologiste L. Von Bertalanffy dès 1925, avec la notion d'organes, et de système et s'est développée jusque dans les années 80 avec la « Théorie générale des systèmes » de JL Lemoigne. Surtout développée dans les domaines biologique et économique, l'exploitation de cette approche dans le domaine du Génie électrique est particulièrement analysée et explicitée dans les mémoires d'habilitation à diriger des recherches de Xavier ROBOAM et de Stéphane ASTIER [ROBOAM] [ASTIER 2]. Dans le principe, le « Système » étudié est considéré comme un tout indivisible en interaction avec son environnement avec la prise en compte de sa finalité, c'est-à-dire de sa fonction et de son but, donc particulièrement de sa mission exprimée par exemple par un cycle d'usage pour un objet technologique. Les notions de modèle systémique « pour quoi faire » ont également été précisées. Les voitures électriques constituent précisément des systèmes complexes où

interviennent de nombreux domaines de la physique : électrochimie, matériaux, hydraulique, thermique, génie électrique... et dont l'utilisation est très versatile en fonction des déplacements dans un environnement changeant. Pour un véhicule solaire destiné à participer au WSC, les parties électrique, mécanique, panneaux solaires et batteries sont autant de points qu'il faut optimiser pour concevoir un véhicule compétitif. Mais optimiser chacune de ces parties séparément ne conduit pas à un optimum de la voiture en raison de forts couplages. Ainsi, la forme de la coque influe-t-elle à la fois sur les qualités de l'aérodynamique et du captage de l'énergie solaire de façon contradictoire, mais aussi du confort et de la sécurité : un compromis doit donc être trouvé et les solutions retenues par les concepteurs peuvent être très diverses ainsi que l'illustre la Figure V-2.



Figure V-2 : Différentes solutions pour des véhicules solaires

Certaines options favorisent la réception de l'énergie solaire avec un panneau orientable ou le plus horizontal possible (1,4,7), alors que d'autres préfèrent un véhicule plus aérodynamique (2,5,6).

Seule une étude globale du véhicule lors de sa conception permet d'évaluer les performances de la solution : celle-ci passe par des simulations globales. Certains de ces points ont déjà été étudiés au LEEI dans la thèse de Chapoulie [CHAPOULIE], et dans nos travaux, nous avons exploité la modélisation globale surtout pour déterminer les meilleures stratégies de gestion de l'énergie en fonction des conditions en prenant en compte tous les éléments constitutifs de la voiture déjà réalisée et aussi pour pousser plus avant le développement de notre démarche appliquée à ce système original.



Figure V-3 : Deux niveaux de confort pour des véhicules solaires

V.1.3.1. Structure d'une voiture solaire

Les voitures solaires présentent quasiment toutes, à notre connaissance, une architecture électrique de véhicule hybride série ; un générateur photovoltaïque, tenant lieu de groupe électrogène embarqué, fournit l'énergie électrique à un élément de stockage (en général une batterie d'accumulateurs qui fournit la puissance au sens du chapitre III), et à une chaîne de conversion électromécanique qui entraîne la partie mécanique du véhicule. Celle-ci regroupe la transmission mécanique et la coque du véhicule. Soulignons que Solelhada utilise un moteur roue à aimants permanents et à commutations électroniques conçu et réalisé au LEEI, ce qui évite toute transmission intermédiaire et pertes associées. Il faut donc modéliser ces différentes parties énergétiquement couplées pour élaborer le modèle global d'un véhicule solaire et nous avons exploité et évalué la représentation Bond Graph pour une telle étude, parallèlement aux travaux présentés dans les chapitres précédents en terme de déroulement chronologique.

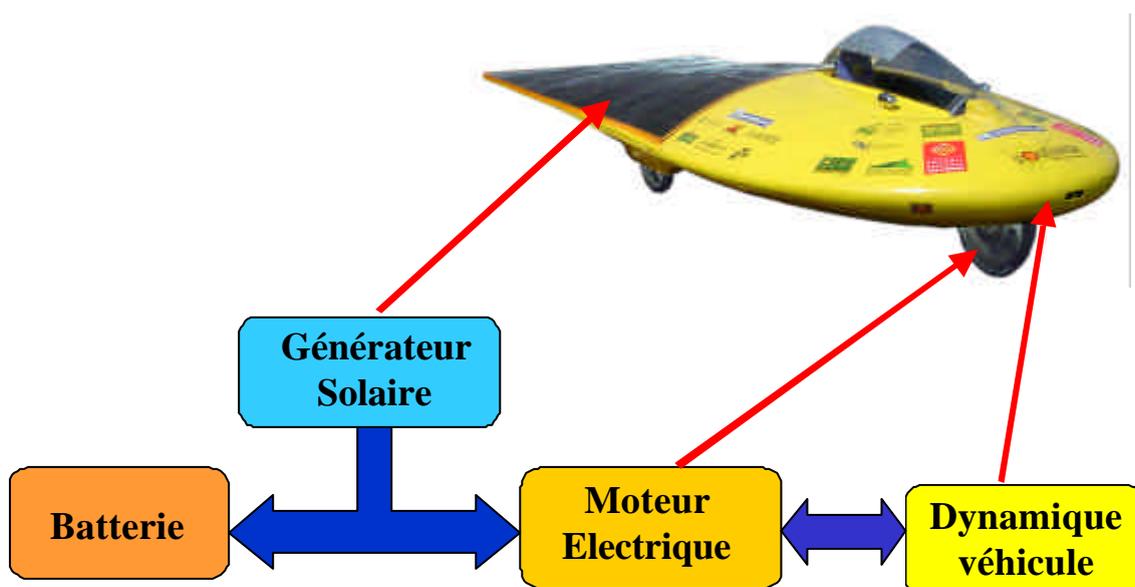


Figure V-4 : Structure d'une voiture solaire

V.2. LA MODELISATION DU VEHICULE [SAÏSSET 3]

Ce chapitre décrit les différentes parties du véhicule solaire ainsi que leur modèle Bond Graph. Le modèle de la batterie est celui décrit au chapitre II. La Figure V-5 donne la structure générale d'un véhicule solaire. Le panneau solaire est la source d'énergie (au sens défini dans le chapitre III) ; elle est reliée au bus continu par un convertisseur de liaison muni d'une stratégie de commande MPPT (Maximum Power Point Tracking). Les batteries sont directement connectées sur le bus continu, et jouent plutôt le rôle de source de puissance (toujours au sens du chapitre III). Le moteur synchrone autopiloté à aimants permanents est alimenté par des courants rectangulaires 120° délivrés par un onduleur de tension à modulation de largeur d'impulsions contrôlé en courant suivant différentes stratégies de commande adaptées à la vitesse.

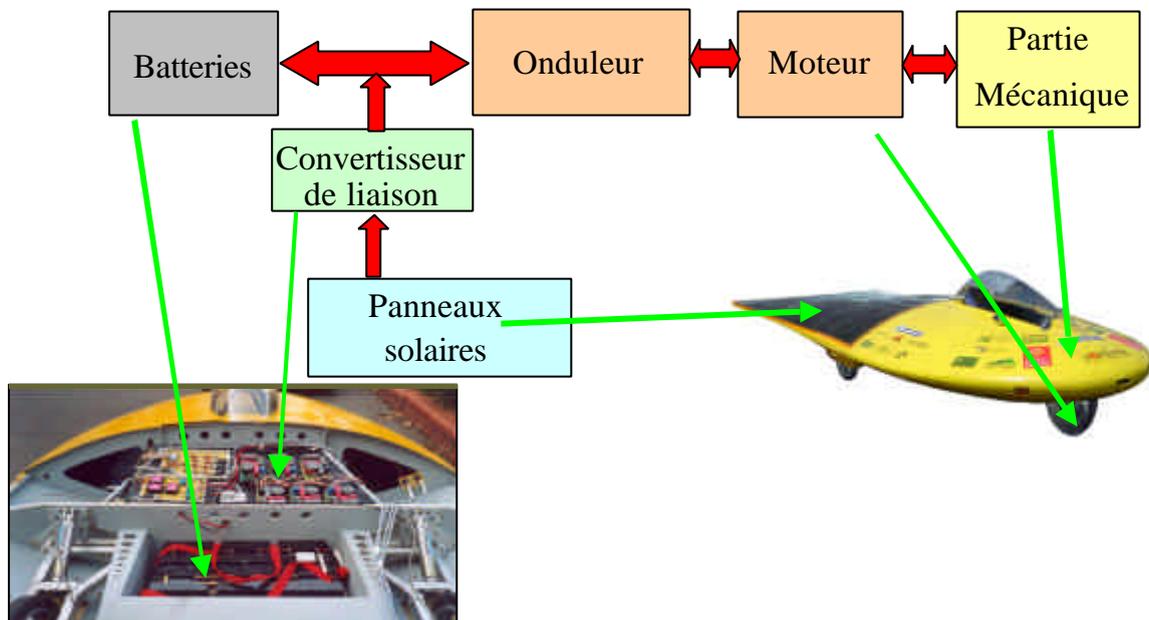


Figure V-5 : Structure générale du véhicule solaire SOLELHADA

La Figure V-6 montre le schéma global Bond Graph du véhicule solaire conforme à l'architecture précédente. Une jonction « 0 » équilibre, interconnecte en parallèle le générateur photovoltaïque avec l'élément de stockage et le Groupe Moto Propulseur (bloc GMP). Ainsi que nous le verrons, le panneau PV est en fait constitué de six sections indépendantes reliées au bus continu par autant de convertisseurs MPPT qui sont inclus dans le modèle du générateur photovoltaïque sur lequel un effort particulier a été porté.

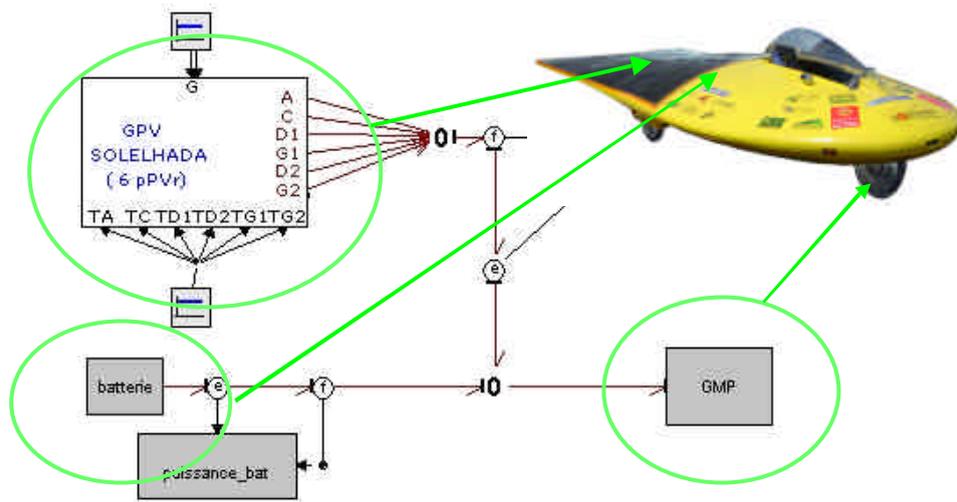


Figure V-6 : Modèle Bond Graph du véhicule solaire

V.2.1. La partie mécanique

La partie mécanique englobe le moteur, la transmission et la carrosserie. La coque auto-porteuse, donc sans châssis, est réalisée en matériaux composites, ce qui lui confère une grande légèreté (56 kg) pour une bonne solidité.

La dynamique du véhicule est caractérisée par l'équation des efforts et par l'équation dynamique suivante :

$$\vec{F}_{Total} = \vec{F}_{roulement} + \vec{F}_{aerodynamique} + \vec{F}_{acceleration} + \vec{F}_{pesanteur} \quad (V-1)$$

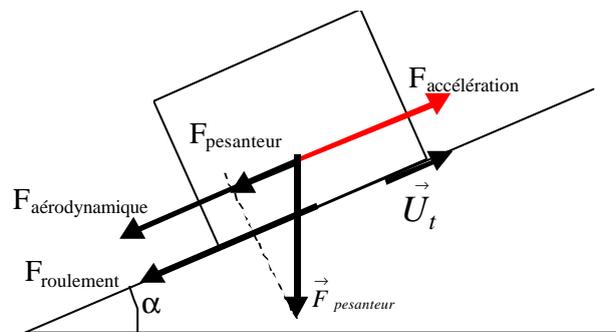


Figure V-7 : Etude dynamique d'un véhicule

V.2.1.1. Force aérodynamique

La force aérodynamique permet de tenir compte des frottements de l'air sur le véhicule. Elle dépend de la vitesse du véhicule (V_t) par rapport à la vitesse du vent frontal ($V_{vent,t}$) :

$$\vec{F}_{aerodynamique} = -\frac{1}{2} \cdot \mathbf{r} \cdot S \cdot C_x \cdot (V_t + V_{vent,t})^2 \cdot \vec{u}_t \quad (V-2)$$

Avec :

- ✓ ρ : densité de l'air [kg/m^3]
- ✓ S : surface frontale du véhicule [m^2]
- ✓ C_x : coefficient aérodynamique [sans dimension]
- ✓ V_t : vitesse du véhicule [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
- ✓ $V_{\text{vent},t}$: vitesse du vent dans l'axe \vec{u}_t [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$].

Cette force est déterminée expérimentalement à partir de différents essais avec des profils de vents connus.

V.2.1.2. Force de roulement

La force de roulement représente la résistance au roulement de la roue sur la route qui dépend des paramètres suivants :

- ✓ N_t : force normale vers le sol [N]
- ✓ R_f : coefficient de frottement entre sol et roue. Ce coefficient dépend non seulement du type de pneu utilisé, mais également de la nature du revêtement. [sans dimension].

$$\vec{F}_{\text{roulement}} = -|\vec{N}_t| \cdot R_f \cdot \vec{u}_t \quad (\text{V-3})$$

V.2.1.3. Force de pesanteur

Seule la composante tangentielle à la route du poids du véhicule va intervenir. Un fichier, comprenant soit l'altitude, soit la pente de la route à un instant donné permet de tenir compte de cette grandeur extérieure.

$$\vec{F}_{\text{pesanteur}} = -mg \sin(\alpha) \cdot \vec{u}_t \quad (\text{V-4})$$

Avec :

- ✓ m : masse du véhicule [kg]
- ✓ g : constante de pesanteur [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
- ✓ α : angle de la pente [rad].

V.2.1.4. Modèle Bond Graph

Dans le domaine mécanique, les forces sont des efforts et les vitesses sont des flux. L'inertie de la voiture est représentée par un élément I (Figure V-8).

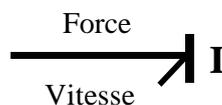


Figure V-8 : Modèle Bond Graph de l'inertie de la voiture

Ainsi que le montre la Figure V-9, la vitesse étant effectivement commune à tous les liens et la somme des forces étant nulle, les différentes forces et le couple développé par le moteur électrique sont réunis par une jonction 1.

Entre le moteur électrique et la partie mécanique, on passe d'un couple et d'une vitesse de rotation à une force et une vitesse de translation : l'élément de conversion est ici la roue modélisée en Bond Graph par un élément TF, transformateur de rapport de transformation égal au rayon.

$$Force = \frac{Couple}{rayon} \tag{V-5}$$

$$Vitesse_{translation} = rayon.Vitesse_{rotation} \tag{V-6}$$

Avec :

✓ *rayon*, le rayon de la roue [m].

La Figure V-9 donne le modèle Bond Graph complet de la partie mécanique. Le bloc « moteur » représente le moteur avec son électronique de commande.

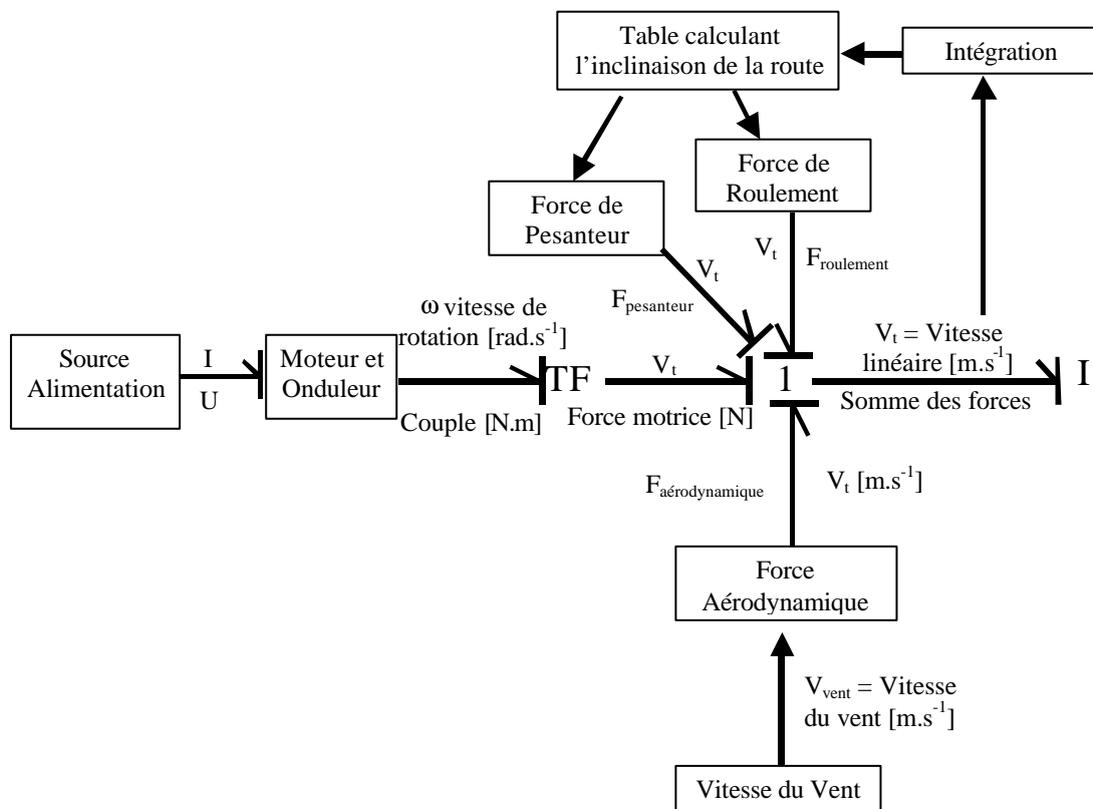


Figure V-9 : Modèle Bond Graph de la partie mécanique

V.2.2. La conversion électromécanique de l'énergie

Le moteur roue synchrone, triphasé à aimants déposés à force électromotrice sinusoïdale, est alimenté à partir du bus continu au moyen d'un onduleur de tension triphasé régulé en courant.

Le moteur est modélisé avec ses trois phases et les forces électromotrices proportionnelles à la vitesse et au flux inducteur.



Figure V-10 : Onduleur et moteur roue de SOLELHADA

La Figure V-11 décrit le modèle Bond Graph d'un moteur triphasé. L'élément R représente la résistance d'une phase et l'élément I l'inductance de cette phase. L'élément MGY permet de rajouter la force contre électromotrice, proportionnelle à la vitesse de rotation.

$$\begin{aligned} F_{em} &= p \cdot \text{flux}_{\text{aimant}} \cdot \Omega \\ C_{emi} &= p \cdot \text{flux}_{\text{aimant}} I_i \end{aligned} \quad (\text{V-7})$$

Avec :

- ✓ p : nombre de paire de phases
- ✓ $\text{flux}_{\text{aimant}}$: flux créé par l'aimant dans une phase [Wb]
- ✓ Ω vitesse de rotation mécanique du moteur [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$]
- ✓ F_{em} force électromotrice [V]
- ✓ C_{emi} couple électromagnétique créé par la phase i [N.m]
- ✓ I_i courant parcourant la phase i [A].

Sur la Figure V-12, le moteur est relié à l'onduleur muni de sa logique de commande. On retrouve les trois phases du moteur. La référence [ROBOAM 2] décrit la commande de l'onduleur. L'onduleur est décrit ici en valeur moyenne. On modélise chaque cellule de commutation par un transformateur de rapport de transformation égal au rapport cyclique du bras. La référence [DAUPHIN 1] donne une description claire des convertisseurs statiques en formalisme Bond Graph. L'énergie de l'onduleur est fournie par le bus continu, c'est-à-dire ici par le panneau photovoltaïque en parallèle avec les batteries.

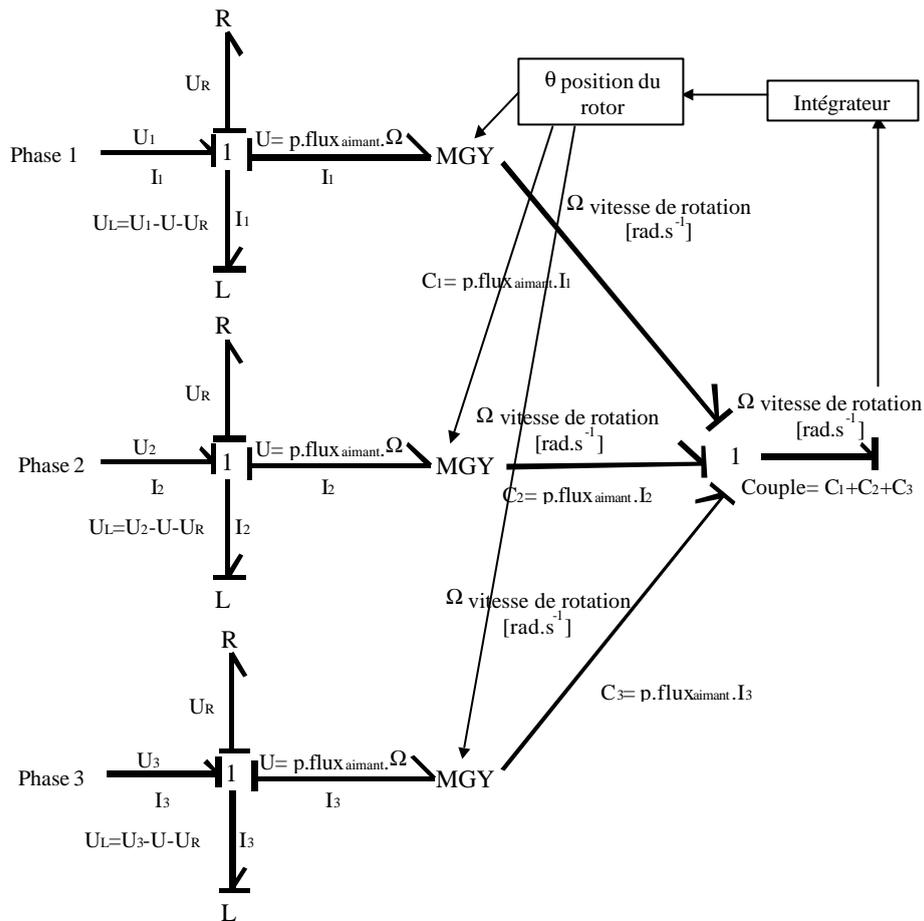


Figure V-11 : Modèle Bond Graph d'un moteur synchrone à aimants

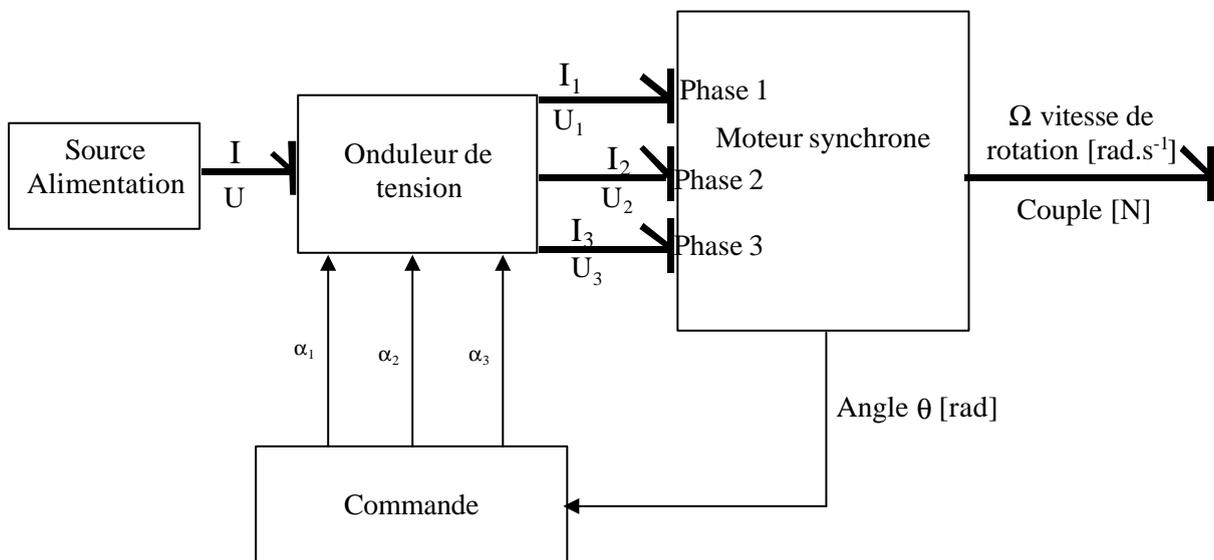


Figure V-12 : Modèle Bond Graph de l'onduleur, du moteur et des différentes régulations

Sur le schéma cohabitent des liens de puissance Bond Graph et des liens de type signal qui servent à la commande. Différents types de commande sont possibles à des fins d'étude :

- ✓ Une régulation de couple,

- ✓ Une régulation de vitesse en cascade,
- ✓ Une régulation du courant dans la batterie. Ce type de régulation est très utile pour la gestion de l'énergie à bord. Cela revient à réaliser une régulation de puissance du véhicule car, si on suppose la tension batterie à peu près constante, la puissance en sortie, en supposant le système sans pertes, est proportionnelle au courant batterie. Cela devient rigoureusement le cas avec un **stockage actif** contrôlé en tension tel que nous l'avons défini au chapitre III.

$$P_s = P_e = U_{bat} \cdot I_{bat}$$

Si $U_{bat} = \text{constante}$

P_s proportionnelle à I_{bat}

(V-8)

V.2.3. Le générateur photovoltaïque

V.2.3.1. Modèle avec deux diodes

Le modèle électrique le plus proche du générateur photovoltaïque est un modèle à deux diodes avec des facteurs de forme différents et des lois de comportement, par rapport à la température, différentes (Figure V-13).

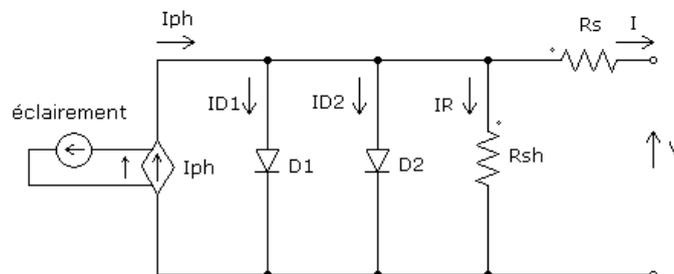


Figure V-13 : Modèle électrique équivalent du générateur photovoltaïque

A partir de ce schéma, nous définissons le premier modèle de la cellule photovoltaïque. On modélise également les chutes ohmiques et les courants des fuites par deux résistances :

- ✓ une résistance « shunt » en parallèle (R_{sh}) modélise les courants de fuite dus aux effets de bord de la jonction PN. Elle est de l'ordre de quelques ohms ($4 \Omega - 30 \Omega$).
- ✓ une résistance en série (R_s) modélise les pertes aux contacts et connexions. Elle est normalement très petite.

La caractéristique tension-courant est donnée par la relation :

$$I = I_{ph} - I_{D1} - I_{D2} - I_R$$

(V-9)

Avec :

$$I_{ph} = I_{cc_std} \cdot \frac{G}{1000} \cdot [\delta I_T \cdot (T - 298) + 1]$$

- ✓ I_{cc_std} : courant de court-circuit de la cellule photovoltaïque dans les conditions standards et optimales: $G=1.000 \text{ W/m}^2$ et $T=25^\circ\text{C}=298\text{K}$.
- ✓ G : éclairement [W/m^2]
- ✓ T : température [K]
- ✓ δI_T : variation de courant de court-circuit par rapport à la température [K^{-1}].

$$I_{D1} = I_{s1} \cdot \left(\exp\left(\frac{e \cdot (V + R_s \cdot I)}{\eta_1 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right) \quad (\text{V-10})$$

$$I_{s1} = K_1 \cdot T^3 \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{k \cdot T}\right) \quad (\text{V-11})$$

- ✓ e : charge de l'électron
- ✓ k : constant de Boltzmann: $k = 1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- ✓ η : constant dépendant du matériau semi-conducteur [sans dimension]
- ✓ T : température [K]
- ✓ I_s : courant inverse de saturation de la diode, il est dépendant de la température selon une loi différente pour chaque matériau [A]
- ✓ K_1 : constant thermique du fabricant $\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^3} \right]$
- ✓ E_g : Energie de gap [J]
- ✓ V : tension [V]
- ✓ I : courant [A].

$$I_{D2} = I_{s2} \cdot \left(\exp\left(\frac{e \cdot (V + R_s \cdot I)}{\eta_2 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right) \quad (\text{V-12})$$

$$I_{s2} = K_2 \cdot T^{5/2} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{k \cdot T}\right) \quad (\text{V-13})$$

- ✓ K_2 : constant thermique du fabricant $\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^{5/2}} \right]$

Ainsi, l'équation globale la plus complexe pour modéliser une cellule réelle est la suivante :

$$I = I_{cc_std} \cdot \frac{G}{1000} \cdot [\delta I_T \cdot (T - 298) + 1] - K_1 \cdot T^3 \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{k \cdot T}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{e \cdot (V + R_s \cdot I)}{\eta_1 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right) - K_2 \cdot T^{5/2} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{k \cdot T}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{e \cdot (V + R_s \cdot I)}{\eta_2 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (\text{V-14})$$

Dans cette équation, le courant est fonction de la température, de la tension aux bornes de la cellule, de l'éclairement et de lui-même. Le modèle est donc implicite. La solution la plus simple, pour éviter ce problème, est de négliger la résistance série à ce niveau dans le modèle de cellule et de l'inclure ensuite comme résistance de câblage R_s dans le modèle de simulation complet. Une autre option est de mettre en œuvre un algorithme itératif capable de calculer le courant par des approximations successives. On obtient ainsi une modélisation classique et performante d'une cellule photovoltaïque.

V.2.3.2. Modèle Bond Graph

Il est naturellement possible de réaliser un modèle Bond Graph équivalent au modèle électrique comme dans [ANDOUSIL] ou [GOW]. Mais, pour réduire le temps de calcul, nous avons préféré modéliser le générateur par une résistance variable qui donne la caractéristique statique Tension–Courant souhaitée. Les grandeurs d'entrée du modèle sont l'éclairement et la température. La grandeur de sortie est considérée comme une source de courant électrique [ZABALEGUI].

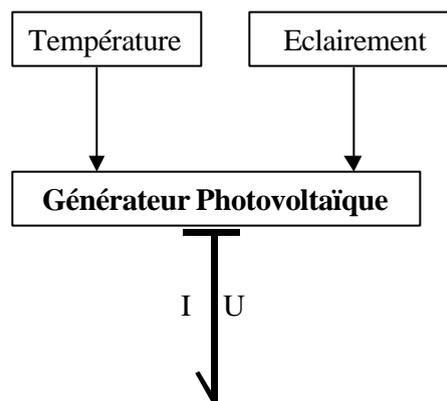


Figure V-14 : Modèle Bond Graph du générateur photovoltaïque

Le modèle est architecturé autour d'une source de courant associée à une diode et une résistance « shunt » en parallèle. Le facteur de forme (courbure de la caractéristique statique) est obtenu par une diode présentant un courant de saturation plus élevé et une caractéristique complètement exponentielle. A la place de l'équation thermique complète, nous introduisons directement des chutes de tension et de courant, modélisant les phénomènes irréversibles et dépendant de la température et de l'éclairement. Ce modèle reste donc proche des phénomènes physiques de la cellule : chutes ohmiques et recombinaisons notamment.

$$I = I_{cc} + \Delta I - I_{cc} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{V - \Delta V}{k_2 \cdot V_{co}} - 1\right) - \frac{V}{R_{sh}} \quad (\text{V-15})$$

Avec :

- ✓ V, I : tension [V] et courant de sortie [A]
- ✓ I_{cc} : courant de court-circuit [A]
- ✓ V_{co} : tension à vide à $T = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$ et $G = 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$
- ✓ ΔI : variation de I_{cc} [A] (dépendant de la température et l'éclairement) :

$$\Delta I = I_{cc} \cdot \left[\left(dI_T \cdot \frac{G}{1000} \cdot (T - 298) \right) + \left(\frac{G}{1000} - 1 \right) \right] \quad (\text{V-16})$$

- ✓ ΔV : variation de tension due à la température :

$$\Delta V = V_{co} \cdot dV_T \cdot (T - 298) \quad (\text{V-17})$$

Avec :

- ✓ δV_T : variation de V_{co} par rapport à la température [$^{\circ}\text{C}^{-1}$].

Il faut ensuite déterminer les paramètres de ce modèle et vérifier sa fidélité.

V.2.3.3. Détermination des paramètres

À partir des données du fabricant, on souhaite obtenir les trois paramètres k_1 , k_2 et R_{sh} . Le fabricant nous donne les valeurs de courant de court-circuit (I_{cc}), tension à vide (V_{co}) et courant et tension au point de puissance optimal (I_{opt} , V_{opt}) dans une cellule avec une surface déterminée et pour une température et un éclairement donnés (normalement 25°C et $1.000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$).

Le système d'équations est le suivant :

$$I(V_{co}) = 0$$

$$0 = I_{cc} - I_{cc} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{1}{k_2} - 1\right) - \frac{V_{co}}{R_{sh}} \quad (\text{V-18})$$

$$\left. \frac{dPs}{dV} \right]_{P=P_{opt}} = \left. \frac{d(V \cdot I)}{dV} \right]_{I=I_{opt}} = \left. \left(\frac{V \cdot dI}{dV} + I \right) \right]_{I=I_{opt}} = 0 \quad (\text{V-19})$$

$$0 = I_{opt} - V_{opt} \cdot I_{cc} \cdot \frac{k_1}{k_2 \cdot V_{co}} \cdot \exp\left(\frac{V_{opt}}{k_2 \cdot V_{co}} - 1\right) - \frac{V_{opt}}{R_{sh}}$$

$$I(V_{opt}) = I_{opt}$$

$$I_{opt} = I_{cc} - I_{cc} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{V_{opt}}{k_2 \cdot V_{co}} - 1\right) - \frac{V_{opt}}{R_{sh}} \quad (\text{V-20})$$

Les données du fabricant sont les suivantes (cellules commandées pour le véhicule solaire Solelhada 2001) :

S	100 cm ²
I_{cc}	356 A.m ⁻²

Jopt	327 A.m ⁻²
Vco	0,6 V
Vopt	0,504 V

Tableau V-1 : Paramètres constructeur du panneau solaire

Grâce à une résolution numérique, nous obtenons :

$$k1 = 129.6e-9$$

$$k2 = 59.5e-3$$

(V-21)

$$Rsh = 6,707 \text{ W.}$$

La Figure V-15 montre la validation du modèle sur un panneau solaire élémentaire de 30 cellules de 100 cm². On peut comparer le modèle Bond Graph, le modèle électrique à deux diodes, et les mesures expérimentales. Le tracé confirme la validité du modèle Bond Graph. Les faibles différences sont dues à l'identification des paramètres et aux données constructeurs pas toujours précises.

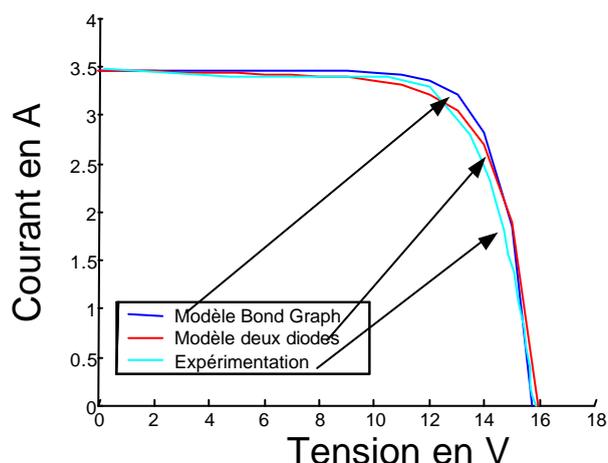


Figure V-15 : Caractéristique d'un panneau solaire élémentaire constitué de 30 panneaux de 100 cm² en série pour une température de 30°C

V.2.3.4. Modélisation en Bond Graph du convertisseur de liaison entre les batteries et les panneaux solaires et de sa loi MPPT

La caractéristique du panneau est complexe. De plus, le courant de court-circuit est quasiment proportionnel à l'éclairement, et la tension de circuit-ouvert dépend de la température. Suivant les conditions de fonctionnement, la puissance maximum délivrée par le panneau Figure V-16 ne se situe pas au même point de fonctionnement. Pour optimiser la puissance fournie par le

générateur, il faut rajouter un convertisseur statique qui adapte le point de fonctionnement du panneau pour garder toujours une puissance maximale [PROTIN].

Sur SOLELHADA, ce convertisseur est un hacheur survolteur du commerce qui permet au générateur photovoltaïque de délivrer sa puissance maximum. Son contrôle exploite un système MPPT (Maximun Power Point Tracking).

Le convertisseur pourrait être modélisé par un hacheur survolteur avec son électronique de commande [ANDOUSIL]. Mais le but de notre étude est de réaliser un modèle pour un véhicule complet qui puisse simuler des missions sur plusieurs heures de course au cours de la journée. Le temps de calcul est donc un facteur très important et nous avons opté pour une modélisation comportementale qui permet de diminuer celui-ci.

Nous avons réalisé l'étude de la puissance optimale dans le cas particulier des conditions standards, $T=25^{\circ}\text{C}$ et $G=1000\text{W}/\text{m}^2$, puis nous avons calculé une approximation logarithmique pour avoir la caractéristique optimale fonction de la température et de l'éclairement. Ce calcul est décrit dans la référence [ZABALEGUI].

Nous déterminons ainsi mathématiquement le rapport entre la tension optimale à chaque instant et les variables G et T :

$$VG = V_{opt}|_{1000\text{W}/\text{m}^2, 298\text{K}} - kG1 \cdot \log_{kG2} \left(\frac{1000}{G} \right) \quad (\text{V-22})$$

$$VGE = VG - kT \cdot (T - 298)$$

Avec :

- ✓ kG1 : constante proportionnelle logarithmique (effet de l'éclairement) (pour notre cas, kG1=0,025)
- ✓ kG2 : constante logarithmique (effet de l'éclairement) (pour notre cas, kG2=2).
- ✓ kT : constante proportionnelle thermique (pour notre cas, kT=0,022).

Pour des valeurs de G et de T données, nous calculons donc numériquement la tension pour laquelle la puissance est maximale. La Figure V-16 illustre une validation de ce calcul. On trace quatre caractéristiques statiques pour différentes températures et différents éclairements. Nous observons bien que la puissance maximum calculée (rond sur la courbe) correspond bien au maximum de la courbe de puissance.

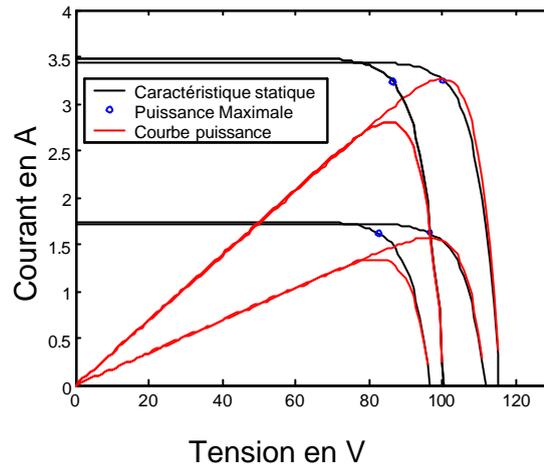


Figure V-16 : Caractéristiques du panneau solaire pour différentes températures et différents ensoleillements. Comparaison entre la puissance maximale théorique et celle calculée.

Le modèle du MPPT tient également compte des pertes dans le convertisseur, modélisées comme des pertes proportionnelles à la puissance par un rendement équivalent, car c'est un aspect déterminant des performances globales.

V.2.3.5. Le générateur photovoltaïque de SOLELHADA

Le générateur est constitué de l'association de modules photovoltaïques élémentaires convenablement associés et regroupés en sections (Figure V-19 et Figure V-17).

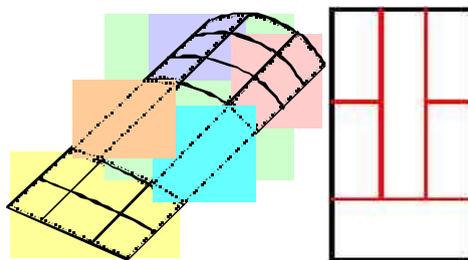


Figure V-17 : Panneaux solaires de Solelhada

Une section est constituée de l'association en série de 6 modules pour les sections centrale et arrière ou de 3 modules pour les sections latérales. Pour chaque section, il faut donc tenir compte de l'inclinaison réelle par rapport au soleil. De plus, chaque section est protégée par une diode à prendre en compte dans la modélisation. Pour la modélisation des cellules, en vue d'un calcul énergétique, l'effet de réflexion à leur surface doit être pris en compte. Cet effet produit une diminution de l'éclairement qui arrive au matériau semi-conducteur. Pour réduire ce phénomène, les fabricants fournissent les cellules photovoltaïques avec un traitement anti-réflexion pour profiter des différents angles d'incidence du soleil. La surface des cellules photovoltaïques est fabriquée avec un micro-gravage chimique, pour améliorer le rendement des dispositifs, tout en diminuant la réflexion du rayonnement solaire. Il s'agit de petites

pyramides qui donnent une plus large surface de captation des rayons.

Pour le modèle, on remplace dans les équations le vecteur éclairement G par le vecteur éclairement après la réflexion sur la surface G_r . L'angle est mesuré depuis l'axe vertical. Un angle de 0° est donc totalement perpendiculaire à la surface de la cellule (conditions optimales). Nous définissons donc, dans le modèle, l'éclaircement comme un vecteur à trois dimensions et nous réalisons le produit scalaire du vecteur éclairement avec le vecteur normal à la surface du panneau considéré (Figure V-19). Le repère choisi est fixe par rapport au véhicule. Les différents vecteurs d'orientation des sections du générateur photovoltaïque du véhicule sont définis par rapport à ces axes de références (Figure V-18).



Figure V-18 : Axes de référence du vecteur éclairement

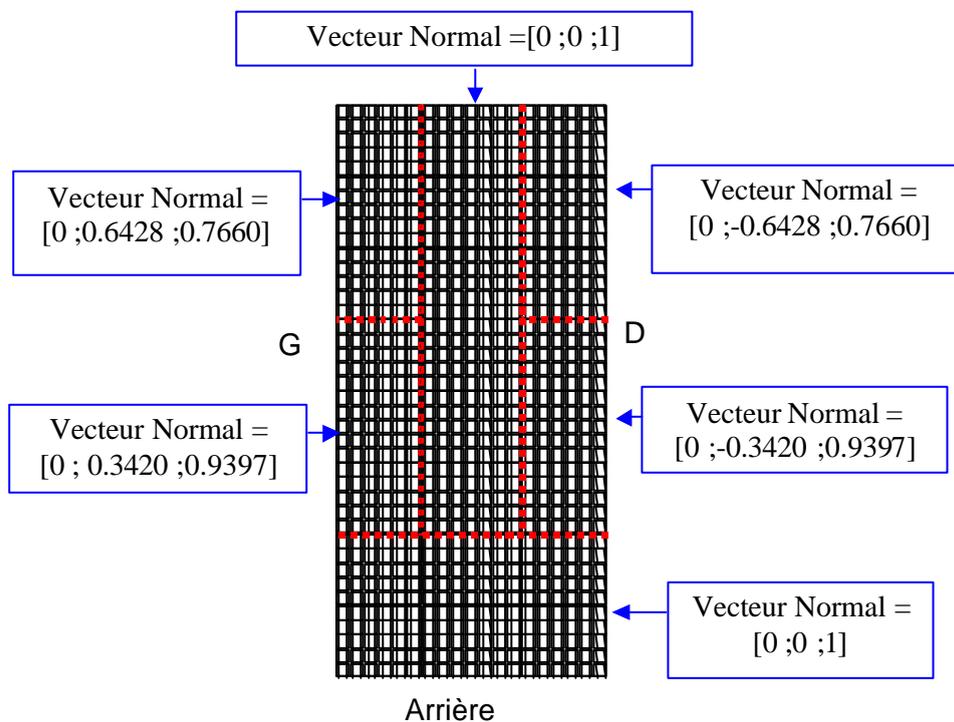


Figure V-19 : Vecteurs normaux aux différentes sections du véhicule solaire

V.2.3.6. Conclusion

Nous disposons donc finalement d'un modèle énergétique du véhicule solaire très complet. Grâce au bond graph, nous avons pu développer un modèle unique regroupant toutes les parties de la voiture et les interactions avec son milieu extérieur. On peut remarquer que les passages d'un domaine à un autre, correspondant à une conversion d'énergie, s'effectuent par des éléments de type transformateur ou gyrateur, conservatifs de la puissance. Nous nous proposons maintenant de valider ce modèle et de présenter des exploitations utiles de celui-ci.

V.3. VALIDATION DU MODELE ET EXPLOITATIONS

V.3.1. Validation

La validation du modèle est réalisée sur le véhicule Solelhada dont les caractéristiques générales sont données ci-dessous :

Longueur	6m
Largeur	2m
Hauteur	1m
Poids Total	350kg
Coefficient Aérodynamique	0.12m ²
Résistance au roulement	0.005
Roues	Une à l'avant Deux à l'arrière
Onduleur	IGBT
Moteur	Moteur synchrone à aimant permanent 5kW
Batterie	2kWh
Cellules Solaires	Mono cristalline 16.5%

Tableau V-2 : Caractéristiques du véhicule

Le véhicule est doté d'un système d'acquisition qui relève en permanence des données vitales du véhicule. Le Tableau V-3 explicite ces différentes voies :

voie 1	vitesse de rotation [tr/min]
voie 2	courant moteur [A]
voie 3	courant batterie [A]
voie 4	tension batterie [V]
voie 5	courant à l'entrée de l'onduleur [A]
voie 6	consigne poignée [V]
voie 7	température moteur [°C]
voie 8	température ambiante [°C]
voie 9	température onduleur [°C]
voie 10	rayonnement solaire [W.m ⁻²]

Tableau V-3 : Acquisition temps réel sur le véhicule solaire

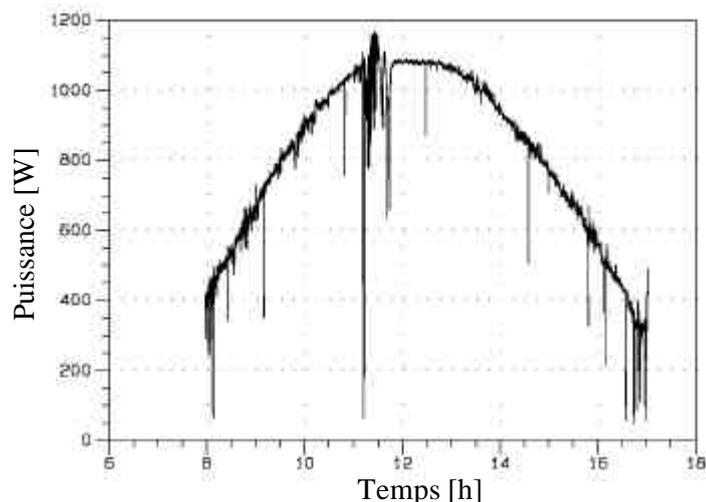


Figure V-20 : Exemple d'acquisition sur la voie 10 ; mesure de la puissance solaire sur une journée de course le 22-11-2001

Grâce aux relevés réalisés durant le WSC 2001, nous avons pu étalonner et valider le modèle du véhicule. Cependant le système d'acquisition ne permet pas de mesurer en continu la vitesse du vent et la pente de la route, ni l'ensoleillement. Il est donc difficile de faire des vérifications précises sur des temps relativement longs.

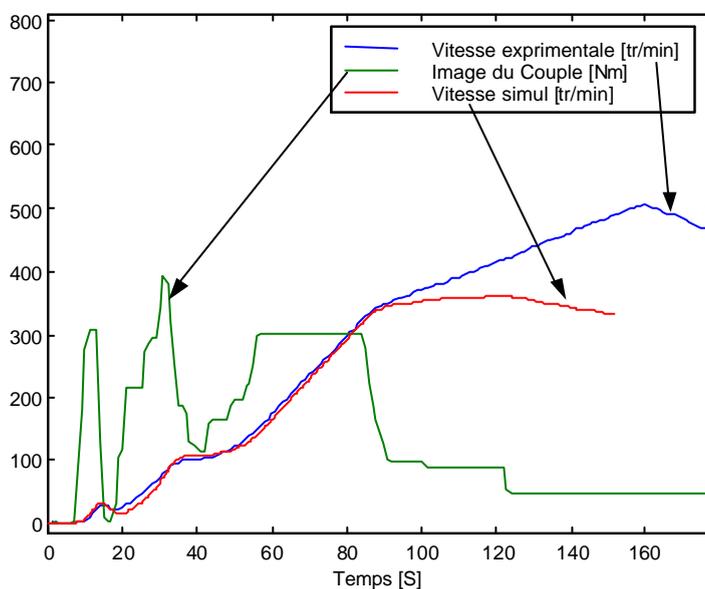


Figure V-21 : Exemple de validation sur un profil de course réel

Sur la comparaison présentée Figure V-21, tirée de mesures de la course en Australie, on voit très bien l'effet d'un paramètre extérieur à partir 90 s. Ce phénomène peut être lié à la pente de la route ou au revêtement de la route qui modifie le coefficient de roulement.

V.3.2. Exploitation

Le paragraphe précédent montre clairement qu'il est très difficile de faire des validations précises en conditions réelles soumises à de nombreux aléas, sans une instrumentation très lourde et coûteuse. Ainsi, on pourrait se demander quelles auraient été nos performances si le véhicule avait pesé 50 kg de moins. Or, pour pouvoir réaliser une telle étude, il aurait fallu connaître en permanence l'ensoleillement en tous les points du parcours car, le véhicule roulant différemment, par exemple plus vite car plus léger, ne se trouve donc plus à l'endroit où l'on mesurait l'ensoleillement. Comme en de nombreux domaines relevant de la systémique, « ne refaire qu'une partie de l'histoire n'a guère de sens ». Sachant ces limitations, nous allons montrer différentes exploitations possibles du modèle complet en conditions données.

V.3.2.1. Stratégie de course

Ce modèle permet de comparer différentes stratégies de course. Nous l'illustrons par l'étude de deux stratégies sur un circuit circulaire de 40km. La première stratégie consiste à rouler au fil du soleil, c'est-à-dire en n'utilisant pas l'énergie des batteries, alors que la seconde consiste à rouler à une vitesse constante, plus grande que celle au fil du soleil, et à recharger les batteries à la fin du circuit en inclinant le panneau vers le soleil.

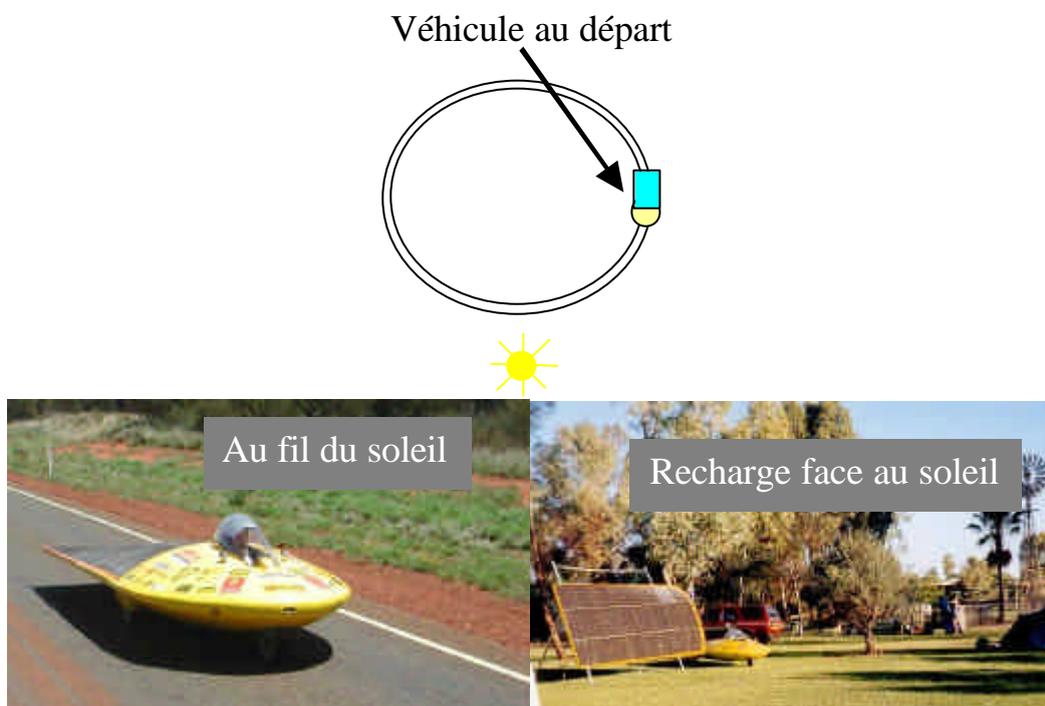


Figure V-22 : Description des deux stratégies de course sur un circuit circulaire de 40 km

✓ Premier essai avec une inclinaison de 20° du soleil par rapport à la verticale

Nous définissons un vecteur éclairement avec une norme de $1003,2 \text{ W.m}^{-2}$ et une inclinaison de $23,49^\circ$ par rapport à la verticale. La puissance électrique fournie par les 8 m^2 de panneaux

solaires est : 915 W.

Stratégie au fil du soleil :

La distance du circuit de 40 km est parcourue en 3113 s. La vitesse est stable, car la courbure du panneau joue peu avec une inclinaison du soleil de 20°. La puissance ainsi disponible est quasiment constante.

Nous remarquons également que l'énergie fournie par la batterie est proche de 0, mais elle n'est pas strictement nulle car la régulation n'est pas instantanée. L'énergie consommée dans le moteur est : 2.8MJ soit 777.8Wh.

Stratégie à vitesse constante :

La vitesse choisie est de 65 rad.s^{-1} , ce qui correspond à une vitesse de 60.84 Km.h^{-1} . Le temps de parcours des 40 km est de 2404 s. On remarque que l'énergie fournie par la batterie est proche de 1.105 MJ soit 306.6 Wh. L'énergie consommée dans le moteur est : 3.29 MJ soit 913.9 Wh. L'énergie fournie par les panneaux est de $913.9 - 306.6 = 607 \text{ Wh}$. Pour récupérer l'énergie dépensée par la batterie, il faut, si on incline le générateur vers le soleil, 1100s. Soit un temps cumulé de :

$$\text{temps total} = 2404 + 1100 = 3504 \text{ s.}$$

Conclusion de ce premier essai :

Il est avantageux de rouler au fil du soleil. Cela est dû à la faible inclinaison du soleil et au rendement de la chaîne de récupération qui n'est pas unitaire.

✓ **Deuxième essai avec une inclinaison de 50° par rapport à la verticale**

Nous définissons maintenant une inclinaison de 53.13° et une norme de 1000 W.m^2 . La puissance fournie par les panneaux solaires est de 565 W.

Stratégie au fil du soleil :

La distance du circuit est maintenant parcourue en 4450s. La vitesse n'est plus constante car elle dépend de la puissance disponible, qui change en raison de la forme du générateur. L'énergie consommée dans le moteur est : 2.39 MJ soit 663.9Wh.

Stratégie à vitesse constante :

La vitesse choisie est de 65 rad.s^{-1} , ce qui correspond à une vitesse de 60.84 Km/h . Le temps de parcours des 40 Km est de 2434 s. Nous remarquons que la valeur n'est pas la même que lors de l'essai précédent avec une inclinaison du soleil de 20°. Une explication de cette différence est due au temps de réponse de la boucle de régulation en vitesse : pour avoir une vitesse constante, il faut consommer du courant sur les batteries, or le temps de réponse n'est pas immédiat. De plus, comme on l'a déjà noté, la vitesse dans le cas d'un roulage au fil du

soleil n'est plus constante comme dans l'essai 1, car il se produit des variations du courant fourni par le générateur photovoltaïque. Cela induit ici des variations du courant batterie, d'où une sollicitation plus grande de la régulation en vitesse.

On remarque que l'énergie fournie par la batterie est proche de 1.906MJ soit 529.4Wh. L'énergie consommée dans le moteur est : 3.27MJ soit 908.2Wh. L'énergie fournie par les panneaux est de $908.2 - 529.4 = 378.75$ Wh. Pour récupérer l'énergie dépensée par les batteries, il faut maintenant 1880s. Soit un temps cumulé de :

$$\text{temps total} = 2434 + 1880 = 4314 \text{ s .}$$

Conclusion de ce deuxième essai :

Il est maintenant plus avantageux de rouler à vitesse constante.

Grâce à ce type de simulations, on peut donc déterminer la meilleure stratégie suivant la position du soleil dans le ciel. Il existe une inclinaison limite (45°) où les deux stratégies sont équivalentes. Le bilan des résultats est reporté dans le Tableau V-4.

		Temps de parcours de 40 km	Temps de recharge en inclinant le panneau vers le soleil	Temps total
Inclinaison 20°	A vitesse constante 60 km/h	2404 s	1100 s	3504 s
	Au fil du soleil	3113 s	0 s	3113 s
Inclinaison 50°	A vitesse constante 60 km/h	2434 s	1880 s	4314 s
	Au fil du soleil	4450 s	0 s	4450 s

Tableau V-4 : Bilan des résultats de simulations pour les deux stratégies de course

V.3.2.2. Architecture du générateur solaire

Le générateur de Solelhada est constitué de 24 modules élémentaires. De très nombreuses configurations sont possibles pour les associer. L'association série permet de monter la tension. Le courant qui les parcourt est donc le même ; il est proportionnel à l'éclairement. Mais si l'inclinaison des panneaux mis en série varie de façon trop importante, ce sont les panneaux qui reçoivent le moins d'éclairement (les plus inclinés) qui imposent le courant.

La Figure V-23 montre la construction de la caractéristique courant/tension de deux panneaux photovoltaïques associés en série et éclairés de façons différentes. Pour chaque

courant, la tension totale est la somme de chaque tension individuelle. On observe bien que le courant de court-circuit total est proche du courant du panneau le moins éclairé [PROTIN].
 Pour palier ce problème, on peut utiliser une diode de protection pour limiter la tension négative de la cellule la moins éclairée (Figure V-24).

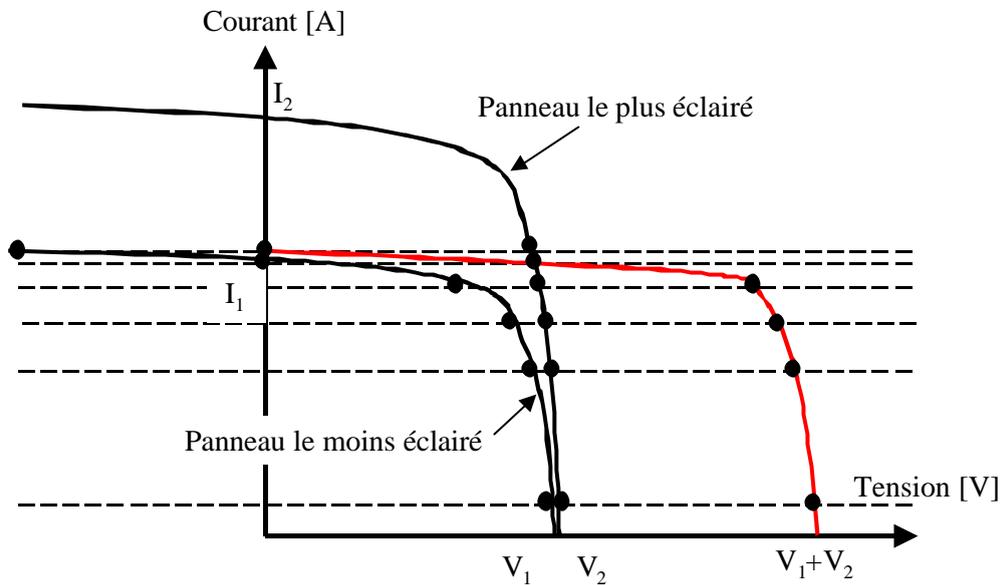


Figure V-23 : Association de deux cellules en série

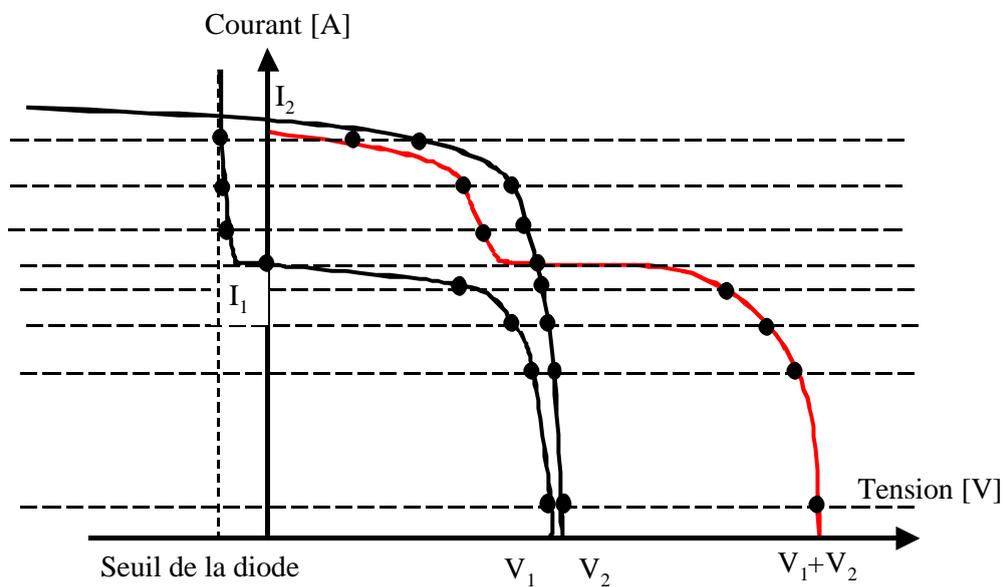


Figure V-24 : Association de deux cellules en série avec diode de protection

On a donc intérêt à relier des zones de mêmes inclinaisons pour constituer des sections indépendantes. Une étude seulement centrée sur le panneau, conduit au résultat absurde de rajouter le plus grand nombre de convertisseurs MPPT, car ils permettent de faire travailler chaque panneau élémentaire à leur puissance maximale. Or, une étude globale montre que le

surpoids et les pertes engendrées par les MPPT supplémentaires annulent le gain en puissance obtenu. Le nombre de sections, et donc de convertisseurs à MPPT est alors déterminant pour le dimensionnement des composants du véhicule. Sur Solelhada, on peut définir 4 sections à peu près uniformes. Mais au niveau des sections latérales la différence de courbure est importante (Figure V-25) ; il faut donc se poser la question de subdiviser ces sections. Deux structures de générateur sont alors possibles : soit à 4 sections (Figure V-25), soit à 6 sections (Figure V-26). L'étude sur la comparaison entre deux architectures à 4 ou 6 convertisseurs MPPT se fait donc sur le véhicule complet.

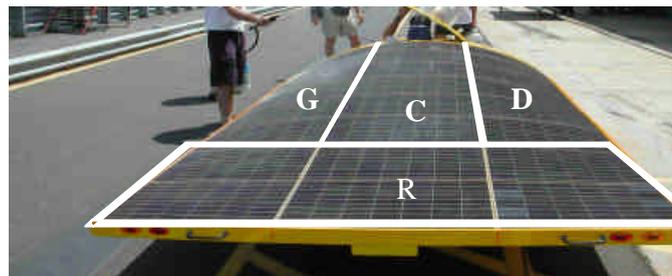


Figure V-25 : Générateur en configuration 4 sections

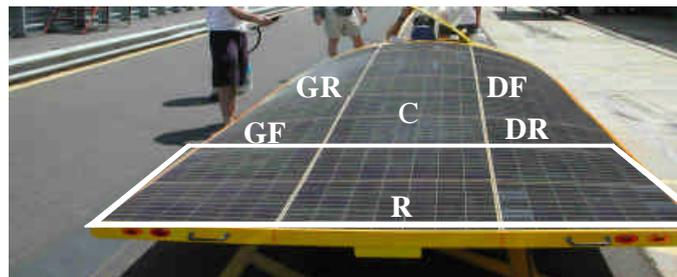


Figure V-26 : Générateur en configuration 6 sections

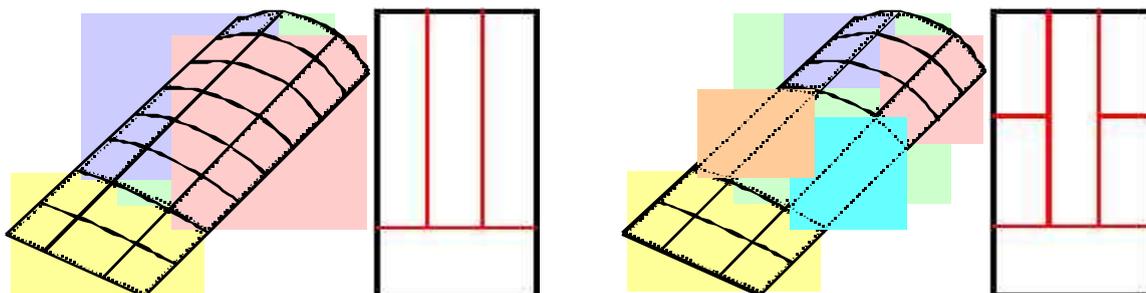


Figure V-27 : Partition en 4 sections ou en 6 sections du générateur solaire

Les deux architectures sont comparées sur un parcours d'une durée de 700 s au fil du soleil Figure V-28. La solution à 6 convertisseurs de liaison apparaît plus intéressante malgré les pertes et le surpoids des convertisseurs et des fils ! Dans cette simulation, la problématique système est criante. Les grandeurs électriques et mécaniques sont intimement liées, et leur étude doit se faire conjointement.

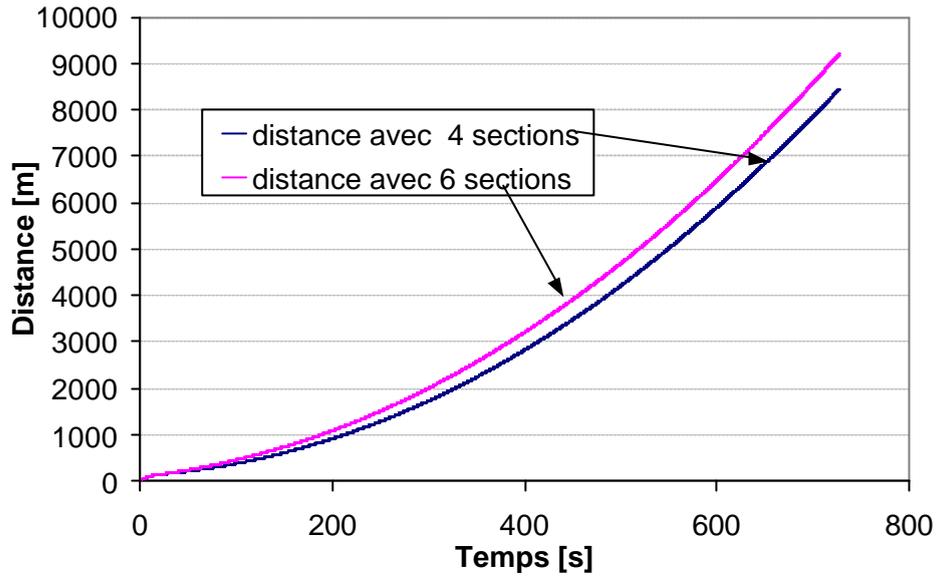


Figure V-28 : Distance parcourue avec 2 câblages différents des panneaux solaires

V.3.2.3. Conclusion

Malgré la difficulté pour valider le modèle global sur des essais réels, celui-ci permet de réaliser des études très intéressantes faisant intervenir l'ensemble de la structure de la voiture et sa relation à l'environnement. Il peut être mis à profit pour étudier des améliorations qui peuvent être apportées au véhicule afin d'améliorer ses performances. En effet, si réaliser un nouveau véhicule est un choix lourd de conséquences sur un plan financier et logistique (le projet réalisé a été évalué à 10 hommes.années), le véhicule actuel constitue une base d'expérimentation opérationnelle, fiable et très performante sur laquelle on peut tester différentes améliorations au niveau des composants et sous-systèmes de traitement de l'énergie.

Performances de la solution actuelle :

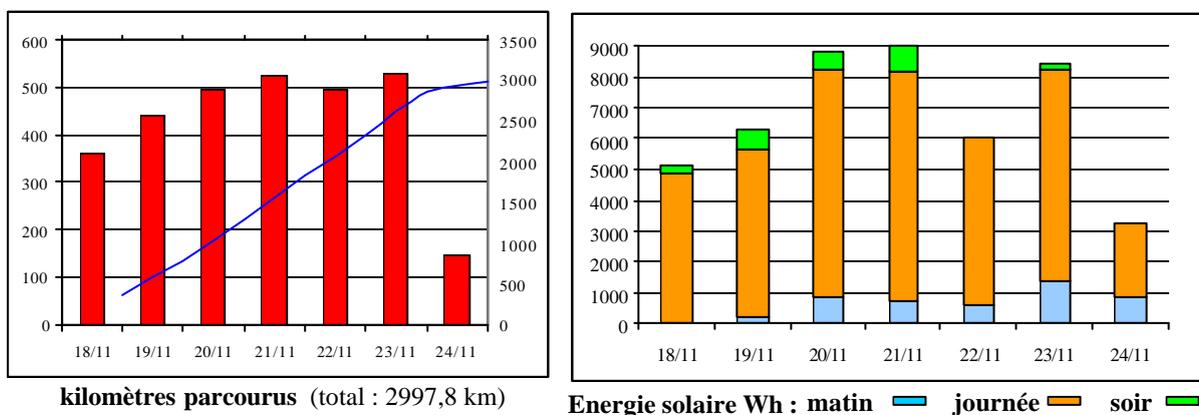


Figure V-29 : World Solar challenge 2001

V.4. AMELIORATIONS ETUDIEES

Le World Solar Challenge 2001 a été réalisé avec des accumulateurs au Plomb de 17Ah de marque Yuasa. Le véhicule embarquait 85kg de batteries, soit une énergie de 2,5 kWh environ. Cette faible énergie massique est fortement pénalisante pour le véhicule solaire. Notre objectif est d'utiliser des accumulateurs Lithium-Ion pour les futures participations. Le règlement de la course limite les batteries Lithium-Ion à un poids de 36kg. Si on suppose la connectique et l'électronique annexe à 20% du poids, le véhicule peut donc embarquer 28.8kg d'accumulateurs.

V.4.1. Solutions envisageables

Nous avons choisi de conserver le véhicule en l'état ; c'est-à-dire que le bus continu est fixé à 150V en moyenne. Cette contrainte est forte sur le dimensionnement de la solution adoptée. Deux solutions sont possibles : soit le pack de Lithium-ion est connecté directement sur le bus continu, soit un convertisseur statique est intercalé entre les deux. Deux types d'accumulateurs ont été envisagés, les HE44 de SAFT (3.5V, 39.5Ah et 1kg par élément) et les MP176065 également de SAFT (3.5V, 5.5Ah et 150g par élément).

V.4.1.1. Solution avec des HE44

Les caractéristiques principales des accumulateurs HE44 sont données dans le Tableau V-5 :

Caractéristiques électriques	
Tension nominale [V]	3,6
Capacité à C/3 [Ah]	39
Energie massique [Wh.kg ⁻¹]	140
Puissance massique [W.kg ⁻¹]	420
Caractéristiques mécaniques	
Diamètre [mm]	54
Hauteur [mm]	220
Volume [dm ³]	0,5
Poids [kg]	1,05
Conditions de fonctionnement	
Température d'utilisation [°C]	-10/+45
Température de stockage [°C]	-40/+65
Tensions limites	
En charge [V]	4
En décharge [V]	2,7

Tableau V-5 : Caractéristiques des accumulateurs HE44

Pour un poids de 28,8kg, nous pouvons embarquer 28 éléments dans le véhicule. Pour avoir une tension la plus proche de la tension continue, nous associons ces éléments en série. La tension du stack ainsi formé varie entre :

$$28 \times 3,3 = 92,4 \text{V} \quad (\text{V-23})$$

$$28 \times 4 = 112 \text{V} \quad (\text{V-24})$$

Pour des raisons de sécurité, nous limitons la tension des accumulateurs déchargés à 3,3 V. Pour cette tension, la charge récupérée est, de toute façon, de quasiment 100%. Après 3,3 V, la tension s'effondre très vite.

Ces deux tensions sont trop faibles pour alimenter l'onduleur, la présence d'un convertisseur intermédiaire est indispensable. Nous avons choisi un hacheur élévateur réversible en courant. Le caractère élévateur est indispensable pour le bon fonctionnement de l'onduleur. La réversibilité en courant permet le freinage récupératif ainsi que la recharge quand la puissance solaire est supérieure à la puissance consommée dans le moteur.

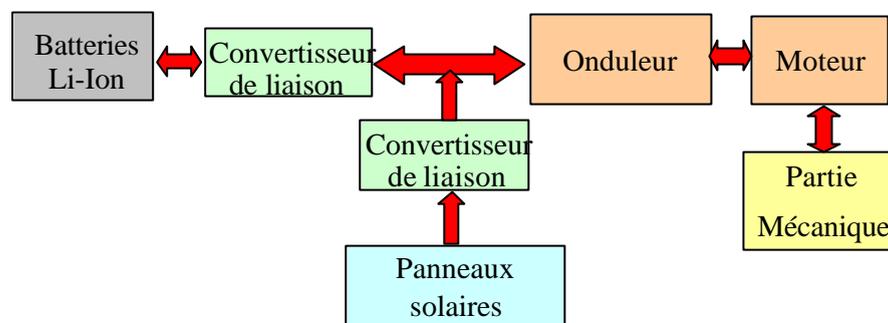


Figure V-30 : Nouvelle architecture du véhicule solaire

L'étude du hacheur élévateur est présentée dans la partie suivante. Ce convertisseur permet d'élever la tension du stack, mais également de maintenir cette tension en sortie à une valeur fixée au moyen de la régulation de tension dont il est muni. L'ensemble accumulateurs et hacheur réalise donc la fonction « batterie à tension réglable indépendamment de l'énergie » ou stockage actif déjà décrit. Ce réglage permet de garder une bonne dynamique sur l'onduleur même quand les batteries sont déchargées. De même, pour les faibles vitesses, il permet une diminution de la tension du bus continu pour une utilisation optimale de l'onduleur en termes de pertes. A l'origine, c'est pour ce besoin applicatif que cette fonction a été développée.

V.4.1.2. Solution avec les MP176065

Pour un poids de 28,8kg, nous pouvons embarquer 192 accumulateurs élémentaires dans le véhicule pour satisfaire l'énergie embarquée. Nous prendrons 200 éléments pour le calcul. Pour avoir une tension la plus proche de la tension continue, nous associons ces éléments en série soit 40 éléments et 5 bras en parallèle. La tension du stack ainsi formé varie entre :

$$40 \times 3,3 = 132V \quad (\text{V-25})$$

$$40 \times 4 = 160V \quad (\text{V-26})$$

Ces deux tensions sont pleinement satisfaisantes pour le fonctionnement normal de l'onduleur. La connexion peut donc se faire directement. Mais on peut également imaginer utiliser 20 cellules en série avec 10 bras en parallèle. Dans ce cas là, il est alors indispensable de remettre un convertisseur de liaison entre le stack et le bus continu. Cette configuration permet de retrouver les avantages décrits dans le paragraphe précédent.

On aurait pu également envisager de mettre plus d'éléments en série et de mettre un hacheur dévolteur. Ce hacheur dévolteur est linéaire et a un meilleur dimensionnement (rendement) que le hacheur survolteur.

Type	MP176065
Hauteur [mm]	64,5
Epaisseur [mm]	18,5
Largeur [mm]	59,6
Poids [g]	150
Tension [V]	3,5
Tension maximum [V]	4,1
Tension minimum [V]	2,7
Capacité nominale : C [mAh]	5600
Courant maximum de décharge [A]	3 à 4 C

Tableau V-6 : Caractéristiques des MP176065

V.4.2. La maquette expérimentale

Il n'est pas envisageable de réaliser ces essais d'architecture directement sur le véhicule dans un premier temps. En effet, nous souhaitons garder un véhicule opérationnel tout au long de nos recherches. Par ailleurs, malgré le temps plus que favorable à Toulouse, nos recherches ne pouvaient être dépendantes de la météo. C'est pour cela que l'on utilise un simulateur de générateur photovoltaïque, développé au LEEI. Pour l'étude des architectures précédentes, nous avons également étudié et réalisé un hacheur élévateur réversible en courant.

V.4.2.1. Le simulateur de générateur photovoltaïque

Le simulateur est basé sur la reconstruction de la caractéristique statique du panneau photovoltaïque. On utilise un hacheur dévolteur réglé en tension pour fixer la tension de sortie en fonction du courant Figure V-31.

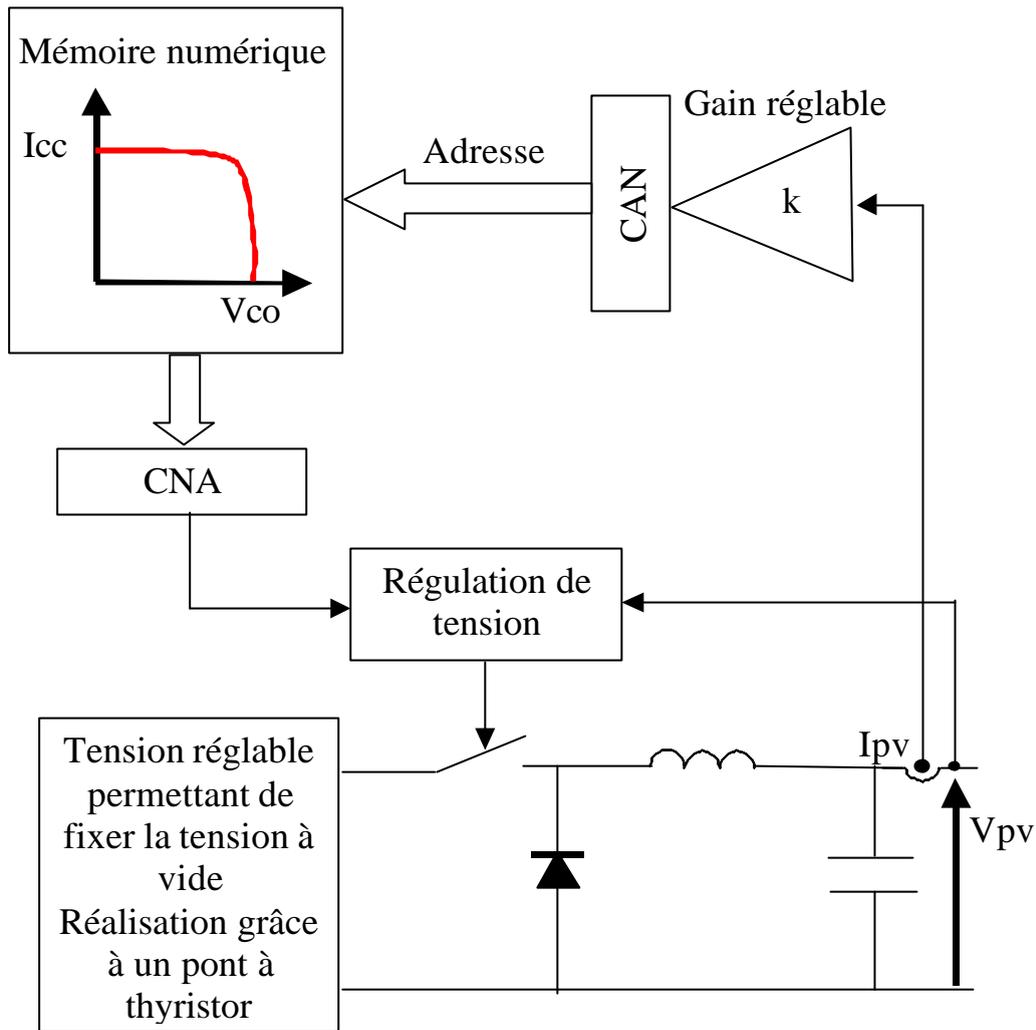


Figure V-31 : Schéma de principe du simulateur de générateur photovoltaïque

Dans une mémoire numérique, on a stocké plusieurs caractéristiques de générateurs photovoltaïques avec des facteurs de formes différents. Une série de switches permet la sélection de la caractéristique. La mesure du courant permet de déterminer la valeur de la tension correspondante, le gain réglable permet de jouer sur la caractéristique statique comme si l'éclairement variait. La Figure V-32 montre l'impact du gain sur la caractéristique. Pour un gain unitaire avec un courant mesuré de 1A, on a une tension de 15,5V. Avec un gain de deux, la valeur du courant transmis à la mémoire est 2, la tension en sortie est donc 14,5V. La caractéristique est plus petite, le courant de court circuit est divisé par deux. Le courant de court circuit étant proportionnel à l'éclairement, la variation du gain simule une variation d'éclairement.

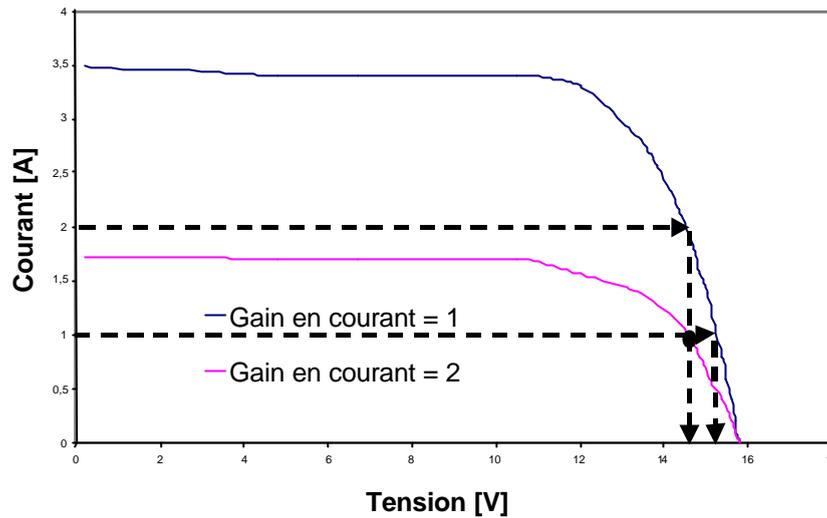


Figure V-32 : Impact de la variation du gain dans la chaîne de retour

Les courbes expérimentales tracées à partir du simulateur sont données sur la Figure V-33. Nous distinguons deux cas suivant deux facteurs de formes différents et donc, deux caractéristiques de la mémoire numérique (sélectionnées grâce aux switches).

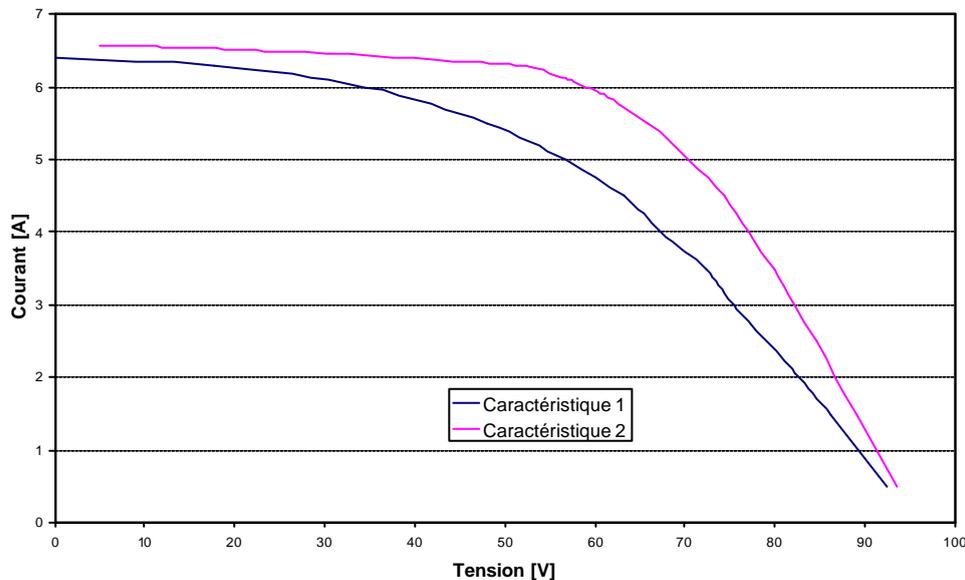


Figure V-33 : Impact de la forme de la caractéristique dans la mémoire numérique

V.4.2.2. Le hacheur élévateur régulé en tension

✓ Principe de fonctionnement :

Le fonctionnement de ce convertisseur est composé de deux séquences :

1. durant l'intervalle $[0, aT_{dec}]$, l'inductance L_1 stocke de l'énergie (T_1 est passant).
2. durant l'intervalle $[aT_{dec}, T_{dec}]$, cette énergie stockée est restituée à la charge (T'_1 est passant).

Remarque : le rapport cyclique « a » est défini comme étant le rapport entre l'intervalle de temps où T_1 est passant et la période de découpage T_{dec} . Soit : $a = \frac{T_{1ON}}{T_{dec}}$.

$$\frac{V_c}{E} = \frac{1}{1-a} \tag{V-27}$$

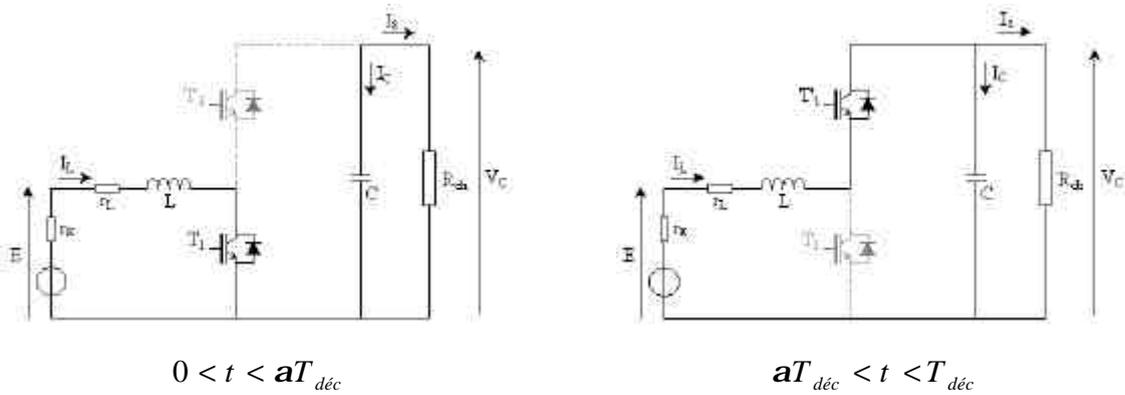


Figure V-34: Séquences de fonctionnement du convertisseur survolteur

✓ Le cahier des charges est le suivant :

Tension d'entrée minimum [V]	92.4
Tension d'entrée maximum [V]	112
Tension d'entrée nominale [V]	98
Tension de sortie minimum [V]	120
Tension de sortie maximum [V]	160
Tension de sortie nominale [V]	150
Ondulation de courant d'entrée [%]	10
Ondulation de tension de sortie [%]	2
Courant bus continu maximum [A]	40
Courant bus continu nominal [A]	10
Rapport cyclique maximum	0.42
Rapport cyclique minimum	0.06
Courant batterie maximum [A]	69
Courant batterie nominal [A]	15.3
Fréquence de coupure f_{dec} [kHz]	20

Tableau V-7 : Cahier des charges

✓ Dimensionnement des éléments L et C

Les valeurs des éléments réactifs L et C du convertisseur seront calculées en fonction des

exigences imposées par le cahier des charges en terme d'ondulation de courant dans l'inductance d'entrée et de l'ondulation de tension aux bornes du condensateur de sortie. Les calculs sont donnés dans [FERRIEUX] [FLUMIAN].

Ondulation de courant

$$? i_L(t) = \frac{aE}{L \cdot f_{dec}} \quad (\text{V-28})$$

$$L = \frac{aE}{? i_{L \max} \cdot f_{dec}} \quad (\text{V-29})$$

$$\text{Soit } L = 336 \text{mH} \quad (\text{V-30})$$

Ondulation de la tension de sortie

$$? V_C(t) = \frac{aI_s}{C \cdot f_{dec}} \quad (\text{V-31})$$

$$C = \frac{aI_s}{? V_{C \max} \cdot f_{dec}} \quad (\text{V-32})$$

$$\text{Soit } C = 453 \text{mF} \quad (\text{V-33})$$

✓ La commande du convertisseur

Nous avons opté pour une régulation cascade au regard des performances offertes satisfaisantes et de la simplicité de mise en œuvre pour la réalisation d'un prototype.

Modélisation du convertisseur

L'élaboration des lois de commande exige une démarche adaptée face au caractère non linéaire du dispositif considéré. Le réglage de ces convertisseurs met en œuvre généralement une régulation de type cascade dont il faut maîtriser les différentes bandes passantes situées entre l'onde basse fréquence à contrôler et la fréquence de découpage.

La représentation mathématique de ce convertisseur passe par l'analyse des différentes séquences de fonctionnement que l'on supposera de durées fixées par la commande.

Le modèle moyen du hacheur est le suivant :

$$E = L \frac{di_L}{dt} + (1 - a)V_C \quad (\text{V-34})$$

Et :

$$i_L(1 - a) = C \frac{dV_c}{dt} + I_s \tag{V-35}$$

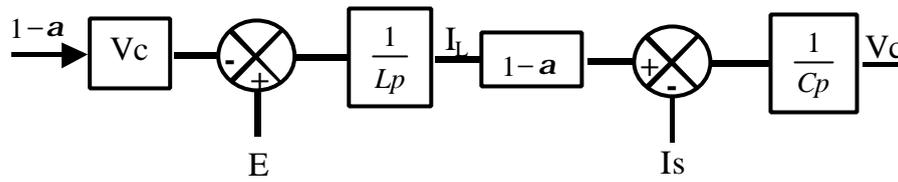


Figure V-35 : Schéma équivalent du hacheur élévateur

Sur le plan de la commande, cette structure de conversion possède une double exigence qui consiste à contrôler le courant dans l'inductance (variable d'état intermédiaire ou secondaire) et à maîtriser la tension de sortie afin qu'elle corresponde à une référence.

Ayant opté pour une régulation cascade, nous définirons un mode rapide correspondant au courant dans l'inductance (boucle interne) et un mode lent correspondant à la tension aux bornes du condensateur (boucle externe). Nous utiliserons une commande en durée, plus connue sous le vocable de modulation de largeur d'impulsion (MLI) afin d'avoir une fréquence de découpage fixe. Cette dernière permet de maîtriser les pertes par commutation dans les interrupteurs et le spectre électromagnétique émis.

Mise en place de la boucle de courant :

Nous réalisons les compensations pour linéariser le système (Figure V-36). Nous trouvons donc comme fonction de transfert en boucle ouverte :

$$T_1(p) = \frac{I_L(p)}{1 - a(p)} = \frac{1}{Lp} \tag{V-36}$$

La structure de la chaîne de commande devient :

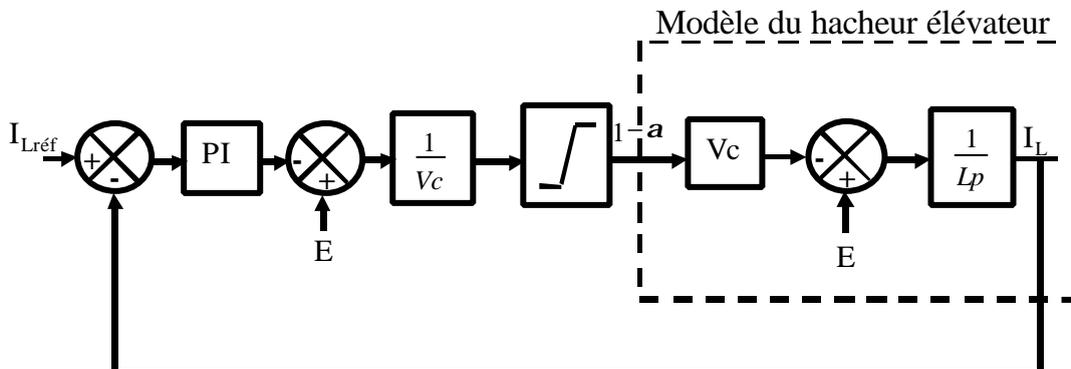


Figure V-36 : Boucle de courant

Si on suppose que la compensation E et la linéarisation $\frac{1}{V_c}$ sont exactes, on peut utiliser la transmittance $T_1(p)$ pour le calcul du régulateur $R_1(p)$. Le système résultant étant très simple, on choisira un régulateur de type PI de la forme :

$$R_1(p) = K \left(\frac{1 + t_i p}{t_i p} \right) \quad (\text{V-37})$$

Il faut s'assurer que la bande passante soit inférieure d'un rapport minimum de 4 par rapport à la pulsation de découpage. Nous prendrons un rapport 20 et par conséquent une bande passante de fréquence $f_{BP} = 1kHz$.

La boucle ouverte corrigée a pour fonction de transfert :

$$FT_{BO}(p) = K \left(\frac{1 + t_i p}{t_i p} \right) \frac{1}{Lp} \quad (\text{V-38})$$

Un raisonnement fondé sur une analyse en fréquence [FLUMIAN] nous permet de calculer les coefficients du correcteur pour une marge de phase de 60° offrant ainsi une bonne robustesse au système en boucle fermée.

D'où :

$$t_i = \frac{\tan(m_f)}{w_{BP}} \quad (\text{V-39})$$

Et

$$K = \frac{L \cdot t_i \cdot w_{BP}^2}{\sqrt{1 + (t_i \cdot w_{BP})^2}} \quad (\text{V-40})$$

Application numérique :

$$t_i = 275 \text{ ms}$$

$$K = 1.8$$

Mise en place de la boucle de tension

Pour la définition du régulateur de tension, nous supposons que la boucle de courant est

parfaite, soit, au sens des valeurs moyennes, sur une période de découpage, $i_{T_1} = (1 - a)i_{Lr\acute{e}f}$. Si on néglige la chute de tension aux bornes de l'inductance, la tension aux bornes de l'interrupteur T_1   l'état bloqué vaut V_E . Par ailleurs, nous savons qu'en valeur moyenne $V_{T_1} = (1 - a)V_C$. Dans le cadre de cette approche, nous modélisons le convertisseur par un générateur de courant équivalent de valeur $I_{eq} = \frac{V_E}{V_C}i_{Lr\acute{e}f}$ conformément à la Figure V-37.

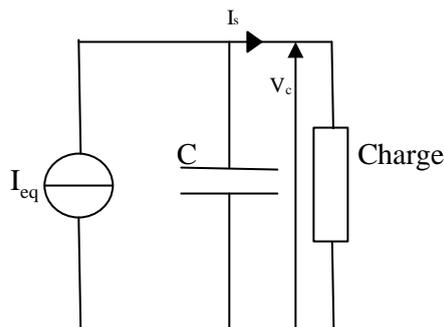


Figure V-37 : Synthèse de la boucle de tension

Ceci nous conduit à l'équation différentielle $i_{Lr\acute{e}f} \frac{V_E}{V_C} = C \frac{dV_C}{dt} + I_s$. Cette fois encore, nous pouvons procéder à une linéarisation du système. Ce qui nous donne la structure de la chaîne de commande présentée sur la Figure V-38 :

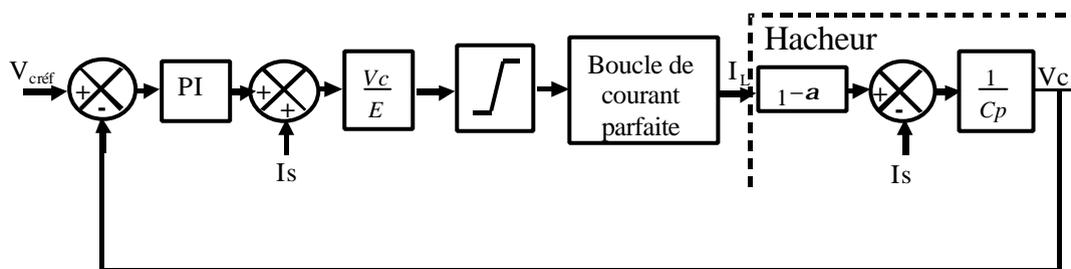


Figure V-38 : Boucle de tension

Comme dans le cas précédent, le régulateur doit imposer un comportement de la boucle de tension avec une dynamique lente par rapport à la boucle de courant (hypothèse de séparation des modes). Nous prendrons une valeur inférieure d'une décade par rapport à la bande passante de la boucle de courant, soit $f_{BP} = 100Hz$.

Si on suppose la compensation I_s et la linéarisation V_C/V_E correctes, la transmittance $T_2(p)$ du système non corrigé est alors :

$$T_2(p) = \frac{1}{Cp} \quad (\text{V-41})$$

Le régulateur $R_2(p)$ choisi sera un régulateur de type PI. La fonction de transfert de la boucle ouverte corrigée devient :

$$FT_{BO}(p) = K \left(\frac{1 + t_i p}{t_i p} \right) \frac{1}{Cp} \quad (\text{V-42})$$

Une méthode de calcul des paramètres du régulateur analogue à celle utilisée pour la synthèse du régulateur de la boucle de courant nous conduit aux résultats suivants :

$$t_i = \frac{\tan(m_f)}{w_{BP}} \quad (\text{V-43})$$

Et :

$$K = \frac{C \cdot t_i \cdot w_{BP}^2}{\sqrt{1 + (t_i \cdot w_{BP})^2}} \quad (\text{V-44})$$

Application numérique :

$$t_i = 2.8ms$$

$$K = 0.25$$

V.4.2.3. Les convertisseurs de liaison

Ces convertisseurs sont des hacheurs survolteurs qui réalisent une fonction MPPT (Maximum Point Power Tracking) pour le panneau solaire. Il s'agit de convertisseurs de type MPT6 de Brusa Elektronik.

Tension Minimum du panneau solaire [V]	9
Tension Maximale du panneau solaire [V]	170
Tension Maximale de la batterie [V]	180
Temps d'accrochage [ms]	50

Tableau V-8 : Caractéristiques des MPT6

V.4.3. Simulation de l'amélioration proposée

Nous allons dans ce paragraphe donner une simulation du véhicule solaire avec le hacheur survolteur et des accumulateurs aux Lithium-Ion. Le modèle Bond Graph complet est donné sur la Figure V-39. Le modèle comporte maintenant un convertisseur de type hacheur

survolteur. La modélisation de ce hacheur survolteur est donnée dans le paragraphe suivant.

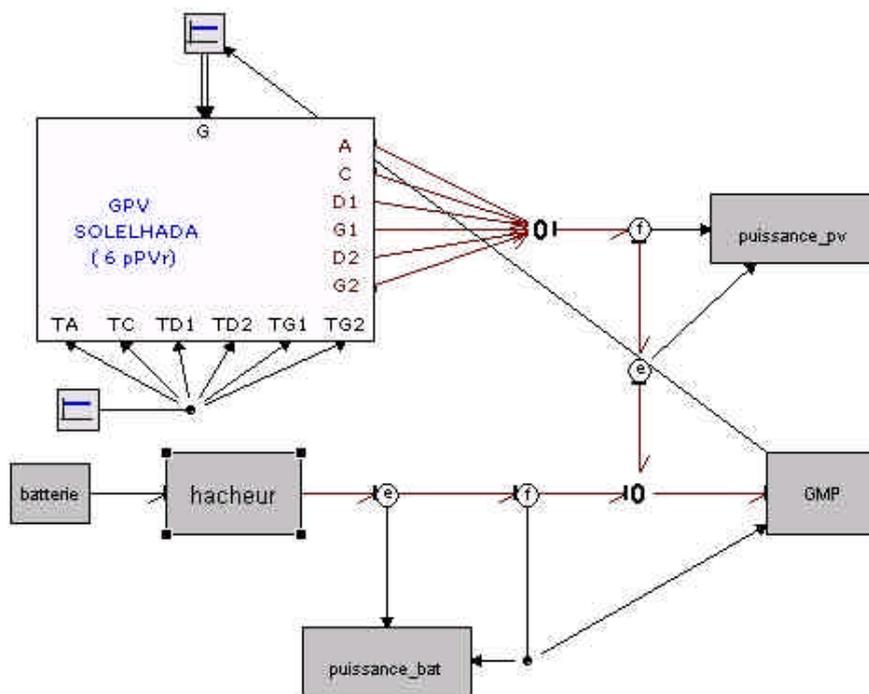


Figure V-39 : Modèle du véhicule solaire avec le hacheur survolteur

V.4.3.1. Modèle du hacheur survolteur

Le modèle du hacheur survolteur se décompose en deux parties : une partie puissance et une partie commande (Figure V-40). La partie commande est conforme au schéma bloc du I.4.2.2.

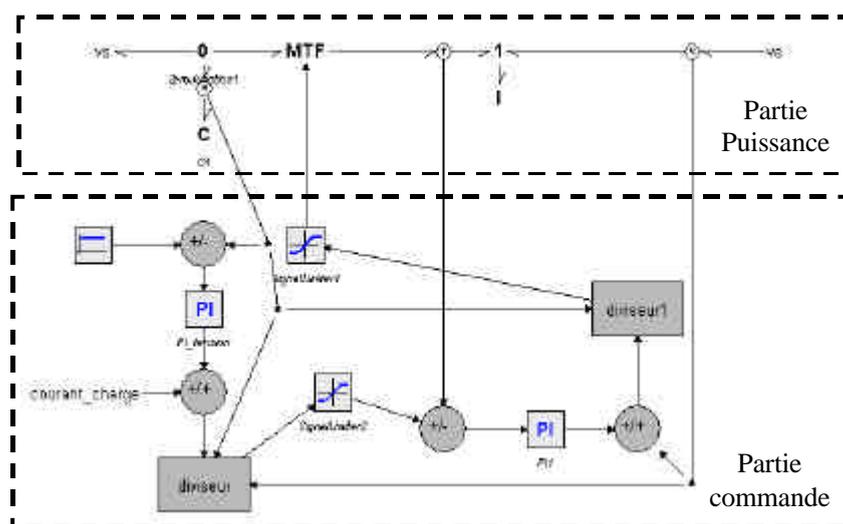


Figure V-40 : Modèle Bond Graph du hacheur survolteur régulé en tension

La partie puissance se décompose comme sur la Figure V-41. La relation entre la tension d'entrée et la tension de sortie est la suivante :

$$V_s = \frac{V_e}{1-a} \quad (\text{V-45})$$

Nous modélisons donc le hacheur en modèle moyen par un transformateur de rapport de transformation $1/(1-\alpha)$.

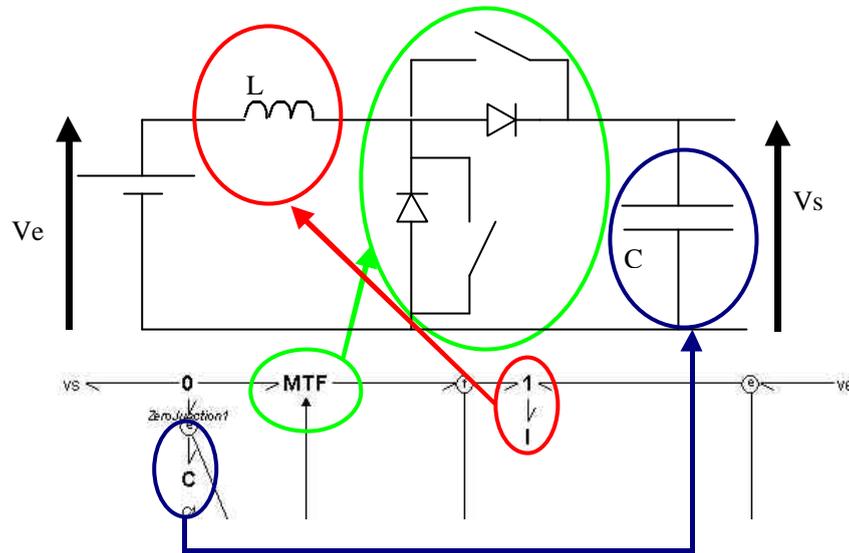


Figure V-41 : Modélisation de la partie puissance du hacheur survolteur

La modélisation bond graph permet également de simuler le fonctionnement du hacheur à l'échelle du découpage, sans utiliser un modèle moyen. Le rapport de transformation est alors simplement un signal binaire 0 ou 1, suivant que le transistor est ouvert ou fermé. On compare le signal provenant de la régulation à une porteuse Figure V-42 (cela revient à simuler une MLI locale). Cette comparaison donne le rapport cyclique du transformateur. Mais la fréquence de la porteuse étant de l'ordre de 20kHz, l'utilisation de ce modèle augmente fortement le temps de simulation.

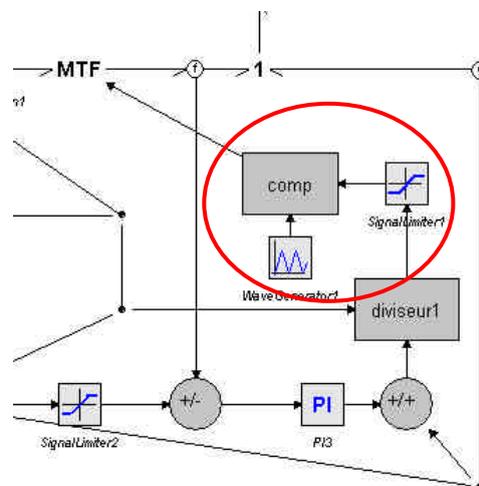


Figure V-42 : Modélisation du hacheur avec prise en compte de la commutation

V.4.3.2. Simulation

Nous comparons les vitesses atteintes par le véhicule sur route plate, avec une puissance solaire de 1000W, soit avec des batteries au Plomb (12 batteries de 12V en séries), soit avec des batteries au Lithium-Ion (solution HE44). Puis, nous referons le même « essai simulé » sur route inclinée, car le gain en poids est peut être plus intéressant. Soulignons que l'on ne tient pas compte ici de l'énergie supplémentaire embarquée dans le véhicule qui lui permet aussi d'avoir une source de puissance disponible plus importante.

	Voiture avec 85kg de batteries au Plomb	Voiture avec 36kg de batteries au Lithium-Ion et le hacheur survolteur
Route plate	60 km.h ⁻¹	65,4 km.h ⁻¹
Route inclinée à 3%	22,7 km.h ⁻¹	26 km.h ⁻¹

Tableau V-9 : Bilan pour la comparaison en vitesse pour 1000W

Une deuxième comparaison possible consiste à regarder l'énergie nécessaire pour monter une côte à 6%, d'une longueur de 8,8km à 70km.h⁻¹. Pour cet essai, nous avons utilisé la régulation de vitesse du modèle. L'énergie stockée dans le Plomb est de 2kWh, alors qu'il y a 5kWh dans le Lithium-Ion. Le poids du hacheur est estimé à 6kg.

	Voiture avec 85kg de batteries au Plomb	Voiture avec 36kg de batteries au Lithium-Ion et le hacheur survolteur
Energie nécessaire pour monter une route inclinée à 6% à 70 km.h ⁻¹	400 Wh	361 Wh
Energie disponible	2 kWh	5 kWh
Reste dans le véhicule si on utilise seulement les batteries	80%	93%

Tableau V-10 : Comparaison des énergies consommées dans une côte à vitesse constante

Attention, nous n'avons pas tenu compte ici de l'échauffement du moteur qui est un facteur critique de Solelhada dans les côtes. De plus, nous supposons une côte rectiligne sans virage où il est possible de garder une vitesse constante

Les simulations précédentes donnent des résultats partagés, le gain sur le poids du véhicule n'augmente pas considérablement les performances de Solelhada. Par contre, l'énergie embarquée en surplus devient une aide précieuse surtout dès que la route s'élève et également en cas de longs passages à l'ombre. C'est pourquoi l'installation de Lithium-Ion a été décidée.

V.4.4. Etude de mise en œuvre

V.4.4.1. Gestion du Lithium-Ion

La mise en œuvre des accumulateurs Lithium-Ion sur le véhicule solaire doit être entourée de nombreuses précautions. En effet, l'intégrité du pilote doit être assurée. Plusieurs précautions doivent être prises :

- ✓ Eviter les surcharge en tension.
- ✓ Eviter les décharges profondes.
- ✓ Eviter les courants trop importants pouvant provoquer des emballements thermiques.
- ✓ Gérer les déséquilibres en tension au sein du pack pour garder la pleine capacité de l'ensemble (Voir les raisons Chapitre III). Deux solutions sont envisageables : équilibrage en temps réel par un système actif ou passif ou équilibrage en statique par un système extérieur.

Le synoptique Figure V-43 décrit les précautions à prendre pour la mise en œuvre en toute sécurité du Lithium-Ion, plus sensible sur ce plan que le Plomb-Acide. Ces modifications doivent être impérativement implantées sur le véhicule.

Pour les surintensités, les commandes en courant en accélération et en freinage assurent la sécurité de l'accumulateur.

Pour les surtensions, dès que la tension du pack devient supérieure à une limite, on arrête la recharge du module, en deux temps. Dans un premier temps, on inhibe le freinage électrique récupératif : le seul courant de charge possible est alors celui du GPV. Puis, si la tension augmente encore, on court-circuite le GPV. Enfin, en dernier recours, on déconnecte les batteries.

En cas de décharge trop profonde, on déconnecte l'onduleur et on recharge les batteries.

Avec :

- ✓ V tension du stack de Lithium-Ion
- ✓ V_{\max} tension maximale tolérée par le stack
- ✓ V_{\max}^+ tension maximale de reprise de la charge
- ✓ V_{\min} tension minimale tolérée par le stack
- ✓ V_{\min}^+ tension minimale de reprise de la décharge
- ✓ I_{\max} courant maximale admissible

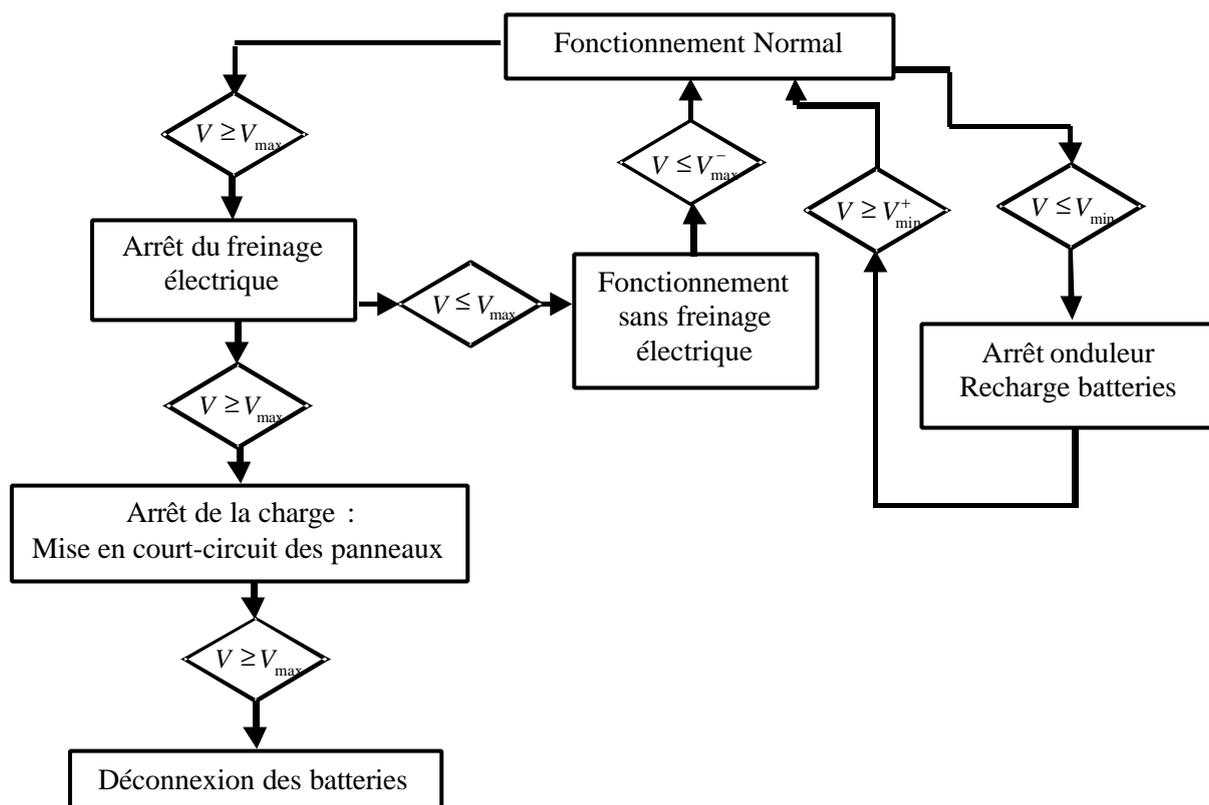


Figure V-43 : Synoptique de commande

V.4.4.2. Etude expérimentale en laboratoire

Nous avons d'abord réalisé le montage de validation suivant :

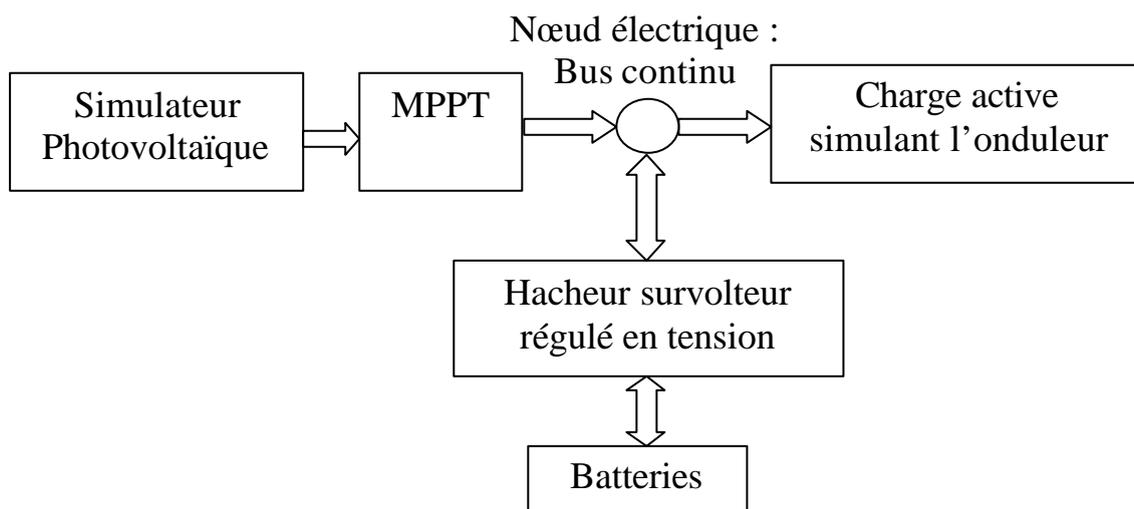


Figure V-44 : Structure du montage expérimental

Les éléments composant cette maquette sont ceux décrits précédemment.

- Les paramètres du hacheur survolteur sont :
 - ✓ $L = 420\mu\text{H}$
 - ✓ $C = 400\mu\text{F}$
- Les batteries utilisées sont des YUASA de 17 Ah. Il y en a 8 en série, soit une tension de bus variant de 92V à 104V.
- La charge est une charge active de type (Dynaload RLB serie) qui permet le contrôle du courant de sortie simulant un moteur avec son convertisseur.

La Figure V-46 montre la répartition des courants lors d'un à-coup de charge.

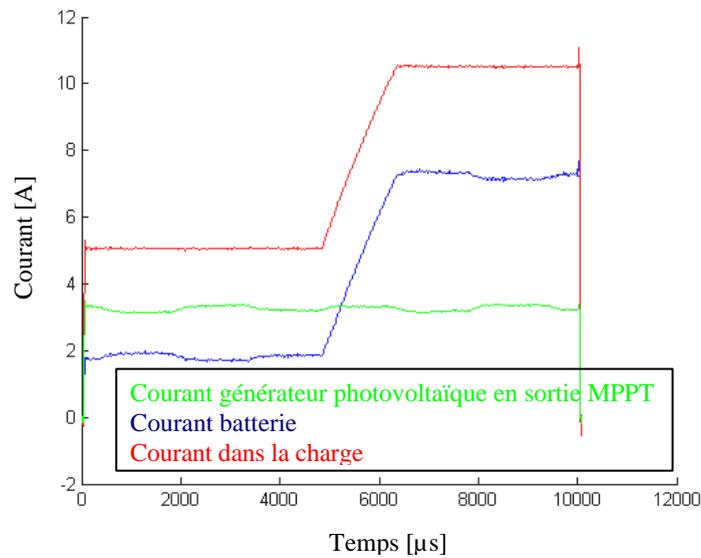


Figure V-45 : Courbes expérimentales

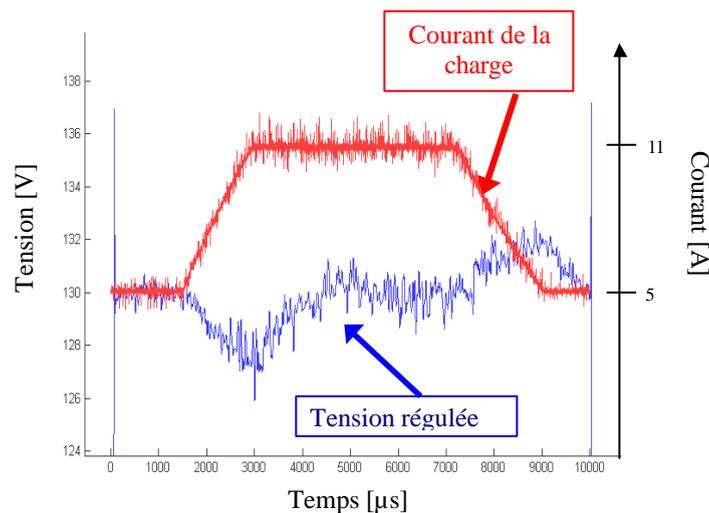


Figure V-46 : Courbes expérimentales courant crêteaux à 150Hz

Nous observons sur la Figure V-46 que la régulation de tension remplit parfaitement son rôle.

On a bien réalisé une batterie idéale dont la tension est indépendante de l'état de charge.

Par ailleurs, nous observons que, sur un à-coup de charge (Figure V-45), la régulation en tension fonctionne correctement, ce qui permet au panneau de fournir toujours le même courant. La batterie joue le rôle de stockage de puissance quand le courant demandé devient supérieur au courant produit par le panneau photovoltaïque.

Une étude plus fine a porté, toujours avec le même montage, sur les convertisseurs à MPPT. Nous avons calculé le rendement en puissance de ceux-ci pour différentes tensions de circuit ouvert du simulateur de panneau photovoltaïque. En effet, ces convertisseurs peuvent être connectés sur le véhicule à des sections de 6 panneaux en série (tension circuit ouvert de 108 V) ou à des sections de 3 panneaux en série pour les sections latérales (tension de circuit ouvert 54).

Tension de circuit ouvert du panneau [V]	Rendement en puissance du convertisseur à MPPT [%]
80	95,6
68,3	94,2
53,9	94,8
50	92,19

Tableau V-11 : Rendement des convertisseurs MPPT

Le rendement des convertisseurs diminue effectivement quand la tension du panneau solaire diminue. Cela est normal car le coefficient de survoltage est plus grand. En effet, en sortie la tension de bus est toujours de 130V pour nos essais. Nous noterons toutefois que le rendement reste bon, supérieur à 90%, mais chaque pour-cent compte dans ce type de véhicule.

Tous les organes du montage fonctionnent correctement. Il reste à implanter le Lithium-Ion sur le véhicule. Mais, au vu des nombreuses difficultés rencontrées et des problèmes de sécurité, nous avons choisi de monter sur le véhicule uniquement l'architecture avec les MP176065 qui présentent déjà une carte de protection et un système d'équilibrage interne conçus par SAFT. Ce projet est en cours d'élaboration.

V.5. CONCLUSION

Le véhicule électrique solaire est un dispositif typique pour une étude systémique en génie électrique car il concentre bien des éléments de cette problématique : système autonome mobile et hétérogène, en très forte interaction avec l'environnement géographique et météorologique, exploitant une énergie et une puissance très limitées pour des performances extrêmes. Il recouvre de nombreux domaines de la physique. De plus, on peut envisager une

réalisation concrète dans le contexte du laboratoire, ce qui s'est fait avec Solelhada. Il est à noter que ce véhicule n'aurait jamais pu voir le jour sans une équipe de passionnés du LEEI et particulièrement MM Michel LAJOIE-MAZENC et Stéphan ASTIER qui ont coordonné les différents projets solaires.

Le modèle global développé intégralement en Bond Graph, du générateur découpé en sections orientées dans l'espace au moteur roue à commutation électronique, en passant par l'accumulateur et les convertisseurs, permet de réaliser des études indispensables au bon fonctionnement et à l'optimisation de l'engin. Nous avons illustré l'intérêt de cette approche globale pour la détermination d'une gestion d'énergie optimale suivant les conditions faisant intervenir de façon couplée des facteurs apparemment éloignés tels que : hauteur du soleil, forme de la coque, partition de générateur PV, inertie du véhicule et régulation de vitesse. Nous l'avons exploitée pour déterminer le choix final de la meilleure partition du générateur photovoltaïque pour la participation au WSC 2001. Nous l'exploitons actuellement pour déterminer les améliorations futures à apporter au véhicule avant de prochaines courses, en particulier l'installation d'un dispositif de stockage actif tel que nous l'avons défini, à tension pilotée sur la base d'une batterie au Lithium-Ion. La prochaine course du véhicule, devait avoir lieu pour le rallye solaire BARCELONE-TOULOUSE en Mai 2004, mais celle-ci est reportée en 2006, ce qui nous laisse du temps pour peaufiner d'autres évolutions en perspective.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans les travaux menés au LEEI sur le thème «Systémique et Nouvelles Technologies de l'Energie ». Il avait pour objectif d'explorer une voie nouvelle, du moins au LEEI, permettant de mieux connaître les composants électrochimiques en vue de la conception des systèmes énergétiques qui les exploitent. Dans la continuité des réflexions issues de travaux antérieurs menés sur les systèmes au LEEI, nous avons adopté une approche énergétique volontaire pour décrire tous les phénomènes rencontrés en mettant en outre à profit le caractère unifiant de la méthodologie bond graph. A l'issue de ce travail exploratoire, nous osons dire que cette démarche s'est déjà avérée très fructueuse et reste très prometteuse pour de futurs travaux sur la problématique qui nous occupe. Avant de présenter quelques perspectives, des conclusions directes ayant été tirées dans le document à l'issue des résultats issus des différents volets de l'étude, nous reprenons les principales.

Un état de l'art analytique des composants électrochimiques a mis en exergue les propriétés à considérer dans la conception des systèmes de conversion d'énergie relevant du génie électrique, dans une grande variété de nouvelles technologies aujourd'hui utilisables pour la production et/ou le stockage de l'énergie. Des phénomènes chimiques et électriques communs ont été dégagés et reliés aux principes de la conversion d'énergie donnés par la thermodynamique, en vue d'une exploitation hors équilibre dans les systèmes réels, affectée de pertes. Les différentes notions de rendement ont été précisées. Nous avons en particulier rappelé le lien étroit entre la tension aux bornes du composant et l'énergie libre de la conversion électrochimique à l'origine d'une force électromotrice en charge E dépendant de l'état hors d'équilibre du composant au sein du système. De cela, et du caractère quantifié de la charge électrique, il résulte que la tension élémentaire de la cellule électrochimique est forcément très basse au regard des tensions habituelles d'usage en électrotechnique, souvent inférieure au volt, c'est la physique qui l'impose. Cela justifie le souci de prendre en compte tous les aspects liés à la modularité au niveau des modèles et des études.

Ces éléments formulés au plan énergétique ont ensuite alimenté une démarche de modélisation que nous avons explicitée en développant des modèles génériques pour les piles à combustible et les accumulateurs Lithium-Ion et Plomb-Acide en exploitant la représentation bond graph. Il faut souligner que ces études ont été réalisées dans une étroite collaboration avec des chercheurs du LGC, particulièrement M. Bernard LAFAGE, qui nous a permis d'appréhender au mieux l'électrochimie, car rappelons une certaine « découverte » simultanée pour nous de l'électrochimie et des bond graphs. Validés expérimentalement, le caractère générique de ces modèles couplant fortement les domaines chimique, électrique et

thermique, est confirmé au moins pour différents types de composants électrochimiques. Ils participent à la capitalisation d'expertises car modifiables et partageables entre spécialistes. C'est pourquoi, un bon électronicien de puissance doit posséder de solides connaissances en électrochimie, en hydraulique et en thermique, pour avoir des échanges fructueux avec des spécialistes de ces domaines. On peut aisément les enrichir sur le plan hydraulique par exemple, et les exploiter ainsi que nous l'avons illustré en traitant ensuite de la mise en œuvre des sources électrochimiques dans un contexte système.

Les concepts de source d'énergie ou de source de puissance ont été définis de façon relative aux constantes de temps caractéristiques imposées par l'environnement du composant, elles-mêmes fonction des missions assignées aux systèmes. Le rôle fonctionnel déterminant du stockage, qui permet de réaliser une véritable gestion de l'énergie en optimisant les fonctionnements des sous systèmes, a été souligné. Les notions de fonctionnements statiques à puissance imposée, ou à tension imposée, ou à courant imposé, ont été posées pour les piles à combustible. De même, les propriétés de modularité des piles à combustible ont été étudiées en détails, notamment sur le plan thermique, en exploitant le caractère multidomaine électrique - chimique - thermique des modèles.

Ces notions ont été appliquées à la conception d'un petit groupe électrogène monophasé à pile à combustible avec stockage, sur la base d'un cahier des charges représentatif d'autres applications autonomes, permettant d'illustrer particulièrement quelques aspects de l'approche systémique dans le contexte des nouvelles technologies de l'énergie. Ainsi, différentes architectures, offrant différents degrés de liberté pour la gestion de l'énergie et exploitant un onduleur différentiel survolteur ont été proposées et analysées. A l'issue des simulations et des premiers essais, une architecture à un degré de liberté, avec connexion directe de la pile à combustible au bus continu à tension réglable au moyen d'un stockage actif, une fonction innovante dont le concept a été défini et réalisé, s'avère une solution intéressante pour le bon usage de la pile.

Enfin, nous avons appliqué la démarche à des travaux sur le véhicule solaire Solelhada. Sur le plan scientifique et technologique, ce véhicule concentre bien des éléments de la problématique qui nous occupe : système autonome mobile et hétérogène en très forte interaction avec l'environnement. Ainsi que nous l'avons montré, le modèle global développé intégralement en bond graph, du générateur découpé en sections orientées dans l'espace au moteur roue à commutation électronique, en passant par l'accumulateur et les convertisseurs, a permis de réaliser des études pour la détermination d'une gestion d'énergie optimale, le choix de la meilleure partition du générateur photovoltaïque ou pour déterminer les améliorations apportées par l'implantation future d'un stockage actif au Lithium-Ion.

Sur un plan plus large, ce véhicule par son architecture, ses composants et sa sobriété énergétique exceptionnelle constitue une vitrine qui établit un lien concret et symbolique entre les énergies renouvelables et les transports. Il renvoie donc aux préoccupations sociétales posées en introduction. Ayant eu la chance de contribuer pleinement à ce projet au sein d'une équipe du LEEI et de l'INP, nous avons pu participer à la traversée l'Australie, ce qui a constitué une aventure humaine et technologique extraordinaire. Il nous a également permis de participer à de nombreuses manifestations publiques sur le thème des nouvelles énergies au cours de notre période de thèse. Nous avons également présenté à ces occasions une maquette pédagogique d'une possible chaîne énergétique du futur, basée sur le solaire, l'électricité, l'hydrogène et la pile à combustible, telle que nous l'avons décrite en introduction. Accompagnée des modèles issus de nos travaux, elle constitue un thème d'études et de recherches que nous avons introduit en formation ingénieur de l'ENSEEIH car cette thématique est appelée à se développer en formation, ce qui nous amène naturellement aux perspectives.

En effet, nous disposons maintenant de pratiquement tous les éléments et d'une bonne connaissance pour étudier de façon plus avancée ce couplage des piles à combustible aux générateurs photovoltaïques, et ce sujet de recherche est engagé.

Mais plusieurs volets de ces travaux exploratoires constituent autant de points d'entrée pour de nouvelles recherches, dont certaines en cours d'études au LEEI car l'objectif principal de ce travail n'était pas seulement de réaliser des modèles formatés et directement utilisables, mais surtout de poser la démarche et de montrer ses potentialités.

Un enrichissement et une amélioration des modèles par une collaboration avec des spécialistes et de fabricants est indispensable. Celle-ci s'engage avec des concepteurs de piles et des fabricants d'accumulateurs au Lithium-Ion. Une prise en compte avancée des phénomènes de catalyse et des réactions parasites ou même de phénomènes de vieillissement est envisageable dans ces conditions. De même, une collaboration est engagée sur l'étude de supercondensateurs spécialement réalisés.

On peut aussi d'ores et déjà aborder des optimisations globales de ces systèmes par les méthodes développées par ailleurs dans l'équipe « Système » ou exploiter les techniques d'analyses de stabilité et de réduction des modèles.

Il y a aussi toutes les recherches à mener sur les structures de conversion statiques spécialement adaptées à ces composants, par le meilleur compromis exploitant judicieusement élévation de tension et modularité, un axe de recherche à part entière, déjà engagé.

ANNEXE A

ELEMENTS SUR LES BOND GRAPHS

A.1. LES BRIQUES ELEMENTAIRES ET LES JONCTIONS

A.1.1. Eléments passifs simples :

A.1.1.1. Elément R :

L'élément R modélise une dissipation d'énergie et établit une relation entre l'effort et le flux.

La relation constitutive de cet élément est $\Phi_R(e, f) = 0$, elle peut bien sûr ne pas être linéaire.

$$\begin{array}{c} e \\ \hline f \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \mathbf{R} \quad (\text{A-1})$$

Dans le domaine électrique, la loi d'ohm s'écrit : $U=R.I$, elle sera représentée de la façon suivante :

$$\begin{array}{c} U \\ \hline I \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \mathbf{R} \quad (\text{A-2})$$

A.1.1.2. Elément C :

L'élément C est un élément capacitif qui modélise un stockage d'énergie potentielle établissant une relation entre l'effort et le déplacement.

$$\begin{array}{c} e \\ \hline f = \frac{dq}{dt} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \mathbf{C} \quad (\text{A-3})$$

La relation constitutive de cet élément est $\Phi_c(e, q) = 0$.

Dans le domaine mécanique la force exercée par un ressort de raideur k est égale :

$F = k \cdot x$ Avec x est la déformation du ressort.

Le modèle Bond Graph d'un ressort est donc :

$$\begin{array}{c} F \\ \hline v = \frac{dx}{dt} \end{array} \text{ C : } \frac{1}{k} \quad (\text{A-4})$$

A.1.1.3. Élément I :

Cet élément modélise un stockage d'énergie cinétique en établissant une relation entre le flux et le moment.

La relation constitutive de cet élément est $\Phi_I(p, f) = 0$.

$$\begin{array}{c} \frac{dp}{dt} \\ \hline f \end{array} \text{ I} \quad (\text{A-5})$$

Dans le domaine électrique, l'inductance électrique :

$$U = L \frac{di}{dt}$$

$$\begin{array}{c} U \\ \hline i \end{array} \text{ I : L} \quad (\text{A-6})$$

A.1.1.4. L'élément TF :

Cet élément modélise une conversion d'énergie idéale (conservation de la puissance) avec les relations de proportionnalité liant les flux entre eux et les efforts entre eux.

$$\begin{array}{c} e_1 \\ \hline f_1 \end{array} \text{ TF } \begin{array}{c} e_2 \\ \hline f_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} m \\ \\ \end{array} \quad \begin{array}{l} e_1 = m \cdot e_2 \\ f_2 = m \cdot f_1 \\ e_1 f_1 = e_2 f_2 \end{array}$$

Figure A-1 : Transformateur

Avec : m est le module du transformateur.

A.1.1.5. La jonction GY :

Cet élément modélise une conversion d'énergie idéale avec des relations de proportionnalité croisées entre les efforts et les flux.



Figure A-2 : Gyrateur

Avec : r est le module du gyrateur.

A.1.2. Eléments actifs :

Ces éléments modélisent les échanges d'énergie du système avec l'environnement. Ce sont les sources d'effort Se et les sources de flux Sf . Le lien de ces éléments est toujours sortant.



A.1.3. Eléments de connexions :

On distingue quatre éléments de jonction :

A.1.3.1. La jonction 0 :

Elle exprime que l'effort est commun à tous les liens qui y sont connectés et que la somme algébrique des flux circulant dans ces liens est nulle. Les relations constitutives de cette jonction sont :

- ✓ Egalité des efforts
- ✓ Somme pondérée des flux = 0.

Exemples :

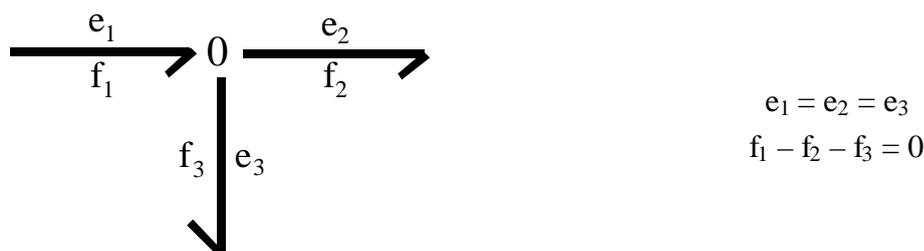


Figure A-3 : Jonction « 0 »

Dans le domaine électrique, cette jonction correspond à une mise en parallèle des différents composants.

A.1.3.2. La jonction 1 :

Elle exprime que le flux est commun à tous les liens qui y sont connectés et que la somme algébrique des efforts circulant dans ces liens est nulle. Les relations constitutives de cette jonction sont :

- ✓ Egalité des flux.
- ✓ Somme pondérée des efforts est égale à zéro.

Exemples

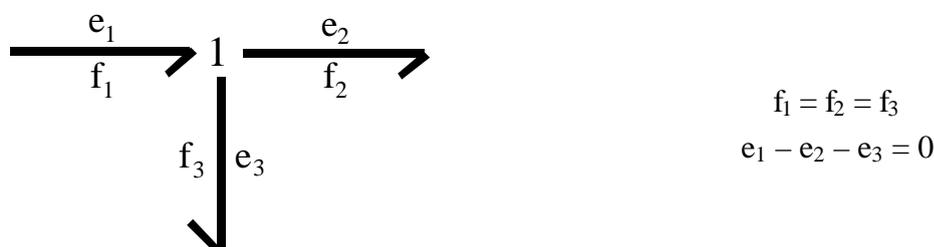


Figure A-4 : Jonction « 1 »

Dans le domaine électrique, cette jonction correspond à une mise en série des différents composants.

A.2. NOTIONS DE CAUSALITE

Les bond graphs permettent de décrire la causalité qui régit la relation énergétique attachée au lien, représentée par une barre à l'extrémité de la flèche. Cette représentation des relations cause-effet constitue une qualité appréciable des bond graphs.

Si on suppose deux éléments A et B qui échangent de la puissance, deux cas de figure sont possibles :

3. A applique un effort à B et B renvoie un flux fonction de cet effort
4. A applique un flux à B et B renvoie un effort fonction de ce flux

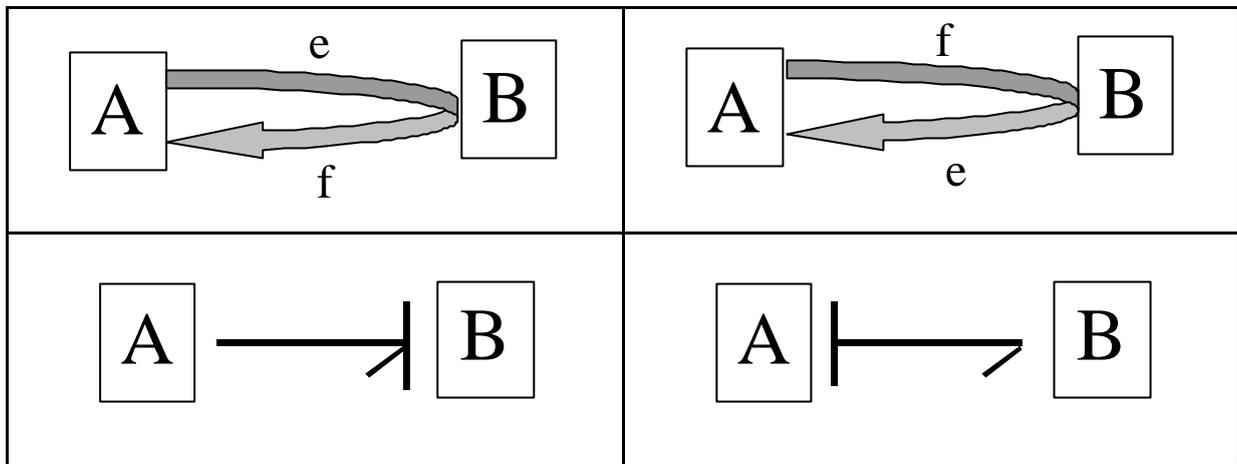


Figure A-5 : Règles de causalité

Par convention, le trait causal se trouve du côté de l'élément qui reçoit l'effort. Il ne faut pas confondre le sens de la flèche qui indique le sens de transfert de la puissance choisi arbitrairement et le trait de causalité qui est fixé par la nature des éléments et leur interconnexions.

La causalité oriente aussi les relations sous formes intégrales $f = \frac{1}{I} \int e \cdot dt$ ou dérivées

$e = I \frac{df}{dt}$ pour un élément I par exemple. Dans le premier cas la causalité est dite intégrale,

elle est dite dérivée dans le deuxième cas. Pour des raisons physiques, la causalité doit être toujours sous forme intégrale compatible avec la temporalité de la relation de cause à effet. Pour les éléments C et L, on trouve donc :

$$\begin{array}{c} e \\ \longrightarrow \\ f \end{array} \text{L} \quad (\text{A-9})$$

$$\begin{array}{c} e \\ \longleftarrow \\ f \end{array} \text{C} \quad (\text{A-10})$$

Les éléments de base du Bond Graph et leur signification sont donnés dans le tableau suivant :

Source d'effort	Pesanteur, générateur de tension...
Source de flux	Pompe, générateur de courant...

Elément R	Amortisseur, résistance, restriction hydraulique, frottement...
Elément I	Masse, inertie, inductance
Elément C	Ressort, condensateur, réservoir

ANNEXE B

MODELE D'UNE PILE SOFC

Le modèle de la pile à oxyde solide (SOFC) a été réalisé et étudié dans [SAÏSSET-DEA]. Nous ne donnons ici que les grandes lignes de cette modélisation, un peu différente de celle de la PEM, exploitée pour étudier les associations.

Les données considérées en entrée de la pile sont alors le débit et la pression des gaz aux électrodes, ainsi que la composition initiale du mélange gazeux à l'anode (teneur en eau initiale).

B.1. PASSAGE DU DOMAINE HYDRAULIQUE AU DOMAINE CHIMIQUE

Le bloc utilisé est analogue à celui du chapitre II. Les données en entrée sont la pression et le débit volumique. Les données de sortie sont l'enthalpie, l'entropie, le débit molaire et enfin les pressions partielles des différents gaz.

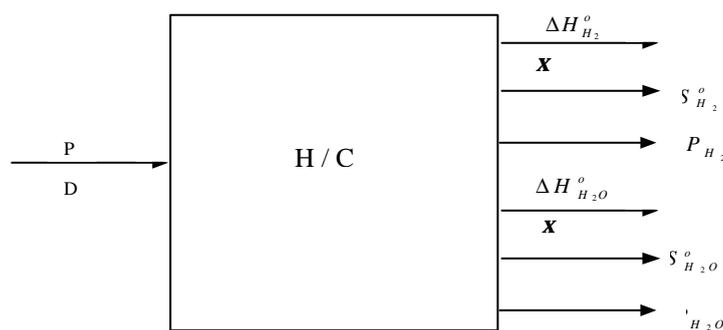


Figure B-1 : Bloc de passage du domaine hydraulique au domaine chimique

La pression P correspond à la pression totale : $P_{C_{Totale}}$. Elle est imposée.

Les équations constituant ce bloc sont analogues à celles du chapitre II pour le modèle d'une PEMFC.

B.2. PASSAGE DU DOMAINE CHIMIQUE AU DOMAINE ELECTRIQUE

L'énergie libre de la réaction chimique est convertie en énergie électrique et impose la tension à vide $E^o = \frac{-\Delta G^o}{n.F}$. On sait qu'une densité de courant électrique correspond au déplacement d'une charge par unité de temps. Ici, il s'agit d'un nombre d'ions par unité de temps, donc du débit molaire x multiplié par la charge d'une mole, soit $I = n.F.J_i$. Le bilan de puissance, énergie chimique utile = énergie électrique, est satisfait $E^o I = -\Delta G^o J_i$. Un transformateur de rapport cyclique $\frac{1}{n.F}$ permet donc le passage entre les deux domaines chimique et électrique.

B.3. MODÈLE BOND-GRAPH CHIMIQUE TOTAL

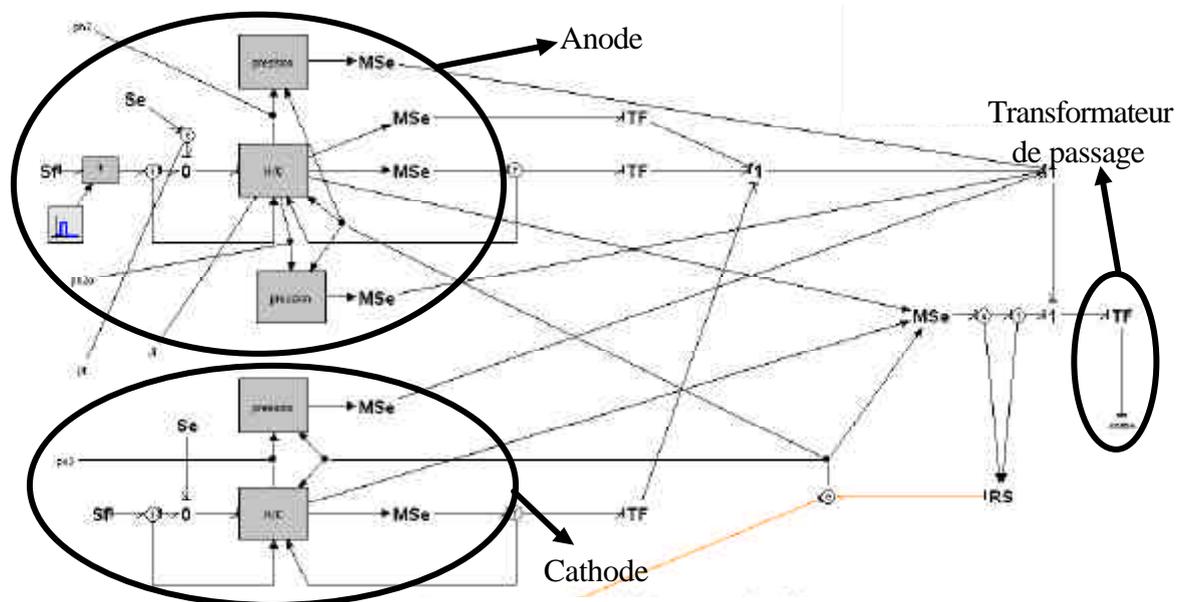


Figure B-2 : Bond Graph du domaine chimique

Au niveau de la réaction chimique, on a $\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o$ une jonction 1 permet de modéliser cette production d'énergie. Le bloc « pression » prend en entrée P_{H_2} et commande une source d'effort de type $R.T.\ln(P_{H_2})$. Les transformateurs adaptateurs permettent la prise en compte des coefficients stoechiométriques. Sur le schéma, on retrouve les deux électrodes, les sources de gaz (pression et débit) et en sortie, on a la puissance électrique que l'on connecte au schéma électrique du paragraphe suivant.

B.4. DOMAINE ELECTRIQUE :

Par rapport au modèle PEMFC du chapitre II, on a regroupé les différentes chutes de tension

dans un modèle électrique unique conduisant au modèle Bond Graph suivant :

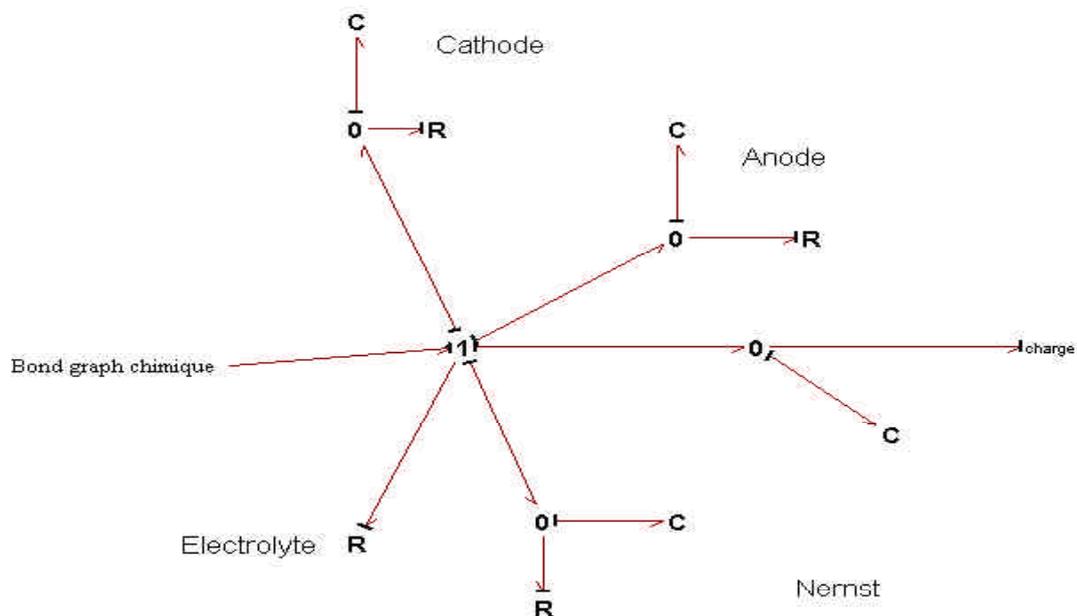


Figure B-3 : Modèle Bond Graph d'une pile SOFC

L'électrolyte est représenté par un élément résistif R. Les surtensions sont représentées par deux circuits RC parallèles, la jonction O est une jonction equi-effort. Dans cette modélisation purement électrique, on modélise la présence de l'eau par la surtension de NERNST. La force électromotrice est représentée par une source d'effort. Tous ces blocs sont mis en séries par une jonction 1 equi-flux.

B.5. CONCLUSION

Le modèle SOFC est le premier modèle que nous ayons développé au laboratoire. Une description plus complète se trouve dans [SAÏSSET-DEA].

La philosophie présidant à l'élaboration de ce premier modèle était la transcription du modèle électrique équivalent en Bond Graph. Les modèles de PEMFC et d'accumulateurs sont plus proches des phénomènes physiques et de leur localisation. Ce premier modèle nous a permis de déduire des conclusions intéressantes sur les associations séries et parallèles de cellules présentées au III.

ANNEXE C

DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE DE PILE A COMBUSTIBLE

Les principales techniques d'identification de paramètres ont été données au chapitre II. Nous allons décrire ici un exemple précis de détermination des paramètres du modèle de pile PEM.

C.1. PARAMETRES A IDENTIFIER

Les phénomènes d'activation et de diffusion sont décrits à l'anode par :

$$i_a = i = \frac{i_{ao}^o \left(e^{\left(\frac{a_a n_a F h_a}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-(1-a_a) n_a F h_a}{RT} \right)} \right)}{1 + \frac{i_{ao}^o}{i_{red_limite_a}} e^{\left(\frac{a_a n_a F h_a}{RT} \right)} + \frac{i_{ao}^o}{i_{ox_limite_a}} e^{\left(\frac{-(1-a_a) n_a F h_a}{RT} \right)}} \quad (C-1)$$

Avec :

$$i_a^o = k_a^o [H_2]_o^{équilibré^{1-a_a}} \quad (C-2)$$

$$k_a^o = n_a F D_{ox_a}^{1-a_a} D_{red_a}^{a_a} [H^+]_o^{équilibré^{2a_a}} \quad \text{et } n_a=2$$

et à la cathode par :

$$i_c = -i = \frac{i_c^o \left(e^{\left(\frac{(1-a_c) n_c F h_c}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-a_c n_c F h_c}{RT} \right)} \right)}{1 + \frac{i_c^o}{i_{red_limite_c}} e^{\left(\frac{(1-a_c) n_c F h_c}{RT} \right)} + \frac{i_c^o}{i_{ox_limite_c}} e^{\left(\frac{-a_c n_c F h_c}{RT} \right)}} \quad (C-3)$$

Avec :

$$i_c^o = k_c^o [O_2]_o^{\text{équilibre}}$$

$$k_c^o = n_c F D_{ox_c}^{1-a_c} D_{red_c}^{a_c} [H^+]_b^{\text{équilibre}^{a_c}} \text{ et } n_c=4 \quad (\text{C-4})$$

Nous faisons l'hypothèse que tous les courants de diffusion limites sont égaux bien que nous sachions que les premiers phénomènes de diffusion limitants qui apparaîtront, seront ceux à la cathode. Cette hypothèse est donc très simplificatrice vis-à-vis de la réalité.

Nous supposons ainsi :

$$I_{red_limite_a} = I_{ox_limite_a} = I_{red_limite_c} = I_{ox_limite_c} = I_{lim} \quad (\text{C-5})$$

Les paramètres à déterminer pour les électrodes du modèle de pile PEM que nous avons développé sont alors les suivants :

✓ Activation :

- Anode a_a et k_a^o
- Cathode a_c et k_c^o

✓ Diffusion: I_{lim} . Au cours de nos travaux, nous n'avons pu étudier de manière approfondie ces aspects de diffusion. Dans notre modèle, nous nous fixons donc une valeur arbitraire supérieure à $1A.cm^{-2}$.

✓ Capacités de double couche que nous supposons égales à chaque électrode :

- Anode C_{dca}
- Cathode C_{dcc}

Concernant l'électrolyte, la résistance de la membrane est donnée par :

$$R = \frac{l}{s(T, Im)A} \quad (\text{C-6})$$

$$s(T, Im) = (0.005139 Im - 0.00326) e^{\left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273+T}\right)\right)}$$

Avec :

- ✓ l épaisseur de la membrane [cm]
- ✓ A surface de la membrane [cm^2]
- ✓ λm taux d'humidification
- ✓ T température [$^{\circ}C$ ici]

Détermination des paramètres d'une pile PEM

L'épaisseur de la membrane varie au cours du temps suivant son hydratation, mais par soucis de simplification, nous la considérons comme constante ($e=0.02\text{cm}$, $A=50\text{cm}^2$ pour notre stack). Il reste donc à connaître le taux d'humidification de la membrane I_m pour connaître entièrement la résistance.

Nous supposons ici I_m constant pour des conditions de fonctionnement normale (hors noyage).

En résumé, nous devons identifier :

- a_a
- k_a^o
- a_c
- k_c^o
- I_{lim}
- $C_{dca} = C_{dcc}$
- I_m

Nous nous fixons le courant limite de diffusion I_{lim} ($>1\text{A.cm}^2$), l'épaisseur e (0.02cm) et la surface (50cm^2) de la membrane

C.2. MESURES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Elles permettent de mesurer la résistance ohmique, l'inductance série et la capacité de double couche totale C_{dc} en se plaçant loin de la diffusion (à faible densité de courant).

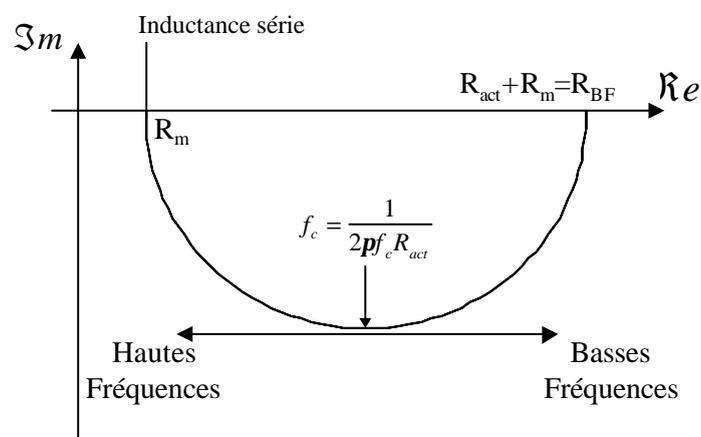


Figure C-1 : Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance (à faible densité de courant)

On mesure R_m . On en déduit I_m .

On mesure R_{BF} à laquelle on retranche R_m et on en déduit R_{act} . A partir de cette valeur de R_{act} et de la mesure de f_c , on en déduit C_{dc} :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_c R_{act}} \quad (C-7)$$

Remarque :

On obtient ici R_{act} qui comprend la contribution des deux électrodes pour l'activation. On peut montrer [VAN DER MERWE] que :

$$R_{act} = \frac{RT}{a^* F I} \quad (C-8)$$

Où α^* est un coefficient global pour l'activation.

On peut alors obtenir la valeur de α^* :

$$a^* = \frac{RT}{R_{act} F I} \quad (C-9)$$

C.3. EXPLOITATION DE LA COURBE DE POLARISATION

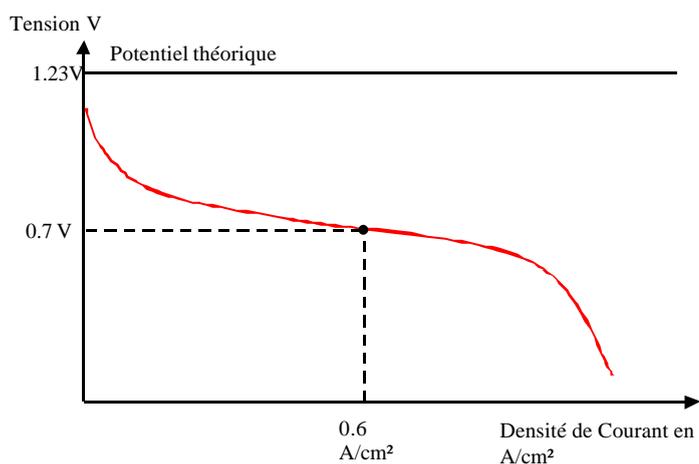


Figure C-2 : Courbe de polarisation à T et P données

L'équation de la courbe de polarisation $V(I)$ (Figure C-2) obéit à l'équation suivante (électrodes non dissociées) [VAN DER MERWE 3]

$$E = E_{th} - h_{act} - h_{diff} - h_{ohmique} \quad (C-10)$$

Détermination des paramètres d'une pile PEM

Avec :

$$E_{th} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2} \right) \quad (C-11)$$
$$h_{act} = \frac{RT}{\alpha^* F} \ln \left(\frac{I}{I_o^*} \right)$$

Où α^* et I_o^* sont des paramètres globaux pour l'activation.

$$h_{diff} = -\frac{RT}{nF\beta} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}} \right) \quad (C-12)$$

Où β est un paramètre global pour la diffusion.

$$h_{ohmique} = R_{membrane} I \quad (C-13)$$

A partir d'une procédure d'optimisation on extrait alors α^* , I_o^* , β , I_{lim} et $R_{membrane}$.

Cependant dans notre cas, nous n'avons pas pu obtenir de limite par diffusion (nous n'avons pas osé aller loin dans l'exploration en courant), nous extrayons alors simplement α^* et I_o^* .

C.4. SEPARATION DES ELECTRODES

D'après la référence [HANDBOOK] nous avons supposé la surtension d'activation à la cathode 10 fois plus importante que celle à l'anode.

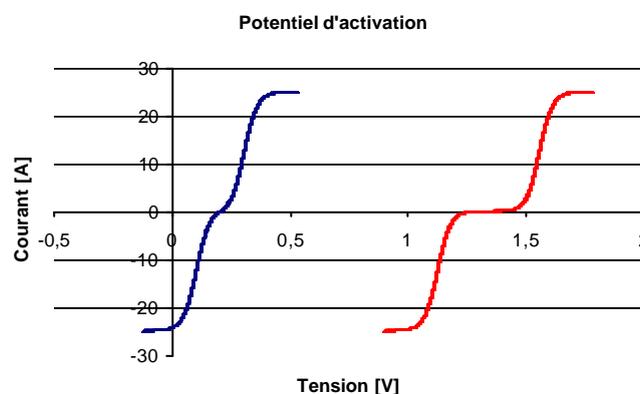


Figure C-3 : Potentiel d'activation à chaque électrode

Puis, à partir d'un programme d'optimisation, nous obtenons :

- a_a
- a_c
- $I_{o,a}$
- $I_{o,c}$

A partir du calcul de concentrations en réactif $[H_2]_o^{équilibre}$ et $[O_2]_o^{équilibre}$ à l'aide de la loi de Lord Henry (Chapitre I), on en déduit :

- k_a^o
- k_c^o

C.5. EXEMPLE DE VALEURS DETERMINEES

$C_{dc} = 200 \text{ mF}$
 $I_m = 14$ } Spectroscopie d'impédance

$\alpha^* = 0.3$
 $I_o^* = 10 \mu\text{A.cm}^2$ } Courbe de polarisation

On en déduit :

Anode :

- ✓ $\alpha_a = 0.5$
- ✓ $k_a^o = 10 \times 10^{-3}$
- ✓ $C_{dca} = 200 \text{ mF}$

Cathode :

- ✓ $\alpha_c = 0.25$
- ✓ $k_c^o = 10 \times 10^{-6}$
- ✓ $C_{dcc} = 200 \text{ mF}$

C.6. VALIDATION

La Figure C-4 montre la validation du modèle sur une caractéristique statique avec les

Détermination des paramètres d'une pile PEM

paramètres précédents. La courbe simulée est obtenue en simulant une cellule élémentaire et en réalisant une homothétie de facteur 20. Outre une bonne correspondance globale, nous observons que le modèle rend compte des phénomènes d'hystérésis dans la zone d'activation.

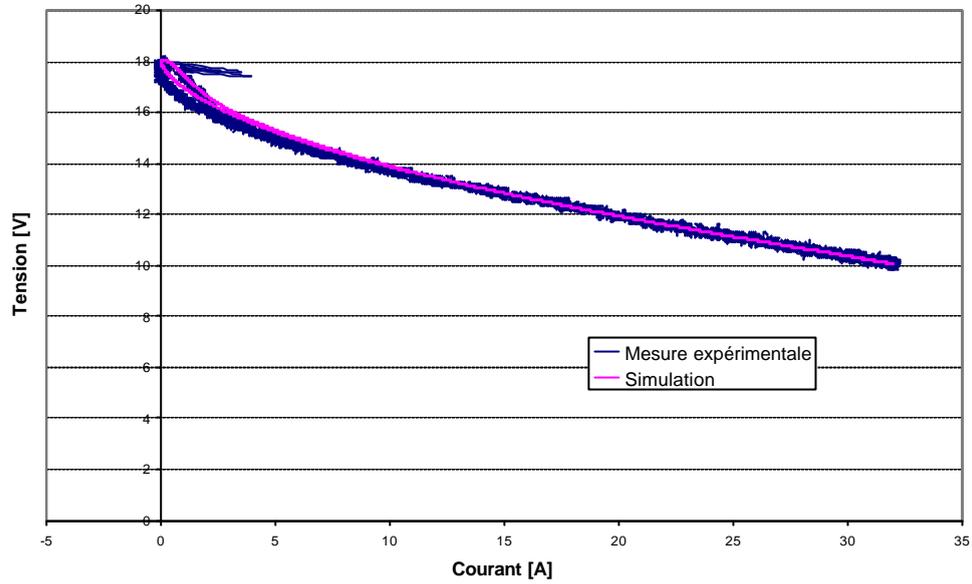


Figure C-4: Validation courbe de polarisation pour un signal courant variant de 0 à 32 A à une fréquence de 1,6 Hz pour une température de 65°C

BIBLIOGRAPHIE

- [ABOU] « **Modélisation des piles à combustible SOFC par un circuit électrique équivalent** », Wail ABOU SAUD, *DEA 2000 Génie des procédés*.
- [AMPHLETT 1] « **A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells** », J.C. AMPHLETT, R.F. MANN, B.A. PEPPLEY ; *Journal of power sources 61, 1996*.
- [ANDOULSI] « **Etude d'une classe de systèmes photovoltaïques par une approche Bond Graph Modélisation, Analyse et Commande** », R. ANDOULSI, *Thèse en productique : Automatique et Informatique Industrielle. Ecole Centrale de Lille, 2001*.
- [APPLEBY] « **Le plein d'hydrogène s'il vous plaît!** », John APPLEBY, 1999 *Pour la science N°263, septembre 99*.
- [ASTIER 1] « **L'homme et l'énergie sur la terre : Perspectives** », Stephan ASTIER, *CANAL N7 N°54, janvier 2000*.
- [ASTIER 2] « **Des machines à aimants permanents aux systèmes énergétiques autonomes. Systémique, électricité et développement durable.** », Stephan ASTIER, *HDR INP-ENSEEIH, 2003*.
- [BADIN] « **Contribution à la modélisation des transmissions hybrides thermiques électriques séries** », Francois BADIN, Roland DIETHELM, 1997, *Thèse Université de Savoie*.
- [BARRADE] « **Series connection of supercapacitors, with an active device for equalising the voltages** », P. BARRADE, S. PITTET, A. RUFER, *PCIM 2001*.
- [BELHACHEMI] « **Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance** », F. BELHACHEMI, *Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001*.
- [BENKHELIFA] « **Energie décentralisée Horizon 2020-2050 Estimation de la part potentielle de la production d'énergie décentralisée par rapport à l'ensemble de la production** », Fouzi BENKHELIFA, Michel LABROUSSE, 2000, *Commissariat Général du plan*.
- [BERGER] « **Handbook of batteries and fuel cells** », Carl BERGER, 1984.
- [BERNDT] « **Maintenance-Free batteries : Lead-acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Hydrure : A handbook of battery technology** », D. Berndt
- [BEZIAN] « **Systèmes de piles à combustible pour la cogénération : Etat de l'art** », J.J. BEZIAN, 1998, *Rapport Centre d'énergétique Ecole des Mines*.

- [BRACEWELL]** « **The use of Bond Graph reasoning for the design of interdisciplinary schemes** », R.H. BRACEWELL, J.E.E. SHARPE, *International Conference on Bond Graph Modelling and Simulation (ICBGM'95), Las Vegas, SCS Publishing, v27(1), pp116-121, 1995.*
- [BRODD]** « **Recent developments in batteries for portable consumer electronics applications** », Ralph BRODD, *The electrochemical society interface, 1999*
- [CACERES]** « **A boost DC-AC converter : analysis, design and experimentation** », R. Caceres, *IEEE Transactions on Power Electronics, Vol 14, N°1, pp. 134-141, January 1999.*
- [CANDUSSO]** « **Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique** », D. CANDUSSO, *Thèse INP-Grenoble, LEG, 2002.*
- [CAO-H]** « **Modeling and prediction for discharge lifetime of battery systems using hybrid evolutionary algorithms** », H. CAO, J. YU, L. KANG, H. YANG, X. AI, *Computers & Chemistry 25, 2001.*
- [CAO-J]** « **Computational simulation of water transport in pem fuel cells using an improved membrane model** », Jun CAO, Ned DJILALI, *Institute for integrated energy Systems, University of Victoria Canada, 2000.*
- [CERAOLO]** « **Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description** », M. CERAOLO, C. MIULLI, A. POZIO, *Journal of power sources 113, 2003.*
- [CHRISTEN]** « **Theory of Ragone plots** », T. CHRISTEN, M. W. CARLEN, *Journal of power sources 91, 2001.*
- [CHU]** « **Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell** », D.CHU, T.JIANG, *Journal of power sources 80, 1999.*
- [CONTE]** « **Hydrogen economy for a sustainable development : state of the art and technological perspectives** », M. CONTE, A. IACOBACCI, M. RONCHETTI, R. VELLONE, *Journal of power sources 100 (2001)*
- [CONWAY 1]** « **Electrochemical supercondensators – Scientific fundamentals and technological applications** », B.E. CONWAY, *Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999.*
- [CONWAY 2]** « **The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors** », B.E. CONWAY, V. BIRSS, J. WOJCIWICZ, *Journal of power sources, May 1997.*
- [DAUPHIN 1]** « **Les bond graphs et leurs applications en mécanique** », Geneviève DAUPHIN-TANGUY, *Les techniques de l'ingénieur S7222, 1999.*
- [DAUPHIN 2]** « **Les Bond Graphs** », Geneviève DAUPHIN-TANGUY, *Edition Hermès Sciences, septembre 2000.*

- [DELFOSSE] « **Détermination de l'état de charge des batteries d'un véhicule électrique** », F. Delfosse, *Travail de fin d'étude, Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, 1998.*
- [DELL] « **Energy storage - a key technology for global energy sustainability** », R.M. DELL, D.A.J. RAND, *Journal of power sources 100, 2001.*
- [DIARD] « **Cinétique électrochimique** », J.P. DIARD, B. Le GORREC, C. MONTELLA, *Hermann- Editeurs des sciences et des arts, 1996.*
- [DOUGHTY] « **Lithium battery thermal models** », D.H. DOUGHTY, P.C. BUTLER, R.G. JUNGST, E.P. ROTH, *Journal of power sources 110, Août 2002.*
- [DUBOIS] « **La pile à combustible et la voiture électrique** », Jean-Claude DUBOIS, *Actualité chimique, janvier 1999.*
- [DUFFAURE] « **La première pile à combustible installée en France** », Isabelle DUFFAURE-GALLAIS, *CSTB Magasine, 1999.*
- [ECRIN] « **L'électronique de puissance, vecteur d'optimisation pour les énergies renouvelables** », *Rapport ECRIN, 207 pages, mai 2002.*
- [FAUCHER] « **Les Bond Graphs une aide précieuse pour la modélisation des systèmes électromécaniques** », Jean FAUCHER, *2000.*
- [FAUVARQUE] « **Les Générateurs électrochimiques** », J.F. FAUVARQUE, *L'actualité chimique, Janvier-Février 92.*
- [FERRIEUX] « **Alimentation à découpage, Convertisseur à résonance** », Jean-Paul FERRIEUX, François FOREST, *3^{ème} édition, Dunod, 1999.*
- [FLUMIAN] « **Création d'un réseau alternatif local à partir d'une pile à combustible associée à un onduleur survolteur** », D. FLUMIAN, *thèse CNAM, Avril 2003.*
- [FOCH 1] « **Onduleurs de tension : éléments sur la mise en œuvre et les multiples applications d'une fonction fondamentale de l'électronique de puissance** », H. Foch, F. Forest, *Journées 3EI, 1997.*
- [FOCH 2] « **Onduleurs de tension - Structures - Principes – Applications** », H. Foch, F. Forest, T. Meynard, *Techniques de l'ingénieur, Traité de Génie Electrique, D3176, 1998.*
- [FOCH 3] « **Associations des convertisseurs statiques** », H. Foch, *Notes de cours 3^{ème} année Génie Electrique, Option TAAE INP-ENSEEIH Toulouse, 2001.*
- [FOCH 4] « **La conversion continu-continu** », Henri FOCH, ESCAUT, ARCHES, MARTY, METZ, *document de cours ENSEEIHT, Août 1988.*
- [FOUCART] « **Le développement des piles à combustible pourrait avoir un effet sur l'environnement** », Stéphane LE MONDE, *14 juillet 2003.*

- [FRIEDE 1] « **Dynamic fuel cell model and experimentation on a 500W PEMFC-Stack** », W. FRIEDE, S. DIDIERJEAN, S. RAËL, B. DAVAT, *France-Deutschland fuel cell Conférence, Forbach, octobre 2002.*
- [FRIEDE 2] « **Modèle d'une pile à combustible PEM pour l'intégration dans un circuit électrique** », W. FRIEDE, S. RAËL, B. DAVAT, *EPF2002, 9^{ème} colloque Electrotechnique de Puissance du Futur, Montpellier, novembre 2002.*
- [GERBAUX] « **Modélisation d'une pile à combustible de type Hydrogène/air et validation expérimentale** », L. GERBAUX, *Thèse INP-Grenoble, 1996.*
- [GOMADAM] « **Mathematical modelling of lithium-ion and nickel battery systems** », P.M. GOMADAM, J.W. WEIDNER, R.A. DOUGAL, R.E WHITE, *Journal of power sources 110, Août 2002.*
- [GOW] « **Development of a photovoltaic array model for use in power electronics simulation studies** », J.A GOW, C.D. MANNING, *IEE Proceedings on Electric Power Applications, vol. 146, no. 2, pp 193-200, March 1999.*
- [HALLAJ 1] « **Characterisation of commercial Li ion batteries using electrochemical-calorimetric measurements** », S. Al. HALLAJ, J. PRAKASH, J.R. SELMAN, *Journal of power sources, October 1999.*
- [HALLAJ 2] « **Thermal modelling and design considerations of lithium-ion batteries** », S. Al. HALLAJ, H. MALEKI, J.S. HONG, J.R. SELMAN, *Journal of power sources 83, October 1999.*
- [HANDBOOK] « **Handbook of chemistry and physics** », 84th edition 2003-2004, *CRC press LLC 2004*
- [HARALDSSON] « **Evaluating PEM fuel cell system models** », K. HARALDSSON, K. WIPKE, *Journal of power sources 126, 2004.*
- [HEDSTROM] « **Description and modelling of the solar-hydrogen-biogas-fuel cell system in GlashusEtt** », L.HEDSTROM, C. WALLMARK, P. ALVFORS, M.RISSANEN, B. STRIDH, J. EKMAN, *Journal of power sources 131, 14 May 2004.*
- [HIRSCHENHOFER] « **Fuel cell Handbook : Fourth edition** », J.H. HIRSCHENHOFER, D.B. STAUFFER, R.R. ENGLEMAN, M.G. KLETT, *November 1998.*
- [HISSEL] « **Fuzzy diagnosis model of fuel cell power generators for automotive applications** », D. HISSEL, S. JEMEIL, M.C. PERA, J.M. KAUFFMANN, *International Conference on Modeling and Simulation of Electrics Machines, Converters and Systems, Montreal, août 2002.*
- [HSUEN] « **Performance equations of polymer electrolyte fuel cells** », Hsiao-Kuo HSUEN, *Journal of power sources 126, 2004.*
- [HU] « **Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell : Part II, Analysis and discussion of the internal transport**

mechanisms », M.HU, X. ZHU, M. WANG, A. GU, L. YU, *Energy conversion and management, volume 45, issue 11-12, july 2004.*

- [IQBAL 1] « **Simulation of a small wind fuel cell hybrid energy system** », M.T. IQBAL, *Renewable Energy 28, 2003.*
- [IQBAL 2] « **Modeling and control of a wind fuel cell hybrid energy system** », M.T. IQBAL, *Renewable Energy 28, 2003.*
- [JENG] « **Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode** », K.T. JENG, C.W. CHEN, *Journal of power sources 112, November 2002.*
- [JOHNSON] « **Physical limits of portable power storage** », M. P. JOHNSON, 1998, *MIT Media Lab.*
- [JONG] « **Effect of current pulses on lithium intercalation batteries** », P.E. de JONG, P.H.L. NOTTEN, *Solid State Ionics 148, Juin 2002.*
- [JUNG] « **Development of ultracapacitor modules for 42-V automotive electrical systems** », D.Y. JUNG, Y.H. KIM, S.W. KIM, S.H. LEE, *Journal of power sources 114, Mars 2003.*
- [KANE] « **Small hybrid solar power system** », M.KANE, D. LARRAIN, D. FAVRAT, Y. ALLANI, *Energy 28, 2003.*
- [KANT] « **La voiture électrique** », Michel KANT, *Techniques de l'ingénieur, septembre 1995.*
- [KARNOPP 1] « **System dynamics : an unified approach** », D.KARNOPP, R.ROSENBERG, *John Wiley & Sons, 1991.*
- [KARNOPP 2] « **Bond Graph models for electrochemical energy storage : electrical, chemical and thermal effects** », D.KARNOPP, *Journal of the Franklin institute, Pergamon press, vol 327, n6,pp 983-992, 1991.*
- [KAUFFMANN] « **Plate-forme nationale d'essais de piles à combustible pour des applications transports** », J.M. KAUFFMANN, X. FRANCOIS, G. REY, *5ème Colloque C-VELEC, Grenoble, 25 et 26 Juin 2002.*
- [KHALEEL] « **Electrochemistry modeling of SOFC** », Moe A. KHALEEL, Zijing LIN, Urt RECKNAGLE, *Pacific Northwest National Laboratory Fuel Cell, 2000.*
- [KHATEEB] « **Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter** », S.A. KHATEEB, M.M. FARID, J.R. SELMAN, S. AL-HALLAJ, *Journal of power sources 128, 2004.*
- [KUHN] « **Modèle pour accumulateur Ni-mH en vue d'une application pour véhicule électrique** », E. KUHN, C. FORGEZ, G. FRIEDRICH, *EPF Montpellier, 2002.*
- [KUTKUT] « **Charge Equalization for series connected battery strings** », N. H. KUTKUT, D. M. DIVAN, D. W. NOVOTNY, *IEEE Transactions on*

- [LABAT] « **Accumulateur au lithium Li-V2O5** », J. LABAT, M.BROUSSEL, Y. J.M. BODET, *SAFT Poitiers, RGE, n°3, Mars 1990, p25-28.*
- [LARMINIE] « **Fuel Cell Systems Explained** », J. LARMINIE, A. DICKS, *John Wiley & Sons, 2000.*
- [LASSEGUES] « **Supercondensateurs** », J.C. LASSEGUES, *Techniques de l'ingénieur, traité Génie électrique, D 3344.*
- [LATGE] « **Les piles hautes températures SOFC Etat de l'art et perspectives** », Christian LATGE, Christian TOMBINI, *Clefs CEA n° 44, 2001.*
- [LEE 1] « **Modeling fuel cell stack systems** », J.H. LEE , T.R. LALK, *Journal of power sources 73, 1998.*
- [LEE 2] « **Modeling on lithium insertion of porous carbon electrodes** », S.I. LEE , Y.S. KIM, H.S. CHUN, *Electrochimica Acta 47, 2002.*
- [LEMORDANT] « **Cyclability of the LI-metal anode in secondary batteries. Electrolytes for Li-ion secondary batteries** », D. LEMORDANT, R. COUDERT, R. NAEJUS, A. TUDELA-RIBES, *Premier colloque franco-japonnais sur les batteries au lithium 1997.*
- [MANN] « **Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell** », R. F. MANN, J. C. AMPHLETT, M. A.I. HOOPER, *Journal of power sources 86, 2000.*
- [MEIER] « **Transport parameters for the modelling water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells** », F. MEIER, G. EIGENBERGER, *Electrochimical Acta, Volume 9, April 2004.*
- [MENNOLA] « **Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells** », Tuomas MENNOLA, *Thesis for the degree of licentiate of technology, Finlande, november 2000.*
- [MIERLO] « **Models of energy sources for EV and HEV : fuel cells, batteries, ultracapacitors, flywheels and engine-generators** », J.V. MIERLO, P. Van den BOSSCHE, G. MAGGETO, , *Journal of power sources 128, 2004.*
- [MIKKOLA] « **Experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks** », Mikko MIKKOLA, *Master's Thesis for the degree of Master of sciences in technology, Finlande, november 2001*
- [MOHAMED] « **Proton exchange membrane (PEM) fuel cell stack configuration using genetic algorithms** », I. MOHAMED, N. JENKINS, *Journal of power sources, Volume 131, 14 may 2004.*
- [MOSHTEV] « **State of the art of commercial Li ion batteries** », B. MOSHTEV, B. JOHNSON, *Journal of power sources 91, 2000.*

- [NELSON] « **Design modelling of lithium-ion battery performance** », P. NELSON, I. BLOOM, K. AMINE, G. HENRIKSEN, *Journal of power sources* 110, 2002.
- [NEWMAN] « **Modeling of lithium-ion batteries** », J. NEWMAN, K.E. THOMAS, H. HAFEZI, D.R. WHEELER, *Journal of power sources* 119-121, 2003.
- [NGÔ] « **Energie d'aujourd'hui et de demain** », Christian NGÔ, *Clefs CEA n°4*, 2001.
- [NGUYEN] « **Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels** », P.T. NGUYEN, T. BERNING, N. DJILALI, *Journal of power sources* 130, 3 May 2004.
- [OKADA] « **Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells** », T. OKADA, G. XIE, M. MEEG, *Electrochimica Acta.*, Vol.43, n° 14-15, pp. 2141-2155, 1998.
- [ONSAGER] « **Reciprocal relations in irreversible processes II** », L. ONSAGER, *The physical review*, 1931.
- [PATEL] « **Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators** », K. K. PATEL, J.M. PAULSEN, J. DESILVESTRO, *Journal of power sources* 122, 2003.
- [PAYNTER] « **Analysis and design of engineering systems** », H. PAYNTER, *MIT Press*, 1961.
- [PRIGOGINE] « **Thermodynamique : Des moteurs thermiques aux structures dissipatives** », Ilya PRIGOGINE, Dilip KONDEPUDI, 1999 Edition Odile Jacob.
- [PROTIN] « **Générateur photovoltaïque** », L. PROTIN, S. ASTIER, *Techniques de l'ingénieur, Traité de Génie Electrique*, D3360.
- [RAND] « **Batteries for electric vehicles** », D.A.J. RAND R. WOOD, *Research Studies Press LTD*, 1998.
- [REGENT] « **Supercondensateurs dans les véhicules électriques** », B. REGENT, *Projet de fin d'étude ENSEEIHT*, 1999.
- [ROBOAM] « **De la modélisation à la commande et à la caractérisation des Systèmes Electromécaniques à propulsion asynchrone** », Xavier ROBOAM, *HDR INP-ENSEEIHT*, 2000.
- [ROBOAM 2] « **Bond Graph models of unbalanced multi-phased systems in electrical engineering** », X. ROBOAM, IMAACA'04, part of SCS I3M conference, Genoa, Italy, October 28-30, 2004
- [ROUAULT] « **Le stockage de l'électricité : les batteries** », Héléne ROUAULT, Didier BLOCH, *Clefs CEA n°44*, 2000.
- [ROSS] « **Modelling battery charge regulation for a stand-alone photovoltaics**

system », J. N. ROSS, T. MARKVART, W. HE, *Solar Energy*, Vol. 69, n° 3, pp. 181-190, 2000.

- [RUFER] « **A supercapacitor based energy storage system for elevators with soft commutated interfaces** », A. RUFFER, P. BARRADE, *IEEE IAS Annual meeting, Chicago, Octobre 2001*.
- [SAISSET-DEA] « **Modélisation Bond-Graph de générateurs électrochimiques : Pile à combustible SOFC et Accumulateurs au plomb** », R.SAISSET, *DEA-INP-Toulouse, Juin 2001*.
- [SAISSET 1] « **Study of Thermal Imbalances in Arrangements of Solid Oxide Fuel Cells by mean of Bond Graph Modelling** », R. SAISSET, C.TURPIN, S. ASTIER, B. LAFAGE, *PESC 2002, Cairns*.
- [SAISSET 2] « **Modélisation par Bond Graph des générateurs électrochimiques. Application à la pile à combustible PEM** », R. SAISSET, J. VAN DER MERWE, C.TURPIN, S. ASTIER, T. MEYNARD, B. LAFAGE, *GEVIQ 2002, Marseille*.
- [SAISSET 3] « **Etude systémique d'un véhicule solaire au moyen de l'outil Bond Graph** », R. SAÏSSET, *JCGE'03, SAINT-NAZAIRE, 5 ET 6 JUIN 2003*.
- [SAISSET 4] « **Characterisation of Li-Ion batteries by means of Bond Graph modelling** », R. SAÏSSET, S. ASTIER, C. TURPIN, B. LAFAGE, *CESURA'03, Gdansk, June 4-6, 2003*.
- [SAISSET-SNCF] « **Gestion de l'énergie d'une traction ferroviaire couplé à une pile à combustible** », R. SAÏSSET, *TD formation continu Ingénieur SNCF, mars, 2003*
- [SARANGAPANI] « **Materials for Electrochemical Capacitors** », S. SARANGAPANI, B.V. TILAK, C.-P. CHEN, *J. Electrochem Soc., Vol. 143, n° 11, November 1996*.
- [SATO] « **Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles** », Noboru SATO, *Journal of power sources 99, 2001*.
- [SCHOTT] « **Modélisation et simulation de la source d'énergie à pile à combustibles du véhicule Hydro-Gen** », Pascal SCHOTT, J.P. POIROT, P. BAURENS, *Article CBG, 2000*.
- [SILVEIRA] « **Study of a fuel cell cogeneration system : Energetic economic analysis** », José Luz SILVEIRA, *Sao Paulo State University- UNESP*
- [SIFFLET] « **Contrôle de la tension d'un bus continu dans une architecture de véhicule électrique solaire** », Laurent SIFFLET, *DEA Génie électrique 1999*
- [STEVENS] « **Piles à combustible** », Philippe STEVENS, Frédéric NOVEL-CATTINA, HAMMOU, C. LAMY , M. CASSIR, *Techniques de l'ingénieur, 1998*.

- [THISDALE] « **La fée électricité mise en boîte** », Pierre THISDALE, *Revu: Système Solaire*, N°118, 1998.
- [TOURNOUX] « **Matériaux pour le stockage et la transformation électrochimique de l'énergie.** », Tournoux Michel, *Rapport CNRS*
- [TURPIN] « **Design and Simulation of a Fuel Cell Hybrid Electricity Generating Unit** », C. TURPIN, R. SAÏSSET, D. FLUMIAN, S. ASTIER, *CESURA'03, Gdansk, June 4-6, 2003.*
- [VAN DER MERWE 1] « **The installation, modelling and utilisation of a 200 W PEM fuel cell source for converter based applications** », J. VAN DER MERWE, C. TURPIN, T. MEYNARD, B. LAFAGE, *PESC 2002, Cairns.*
- [VAN DER MERWE 2] « **Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell : Installation, Testing and Modelling** ». J. VAN DER MERWE, *DRU, INP Toulouse, June 2002.*
- [VAN DER MERWE 3] « **Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible PEM en vue de la connexion d'un convertisseur statique** », C. TURPIN, J. VAN DER MERWE, T. MEYNARD, S. ASTIER, *EPF'2002, Electronique de puissance du futur, Novembre 2002.*
- [VERBRUGGE] « **Mathematical modelling of high-power-density insertion electrodes for lithium ion batteries** », M.W. VERBRUGGE, D.R. BAKER, B.J. KOCH, *Journal of power sources 110, Août 1999.*
- [VIGUIER] « **Contribution à l'introduction de supercondensateurs dans un groupe électrogène à pile à combustible** », Christophe VIGUIER, *DEA Génie Electrique INP-ENSEEIH Toulouse, février-juin 2002.*
- [WILSON] « **Les voitures solaires, après Sunraycer** », Howard WILSON, Paul MACCREADY, Chester KYLE, *Pour la Science, n° 139, Mai 1989.*
- [WISCONSIN] « **Fuel cells for distributed generation** », 2000, *Energy center of WISCONSIN.*
- [ZABALEGUI] « **Modélisation d'un générateur photovoltaïque embarqué non plan** », Fermin ZABALEGUI, *Projet de fin d'étude ENSEEIHT, 2001.*
- [AEROVIRONNEMENT] <http://www.aerovironment.com/>
- [AIR-LIQUIDE] http://www.airliquide.com/fr_index.asp
- [BENVIENS] <Http://www.benviens.com>
- [CEA] <http://www.cea.fr/>
- [ECE] <Http://www.ece.arizona.edu/~cellier/bgd>
- [EERE] <Http://www.eere.energy.gov/distributedpower/pdfs/review2q0>
- [ELNA] <Http://www.elna-america.com/DLC-battery>

[EMSE]	Http://www.emse.fr/environnement
[ENERGYSTORAGE]	http://www.energystorage.org/
[FUELCELLENERGY]	Http://www.fuelcellenergy.com
[FUELCELLS2000]	Http://www.fuelcells2000.com
[IRIS]	Http://iris1.ardep.fr/~brix/BG/
[LEGOFF]	http://pl.legoff.free.fr/
[MESS]	Http://www.mess.co.kr/prod/ba2
[NASA]	http://www.fsec.ucf.edu/hydrogen/nasa.htm
[PILE]	http://www.annso.freesurf.fr/
[PILE-METHANOL]	http://www.pile-au-methanol.com/
[SAFT]	Http://www.saft.fr
[SANYO]	Http://www.sanyofrance.com/ind-nili1